

ВОЛЬФГАНГ ОСТВАЛЬД,  
ПРОФЕССОР ЛЕЙПЦИГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

# МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН

ВВЕДЕНИЕ В СОВРЕМЕННУЮ КОЛЛОИДНУЮ ХИМИЮ  
С ОБЗОРОМ ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЙ

С 6-ГО НЕМЕЦКОГО ИЗДАНИЯ  
ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФ. В. В. ШАРВИНА  
ПЕРЕВЕЛ Н. Н. МАЛЮТИН

ИЗДАНИЕ Т-ВА „МИР“  
Москва, Арбат, Никольский пер., д. 10, кв. 11

Главлит № 6547. Москва.

Тираж 3100.

---

„Мосполиграф“ 11-я типография „Пролетарское Слово“, Южный п., д. 4.

## О Т Р Е Д А К Т О Р А .

Вот книга, подлинно не нуждающаяся ни в какой рекомендации. Она посвящена области, одинаково привлекательной для всех, интересующихся химической наукой и техникой. Она принадлежит глубокому знатоку предмета, редактору двух специальных журналов и автору одного из лучших трактатов по коллоидной химии. Она выдержала, наконец, шесть изданий за шесть лет. Ясно, что книга эта вполне может претендовать на внимание русского читателя, и перевод ее является достаточно мотивированным.

Большая часть текста переведена препод. Высш. Техническ. училища Н. Н. Малютиным. Перевод первой главы и авторских предисловий принадлежит редактору.

**В. Шарвин.**

Январь 1923 г.  
Москва.

Д-ру Мартину Фишеру

профессору физиологии  
университета в Цинцинати  
в знак искренней дружбы



## ПРЕДИСЛОВИЕ.

Предлагаемая книжечка представляет литературный результат поездки автора в Соединенные Штаты и Канаду, предпринятой зимою 1913—14 года по приглашению нескольких американских университетов для прочтения там лекций. Сначала имелись в виду только 5 университетов, однако, против всяких ожиданий, к науке, которую пытался пропагандировать автор, проявился столь большой интерес, что цифра 5 превратилась в 16; в течение 74-х дней пришлось прочесть 54 лекции, наконец, необходимо было отказываться от новых приглашений по недостатку времени и сил. Желая хоть чем-нибудь отблагодарить за эти любезные и почетные приглашения и послать таким путем привет своим заокеанским научным друзьям, автор позволяет себе привести здесь названия университетов и других учреждений, где ему пришлось говорить о коллоидной химии. Вот они: Цинцинати Огио (университет, медицинское общество, американское химическое общество); Иллинойский университет (Урбана); Нью-Йорк (Колумбийский университет, Колумбийская медицинская школа, Нью-Йоркский городской колледж); Балтимора (Университет и медицинская школа имени Джона Гопкинса); Чикагский университет; Американское химическое общество в Индиане; Огийский университет (Колумб); университет имени Мак-Гилля (Монреаль, Канада); Питтсбург (Университет, Меллоннанский промышленно-исследовательский институт); Небраскский университет (Линкольнский университет, Денверское медицинское общество); Канзасский университет (Лоренс); Вашингтон (Национальная академия наук, Американское химическое общество). Автор очень извиняется, если он, может быть, пропустил какое-либо из учреждений, принимавших участие в устройстве этих лекций, ибо при действительно американском темпе поездки очень трудно все сохранить в памяти. Приношу здесь также мою благодарность Массачу-

зеттскому Технологическому институту (Бостон), Калифорнийскому университету, Сиракузскому университету и всем другим учреждениям, приглашениями которых я уже не мог воспользоваться.

Едва-ли надо особо подчеркивать, что подобное путешествие по меньшей мере столь-же поучительно для лектора, сколько и для его слушателей. Необыкновенно полезна эта необходимость иметь свой материал постоянно наготове и, глядя по характеру и особым желаниям слушателей, излагать его в том или другом освещении, в тех или других границах.

Огромная разница, конечно, говорить-ли в полупопулярной форме перед аудиторией в 1200—1300 „первокурсников“ в помещении, назначенном собственно для религиозных собраний, или стараться не ударить себя лицом в грязь перед избранной публикой из Американской Национальной академии и Американского Химического общества в изысканно обставленных палатах Вашингтонского Космос-клуба. Та же коллоидная химия принимает, конечно, совершенно иной облик, когда приходится говорить о ней в течение недели перед заинтересованными техниками, как это было, напр., в Питтсбурге, или когда в течение двух часов необходимо выяснить связь коллоидной химии с биологией и медициной, как это надо было сделать в Балтиморе, в Медицинской школе имени Джона Голкинса.

При этой необходимости менять расположение своего материала, освещая его с разных сторон, постоянно пересматривая и проверяя, для лектора является еще новое благоприятное обстоятельство. Наблюдая своих слушателей, он получает возможность экспериментально установить, какая форма изложения и какой подбор фактов и мыслей являются наиболее целесообразными и понятными, сильнее заинтересовывающими. Он очень скоро подмечает, какой ход мыслей кажется его слушателям неясным или слишком длинным и какой, наоборот, наиболее их захватывает. При следующей обычно за лекцией беседе очень легко оценить, насколько удалось лектору оттенить свои главные пункты, и что, с другой стороны, кажется его слушателям наиболее важным или новым. Все это осуществимо, конечно, лишь при возможности частого повторения подобных психологических экспериментов. Какое значение имеет контакт все с новыми и новыми слушателями, видно уже

из того, что приходилось существенно изменять не только выбор материала, но и общий тип лекций. Таким образом к той форме изложения, которая принята и в этой книге, автор пришел экспериментальным путем.

Высказанные соображения, а также и желания многих американских друзей побудили автора выбрать пять лекций, которые он читал чаще других, продиктовать их и опубликовать в этой книге. Автор думает, что здесь нет большого высокомерия. Лекции читались по английски, и английское издание уже готовится; однако автор надеялся дать этой книжкой нечто полезное и немецким читателям. У нас уже есть несколько строго научных руководств по коллоидной химии и несколько более или менее удачных популярных или полупопулярных введений. Но, насколько известно автору, кажется, еще никто не пробовал осветить значение современной коллоидной химии, как самостоятельной науки с особым указанием на ее многочисленные научные и технические приложения. Опыт связной картины современной чистой и прикладной коллоидной химии, осуществленный по возможности в общедоступной форме, кажется автору новым. Книга назначена, таким образом, в первую очередь для тех читателей, которые еще ничего не слышали о коллоидной химии, или во всяком случае мало о ней знают. Именно такие слушатели составляли, главным образом, и ту многотысячную аудиторию, с которой автор имел дело. Частое общение с ними повлияло и на форму изложения в смысле, как кажется автору, ее улучшения. А у автора были, кроме того, и другие поводы писать в особенности для лиц, пока еще далеких от коллоидной химии. Автор находит, что в настоящее время наблюдается поразительное несоответствие между значением, важностью, широтой технического и научного применения коллоидной химии и осведомленностью о ней большой публики.

В настоящее время каждый, получивший некоторое естественно-научное образование, знает кое что о радиохимии; однако мало кому известно, что одновременно с этой чудесной наукой развивалась еще другая, результаты которой не менее поразительны, применимость же к различным областям науки, и в особенности техники и промышленности, несомненно, больше, чем у радиохимии. Автор без смущения указывает поэтому, что целью этой книжки является также и *пропаганда коллоидной химии*.

В то-же время автор позволяет себе думать, что этой книжечкой он может оказать маленькую услугу и кому-либо из своих коллег по специальности. У коллоидхимиков, к счастью, все чаще и чаще, является охота знакомить широкую публику с главными результатами своей науки. Может быть в этих случаях предлагаемая книжка окажет некоторую помощь, в особенности благодаря примечаниям, где подробно описаны некоторые лекционные опыты, которые хорошо испробованы и потому „всегда выходят“. Автор включил также в эту книгу несколько еще нигде не опубликованных мыслей и опытных данных, которые легко будет заметить специалисту. Он не пропускал также случая и в примечаниях делать указания, являющиеся почти автоматическим результатом длительной работы в пределах всей области.

Может быть, для специалиста, в особенности занимающегося преподаванием, представляет некоторый интерес и самый подбор мыслей и фактов, казавшихся автору особенно характерными для современной коллоидной химии. — Из огромной коллоидно-химической литературы указаны, главным образом, такие статьи и книги, в которых желающий глубже проникнуть читатель найдет связное изложение предмета и многочисленные ссылки на литературу вопроса.

Пусть-же предлагаемая книжечка послужит проводником в новый мир замечательных явлений и своеобразных мыслей, — мир так давно уже существующий и так недавно сделавшийся действительно предметом познания.

**Во. Оствальд.**

Гросботен, Вальтгауз.

---

## **Добавление к предисловию.**

Как видно из вышепоставленной даты, эта книга была уже готова 8 месяцев тому назад. Однако, вспыхнувшая в начале августа великая война призвала в ряды войск как издателя, так и автора, в результате чего оба они согласились отложить приготовленное издание. Причины, побуждающие теперь не затягивать этого еще долее, до конца войны, напр., таковы:

Для всякой научной книги имеется некоторый временный фактор, невнимание к которому может иногда очень ослабить достоинство книги. В то же время автор знает, что, не взирая на войну и власть меча и огня, наука не умерла; прогресс ее, может быть, замедлен, но не остановлен. С другой стороны, в этой книге идет речь о новой «современной» науке. Может быть и теперь, после 8-ми месяцев войны, некоторые мысли в ней стали уже не вполне «современными» и могут быть улучшены и расширены.

Кроме того, у автора были и другие основания, побудившие его заняться окончанием этой мирной работы еще с оружием в руках.

После восьмимесячного непрерывного занятия военным ремеслом у многих из нас накопилось известное количество духовной энергии, которая стремится выявлять себя в деятельности другого противоположного направления. Получилось это благодаря поразительной биологической способности к приспособлению, имеющей в себе интересные аналогии и в области коллоидной химии. Впечатления фронта не реагируют уже на наши нервы настолько сильно, чтобы они занимали нас день и ночь. В наши, конечно, скупо отмеренные часы досуга мы ищем уже иного направления мыслей, чем то, которое дает нам ежедневная работа. Само собой понятно, что мы не забываем при этом нашего важнейшего, нашего священнейшего долга, напротив, этими другими занятиями мы освежаем и подкрепляем

себя для главного дела. Для многих из нас это кратчайший путь к восстановлению душевного равновесия, являющегося наиболее выгодным душевным состоянием и для главной нашей задачи. Необходимо также напомнить при случае, что война, несмотря ни на что, только преходящее и болезненное явление в организме человечества, только средство, ведущее к известной цели. С другой стороны, существуют ценности непоколебимой устойчивости и прочности, как наука и искусства, которые не только не могут быть уничтожены никакой войной, но представляют тот мост, на котором враждующие народы всего скорее могут встретиться и снова начать понимать друг друга. Ну, разве мог бы, напр., автор перестать ценить и распространять работы Гарди, Бейлиса, Перрена, фон-Веймарна и т. д. только потому, что эти исследователи принадлежат к враждебно настроенным по отношению к его национальности народам?

Таким образом, если эта возникшая на двух континентах книга появляется из окопов под гром пушек, то со стороны автора в этом нет никакой рисовки. Никто больше автора не убежден в правоте дела своего отечества и в его силе победоносно провести это дело до конца, но, с другой стороны, он не менее уверен в том, что никакая война никогда не сможет разрушить научного общения народов и что именно это общение когда-нибудь окончательно освободит человечество от переживаний, подобных теперешним. Для работы в этом направлении, хотя бы и в очень скромных размерах, никакая обстановка не может считаться неподходящей и никакое жизненное положение слишком исключительным.

За разнообразную помощь при издании этой книги автор приносит благодарность своей жене Пие, племяннице Ингеборг Фельдман и, в особенности, брату Вальтеру.

Шампань, Март 1915.

На позициях.

---

## Предисловие к третьему изданию.

Первое издание этой книги вышло в сентябре 1915 г., второе—в начале 1917 года, в конце третьего года войны явилась потребность уже в третьем издании. Автор может отнести этот успех лишь в самой малой степени к себе лично. В самом деле, если какая нибудь научная немецкая книга встречает такой прием в период, когда наукой занимается вообще ничтожно малая часть человечества, а немецкие книги за границей добровольно или против воли почти не читаются, то ясно, что мы имеем здесь дело с интересом к самому предмету, которого касается книга. Коллоидная химия испытала действительно пробу огнем. Для нас, коллоидохимиков, было настоящей радостью видеть, как в эти трудные времена, несмотря на все неблагоприятные условия, к нашей науке обращались за помощью все более и более широкие круги. Стремление становиться, при исследовании различных вопросов, на коллоидно-химическую точку зрения отнюдь не является, таким образом, какой-то преходящей научной модой, а оно в действительности оказалось весьма плодотворным. В особенности утешительно, что перед нами еще много интересной, приятной и полезной работы. Область чистой и прикладной коллоидной химии представляется неисчерпаемой, и наше поколение, конечно, не доживет до того момента, когда коллоидная химия, перестав давать новое и неожиданное, станет скучной.

Предлагаемое издание тщательно просмотрено, в многом улучшено и дополнено новыми, казавшимися нам достаточно важными данными. Автор просит не ставить ему в упрек недостаточную полноту: умолчание о какой-либо работе отнюдь не указывает на не внимание к ней. При дополнениях постоянно приходилось иметь в виду два почти не подлежащие изменению обстоятельства, это — объем книги и ее характер,

как «введения». Понятно, что при этих условиях получается много простора для субъективного выбора материала.

«Настоящая жизнь мысли продолжается только до тех пор, пока она не достигла границы слова; здесь она *окамене-  
вает*» (Парадоксы § 275). Никогда эта цитата из Шопенгауэра не приходила так часто на память автору, как при подготовке настоящего издания. В области коллоидной химии больше хотелось бы думать и экспериментировать, чем описывать. Коллоидно-химические мысли гораздо глубже и опыты гораздо красивее, чем коллоидно-химические писания.

«Мысли, перенесенные на бумагу, действительно, только следы путника на песке; по ним можно видеть дорогу, которой он шел, но кто хочет знать, что он видел на этом пути, должен пользоваться его глазами (и ногами)» (Ibid. § 291).

Только в этом смысле предлагаемая книжка может служить путеводителем.

Во. Оствальд.

Мюнхен.

Октябрь 1918 г.

## Предисловие к пятому и шестому изданию.

Предшествующие четыре издания расходились с постоянно возрастающей скоростью, последнее распродано в какие-нибудь полгода. Точно так же и вышедшее в 1917 году американское издание появилось уже в 1919 г. второй раз. Этот необыкновенно дружественный прием чрезвычайно затрагивает чувство ответственности у автора. То, что проникает к стольким читателям, должно быть многократно продумано и проверено. Если эта книга представляет не только, как думалось вначале, лишь преходящую моментальную фотографию современной коллоидной химии, а может служить, по приговору интересующейся наукой публики, более или менее долго действительным «введением», то это обязывает, конечно, к постоянной дальнейшей переработке. Новое издание поэтому не только тщательно просмотрено, но и во многих местах улучшено,



дополнено и расширено. О необходимости самоограничения в последнем смысле автором достаточно уже было сказано в предисловии к 3-ьему изданию, тем не менее об'ем книги всетаки возрос примерно на 2 листа. Значительное увеличение числа опытов казалось по тому излишним, что автор опубликовал тем временем довольно богатый выбор таких демонстраций в своем «кратком практическом руководстве по коллоидной химии».

Еще раз указываем, что эта книжка не может заменить наблюдения коллоидно-химических явлений «своими глазами», а стремится лишь возбудить охоту к этому.

**Во. Оствальд.**

Штокк на Химзее.  
Август 1920 г.

---

## I.

### **Основные явления коллоидного состояния. Коллоиды, как дисперсные системы. Методы получения коллоидных растворов**

Я буду иметь честь беседовать с Вами о новой области физики и химии, о так называемой коллоидной химии. Я очень хорошо знаю, что никогда не следует начинать лекцию с извинения. Однако, в данном случае несколько предварительных замечаний прежде, чем я обращусь к моей теме, представляются мне не лишними.

Все вы знаете, что коллоидная химия сравнительно молодая наука. Правда, официальное основание учению о коллоидах положено англичанином Томасом Грэмом (Thomas Graham) уже 50 лет тому назад. Правда, и раньше существовали работы на коллоидно-химические темы, стоит указать, напр., на работы немца В. И. Рихтера или итальянца Ф. Сельми, появившиеся частью в начале 19-го века, т.-е. во всяком случае раньше исследований Грэма. Однако, с другой стороны, не может быть никаких сомнений, что именно за последние 15 лет открыто и изучено так много коллоидно-химических явлений, столько установлено соотношений между ними, правил и закономерностей, что мы с полным правом можем говорить о систематически разрабатываемой науке о коллоидах.

Несмотря на всю молодость коллоидной химии, круг явлений и идей, которые она охватывает, поразительно велик. Постоянно приходится слышать жалобы, что уже в настоящее время, подумайте, уже теперь, коллоидная химия представляет почти необозримую область знания. Особенно трудно ориентироваться в этой запутанной области всевозможных коллоидно-химических явлений и мыслей начинающему (а таких лиц, конечно, весьма много). Тем более, что это быстрое развитие отнюдь не затихает, напротив, в настоящее время в области

коллоидной химии так же все кипит и бродит, как и десять лет тому назад. Попытку организовать и упорядочить эту огромную духовную производительность путем издания двух специальных журналов и доброй дюжины учебников можно рассматривать только, как первое приближение к настоящему господству в этой области. Может быть, никто не сознает этого так ясно, как составитель и основатель подобных учебников и журналов.

И вот здесь я как раз подхожу к тому, о чем вкратце хотел упомянуть перед началом лекций. Дать хотя сколько-нибудь полную картину современного состояния коллоидной химии в столь краткой серии лекций, которая имеется в моем распоряжении, совершенно невозможно. Коллоидную химию можно читать два семестра и все-таки не исчерпать достаточно богатства всего материала. Несомненно также, что легче говорить о коллоидной химии много, чем мало. Таким образом, я могу дать Вам только набросок, или, если хотите, моментальную фотографию того, что называется современной коллоидной химией. Я могу также останавливаться только на фундаментальных явлениях и понятиях коллоидной химии, так что присутствующие среди Вас специалисты, надеющиеся получить коллоидно-химические разъяснения по отдельным специальным вопросам, будут разочарованы, во всяком случае, на самых лекциях. Однако, мне говорили, что Ваше желание—узнать именно нечто об общих соотношениях и основных явлениях и понятиях коллоидной химии. Если это так, то положение мое еще не так плохо.

Первый вопрос, который ставит себе всякий приступающий к изучению коллоидной химии, это, конечно, вопрос о том, что такое коллоиды. В связи с этим находятся и другие вопросы: «какие важнейшие признаки коллоидов» или «как проще и скорее узнать коллоиды». Позвольте мне употребить первую лекцию на то, чтобы ответить Вам возможно ясно и точно на эти основные вопросы. Может быть, некоторым из Вас покажется слишком подробным посвящать целую лекцию таким элементарным вопросам. Конечно, я мог бы быть более кратким и, приведя Вам одно или два определения понятия о коллоиде, мог бы затем чисто-дедуктивно анализировать и разъяснять эти понятия. Но, признаюсь, мне лично такой дедуктивный метод кажется несколько скучным, и, я надеюсь, Вы мне позволите

вывести те же понятия более индуктивным и экспериментальным путем. В то же время ответить на эти вопросы совсем не так элементарно просто, как это, может быть, сначала кажется. Понятие о коллоиде значительно менялось со временем и теперь имеет, напр., совсем иное содержание, чем во времена Грэма. Точно так же и в старых книгах Вы найдете самые разнообразные определения коллоида. Нашей задачей будет получить определенный объективный конечный результат из всех этих разнообразных определений. Насколько важно найти это четкое и краткое определение коллоида, видно уже из того, что часто пространственные рассуждения на коллоидно-химические темы не могут притти ни к какому результату только потому, что каждый из спорящих имеет собственное представление о том, что такое «собственно» есть коллоид.

Очень кратко хотел бы я здесь коснуться вопроса о том, можно ли на основании общих химических или физических свойств данного образования судить о том, имеем ли мы под руками коллоид или нет. Слово «коллоид» происходит от «colla», клей. Можно, напр., думать, что все вещества сложного химического состава коллоиды. До известной степени это даже справедливо, но отнюдь не истерпывающе. Во всяком случае никак нельзя обернуть этого положения. Вот здесь выставлен целый ряд коллоидных растворов <sup>1)</sup>, и среди них очень многие совсем не имеют сложного химического состава. Вот, напр., несколько коллоидных сернистых металлов, вот целый ряд элементов, металлов и металлоидов, как коллоидные золото, серебро, сера, уголь и пр.

Особый интерес представляют, может быть, препараты коллоидной поваренной соли, как эта молочного вида жидкость или как этот студень с замечательно красивыми цветными эффектами <sup>2)</sup>. Поваренной соли, конечно, никто не припишет сложного химического состава, и, однако, Вы имеете ее здесь в виде коллоида. Упомяну также, что получена и коллоидная вода или, вернее, коллоидный лед при охлаждении водного толуола или вливанием воды в жидкий воздух <sup>3)</sup>. Таким образом между коллоидным состоянием и химическим составом нет никакого определенного соотношения. Здесь, следовательно, дело обстоит совсем иначе, чем, напр., в радиохимии, где, как известно, явление радиоактивности наблюдается исключительно у элементов с большим атомным весом.

Совершенно невозможно также в коллоидной химии составить аналогично тому, как это сделано в радиохимии, таблицу, которая содержала бы достаточно полный список всех известных коллоидов, так что по ней при нужде можно было бы справиться, коллоидно ли данное вещество или нет. Составление таких таблиц несколько лет тому назад было уже испробовано, но одобрения специалистов не получило. Почему же, однако, это невозможно? Прежде всего потому, что слишком много известно теперь коллоидов, чтобы можно было составить им специальную опись. В то время как ранее получение какого либо нового коллоида представляло интересный экспериментальный результат, теперь мы обладаем методами, с помощью которых можно практически теми-же приемами перевести в коллоиды целые классы веществ. Несомненно также, что часто мы работали и работаем с коллоидами, совсем и не подозревая этого, как, напр., при многих красках и других сложных органических веществах. В зависимости от растворителя, а также и от концентрации одно и то же вещество может являться то «коллоидом», то «не коллоидом». Таннин, напр., коллоид в воде, но не в спирте, простая кристаллическая органическая соль, как иодистый тетра-амил-аммоний, коллоидна в бензоле, но не в ацетоне, хотя из обоих растворителей может быть получена в кристаллическом виде (П. Вальден). Точно так же некоторая изученная шведским исследователем Зандквистом (H. Sandqvist) сульфокислота в слабом водном растворе является нормальным электролитом, при большой же концентрации не только коллоидна, но и образует жидкие кристаллы <sup>3a</sup>). Одни химические свойства не могут, таким образом, определять коллоидную природу вещества. Мы будем иметь еще случай в этой же лекции подробнее говорить о том, почему невозможно составить специальную перепись коллоидов, нечто в роде коллоидно-химического «Бейльштейна», который бы чисто внешним образом позволял нам разрешать в каждом данном случае задачу: коллоид перед нами или нет.

Для разрешения этого фундаментального вопроса мы могли бы испробовать и некоторые другие более или менее теоретические приемы, однако, с тем же неполным или отрицательным успехом. Вообще говоря, мы не можем на основании общих химико-физических свойств решить, теоретически или а priori, коллоидно ли данное вещество или нет. Мы должны

обратиться к экспериментальным признакам коллоидного образования, и, чтобы решить, коллоид ли перед нами или нет, надо поставить несколько простых качественных опытов; другими словами, произвести быстрый качественный коллоидно-химический анализ. При очерке хода подобного анализа, отвечая, следовательно, на вопрос: «как узнать коллоид», мы получим одновременно чисто-индуктивным и экспериментальным путем и ответы на два других вопроса: «каковы важнейшие признаки коллоидов» и «что такое коллоиды вообще».

Довольно счастливым обстоятельством является то, что при ходе этого анализа мы можем поставить серию опытов, представляющих в известном смысле краткий обзор исторического развития экспериментальной коллоидной химии. Понятие о коллоиде обосновалось исторически на опытах *диффузии*. Явление диффузии, конечно, всем Вам известно. Наполните, напр., нижнюю часть пробирки каким-либо окрашенным раствором и налейте осторожно сверху слой чистой воды, так, чтобы граница выступала довольно резко. Вы знаете, что и при отсутствии всяких сотрясений или течений соль постепенно в течение нескольких дней перейдет в воду, и в результате установится повсеместно одинаковая концентрация.

Один из первых поставил такие опыты в широких размерах Томас Грэм. Особенно важно, что он, количественно исследуя диффузионную способность очень многих и весьма разнообразных веществ, нашел у них чрезвычайно различную способность к диффузии. В то время как одни растворенные вещества, как, напр., соли, кислоты и основания, показывают весьма заметную, легко измеримую скорость диффузии; другие, как, напр., клей, белковые вещества, кремневая кислота, гидрат окиси алюминия не обнаруживают этой способности вовсе. Вот эти-то не диффундирующие или плохо диффундирующие растворы Грэм и назвал коллоидными растворами. Столь простой результат опытов Грэма явился затем отправным пунктом при основании науки о коллоидах.

Легко видеть, что производить количественные опыты с диффузией раствора, покрытого слоем чистого растворителя, довольно трудно, так как возможные сотрясения и токи, вызываемые разницей в температуре, значительно влияют на точность результатов. В особенности, неудобны такого характера опыты для демонстрации перед большой публикой. Возможно,

однако, сделать их более устойчивыми, что было известно уже и Грэму. Дело в том, что скорость диффузии в слабых студнях,—но только в слабых—почти та-же, как и при так называемой свободной диффузии. Я выставил здесь ряд пробирок; нижние половины их заполнены 3%-ым раствором желатины, на который налиты затем различные цветные растворы. Вы видите, что синий медный купорос или желтая пикриновая кислота глубоко проникли в студень в то время, как коллоидные золото, серебро, гидрат окиси железа или красная конго почти совсем туда не вошли. Таким образом здесь демонстрирована в весьма яркой форме та разница в способности к диффузии, которую подметил впервые Грэм. Замечу, что указанное применение студней оказывает часто большие услуги при коллоидно-химическом анализе для обнаружения коллоидности или неколлоидности данного раствора.

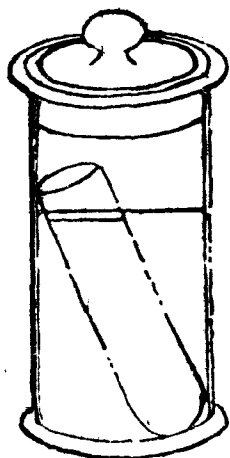


Рис. 1. Диализатор для коллоидного анализа.

Однако существует еще другой, пожалуй, более удобный и более точный прием для отличия диффундирующих растворов от недиффундирующих. Стремясь, вероятно, избежать вышеуказанных трудностей, Грэм напал при своем систематическом изучении различных растворов на следующее приспособление.

Представьте себе, что между раствором и растворителем вдвинута некоторая перепонка, смоченная или пропитанная растворителем. Возьмите, напр., мешечек или колпачек из пергаментной бумаги, налейте в него исследуемый раствор и поставьте затем в стакан с чистым растворителем (рис. 1). Тогда диффузия будет происходить через пергаментную стенку, которая однако предохранит раствор от столь легкого при свободной диффузии смешивания с растворителем. Такие стабилизированные при помощи перепонки (мембраны) опыты диффузии ставил и Грэм и дал даже этому методу особое название, наименовав диффузию веществ через мембраны «диализом». Грэм нашел, что свободно диффундирующие вещества проходят и через мембраны, тогда как растворы, не способные к диффузии, не проникают и через диализатор. Для

отличия этих двух категорий растворов можно, следовательно, пользоваться более удобным приемом диализа, что и понятно так как пергаментная стенка—только тонкий студнеобразный слой.

Упомяну еще, что для диализа можно пользоваться, кроме пергамента, конечно, и другими мембранами, как напр.: свиным или рыбьим пузырем, колбасной кожурой, или коллодийной пленкой. Можно применять также и другие приспособления, как напр.: колокола или бездонные цилиндры, затянутые снизу вышеупомянутыми перепонками. Я захватил с собой несколько таких диализаторов, при чем два из них составлены по Грэму. Перепонки можно готовить и самому, напр., из коллодиума, в особенности просто пропитать коллодийным раствором фильтровальную бумагу и испарить затем растворитель <sup>4</sup>).

Итак, господа, мы знаем уже два экспериментальных признака коллоидных растворов. Вы, может быть, скажете: да ведь это очень просто, коллоидные растворы—такие растворы, которые не диффундируют и не диализируют. Это было бы уже экспериментальное определение коллоидного раствора. Действительно, мы имеем здесь два важнейшие признака коллоидных растворов. При ближайшем знакомстве с делом, однако, оказывается, что признаки эти, хотя и важны, но для исчерпывающей характеристики недостаточны, и, кроме того, при вышеприведенном определении мы сделали некоторые теоретические предположения, которые еще требуют доказательств. Позвольте мне коснуться сначала последнего пункта.

Мы все время говорили о растворах и воспользовались этим понятием и для определения коллоидной системы. Но что такое раствор? Не касаясь особых представлений о химическом взаимодействии между растворенным веществом и растворителем, под именем раствора мы разумеем *молекулярную раздробленность* одного вещества в другом. Распространяется ли это определение и на коллоидные растворы? Имеем ли мы в них также свободно плавающие молекулы? Многие прежние авторы, в том числе и сам Грэм, действительно думали, что и в коллоидных растворах имеется налицо молекулярное раздробление. Конечно, между молекулами коллоида и не коллоида должно быть какое-нибудь различие, которое бы обу-



словливало большую разницу в способности к диффузии и диализу, наблюдаемую между тем и другим. Всего проще, но зато и всего неопределеннее, можно было бы объяснить эту физическую разницу соответственным различием в характере молекул, которое мы предполагаем, напр., при явлениях так называемой аллотропии. Вы знаете, что сера, напр., встречается в нескольких физически различных аллотропных видоизменениях, как ромбическая и гексагональная сера, как  $S_7$  или  $S_8$  и т. д. Подобным же образом, с меньшей только определенностью, представляли себе различие в молекулах коллоидных и неколлоидных растворов Грэм и его ближайшие последователи. Карей Ли (Carey Lea), один из известнейших американских исследователей в области коллоидов, даже и озаглавил свои работы над коллоидными растворами металлов: о новых аллотропных модификациях серебра и пр., разумея при этом новые коллоидные виды этого металла.

Предположим, что это воззрение справедливо и что в коллоидных растворах, так же, как и в неколлоидных, мы имеем настоящие молекулы с некоторыми лишь физическими отличиями. Растворы эти ведь, действительно, чрезвычайно сходны. Для глаза, напр., коллоидные растворы золота, красной конго, берлинской лазури также прозрачны, как и молекулярные растворы фуксина или медного купороса. Они проходят также через все сорта фильтров, включая и самые тонкие фарфоровые и глиняные. Я могу демонстрировать Вам это свойство на любом из выставленных здесь растворов, хотя бы на коллоидном растворе золота, или синего индиго. Эти общие свойства, несомненно, указывают на большое сходство и тесное родство между обыкновенными и коллоидными растворами.

Позвольте мне теперь произвести перед Вами опыт, который, вероятно, напомнит Вам времена первых занятий по качественному анализу. Я беру насыщенный раствор цианистой ртути и осаждаю из него сероводородной водой сернистую ртуть. Как обычно, получается обильный быстро оседающий осадок, который через несколько минут можно отфильтровать через обыкновенный фильтр, фильтрат идет совершенно прозрачный. Я проделываю теперь тот же самый опыт с очень слабым раствором цианистой соли. Как Вам известно, осадок и здесь должен получиться, ибо сернистая ртуть в воде или

в слабом растворе цианистого водорода совершенно не растворима. Я выливаю темно окрашенную жидкость на фильтр, осадок проходит через него. В чем-же дело? Разве «нерастворимая» сернистая ртуть, которую осадил я из слабого раствора также коллоидна? Но ведь она вообще твердая, в присутствии воды и при комнатной температуре мы не можем себе ее иначе и представить и знаем, кроме того, что из концентрированного раствора, а также и из полученной нами темной жидкости она в твердом виде и осаждается при стоянии или при подбавлении некоторых солей. Все это известно каждому аналитику. С другой стороны, эта проходящая через фильтр коричневая жидкость, долженствующая содержать осадок сернистой ртути, для глаза так же прозрачна, как всякий молекулярный раствор. Мы можем поставить с ней и опыты диффузии и диализа. Среди тех пробирок, которые я Вам показывал, имеется как раз одна с этой жидкостью, и вы видите, что в прозрачный студень осадок сернистой ртути совсем не проник, т. е. он ведет себя, как коллоид. Но можем ли мы и в данном случае говорить о молекулярном раздроблении? Может быть, и все другие коллоиды, которые здесь перед нами, представляют только очень тонкие осадки, может быть и вообще коллоиды являются лишь тончайшими мутями нерастворимых веществ, так называемыми «механическими» суспензиями или эмульсиями, получаемыми долгим растиранием и отмучиванием. Вы видите во всяком случае, что одна неспособность к диализу и диффузии еще недостаточно характеризует коллоидный раствор, т. к. и простые тонкие муты, конечно, также не будут диффундировать и диализировать.

Господа, с этими своеобразными отношениями между коллоидами и настоящими растворами, с одной стороны, коллоидами и механическими раздроблениями — с другой, связан один из интереснейших и оживленнейших споров, какие только знает история коллоидной химии. Одна группа исследователей хотела на основании вышеуказанного сходства причислить коллоидные растворы к молекулярным и противопоставить их тонким мутям или, остановимся на таком термине — «механическим раздроблениям». Другая партия подчеркивала сходство коллоидов с механическими раздроблениями и отделяла эти два вида от обыкновенных молекулярных растворов. Схематически это выразится следующим образом:

Механические раздробления — коллоиды — молекулярные растворы.

Получились другими словами две дуалистические классификации этих трех видов раздробленных систем (механические мути, коллоиды и настоящие растворы), при чем каждая система стремилась объединить два класса и противопоставить их третьему. Чрезвычайно интересно следить за колебаниями этого спора, когда попеременно то одной, то другой партии казалось, что она нашла окончательно точный отличительный признак в пользу своей классификации.

Взмученные грубые раздробления обычно мутны, тогда как коллоидные растворы, как вы видели, прозрачны для глаза. Однако еще Фарадей применял особый метод освещения (подробно мы будем говорить о нем завтра), с помощью которого можно подметить гораздо более тонкую муть, и показал, что и красный коллоидный раствор золота, напр., может казаться мутным. Сторонники так называемой гетерогенной теории стали указывать на это явление, как на характерное для мутей и коллоидов, в противоположность настоящим растворам. С другой стороны было известно, что типичные фильтрованные коллоидные растворы не обнаруживают при рассматривании в микроскоп никаких отдельных частичек. Представители другой партии, последователи так наз. гомогенной теории коллоидов, приводят этот факт в качестве опоры своих воззрений и как доказательство тесного родства между коллоидами и обычными молекулярными растворами.

Замечательно, что обнаружить отдельные частички в типичных коллоидных растворах удалось оптическим путем именно представителю последней партии Р. Зигмонди, чем была одновременно доказана и непригодность самого подразделения.

Но еще более замечательно, господа, что спор этот не решен и до сих пор, хотя во всяком случае теперь нет уже ни одного исследователя, который сражался бы за дуалистическую классификацию коллоидов. Дискуссия просто снята со сцены и вот почему. Современная коллоидная химия показала, что между механическими раздроблениями, коллоидными и молекулярными растворами нет никаких резких различий, а, наоборот, существует непрерывный переход как от грубых механических раздроблений к коллоидным растворам, так и

от этих последних к молекулярным. Вместо того, чтобы спорить за преимущества той или другой дуалистической классификации, гораздо целесообразнее и плодотворнее рассматривать механические раздробления, коллоидные и молекулярные растворы с одной общей точки зрения, стараться выявить общие их свойства и затем уже указывать на специальные особенности.

То, что я Вам только что сообщил, представляет, пожалуй, важнейший вывод всей новой коллоидной химии. Непрерывность перехода между тремя вышеназванными классами раздробленных систем представляет теперь экспериментально прочно-обоснованный факт.

Пока Вам приходится поверить мне в этом на слово, но большую часть следующей лекции я употреблю именно на то, чтобы на примерах показать справедливость этого заключения.

В чем же заключается общность свойств мутей, коллоидных и молекулярных растворов? Кратко

выражаясь, во всех них физические и химические свойства изменяются в пространстве периодически. Представьте себе суспензию из кварцевых зернышек в воде. Если теперь мы будем с помощью какого-либо инструмента измерять, напр., колебания показателя преломления, обычно в таких системах наблюдаемые, то получим кривую приблизительно такого вида, как изображенная на рис. 3.

Коэффициент преломления будет периодически то возрастать, то падать в зависимости от того, встретим ли мы при наших измерениях воду или зерно кварца (рис. 2). Подобным же образом периодически меняются в пространстве по всем направлениям и другие физические и химические свойства. Тоже самое явление периодической пространственной неоднородности, несомненно, должно существовать и в молекулярном растворе. Очевидно, и в нем должны изменяться периодически химический состав, масса, электрическое состояние. В каждом моле-

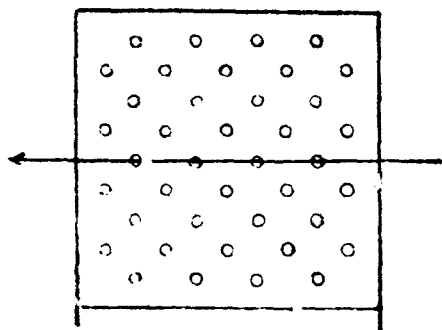


Рис. 2.

кулярном растворе, конечно, имеются места, где преобладают физико-химические свойства растворителя, и, наоборот, другие пункты, которые характеризуются свойствами молекул растворенного, может быть, связанного с растворителем вещества.

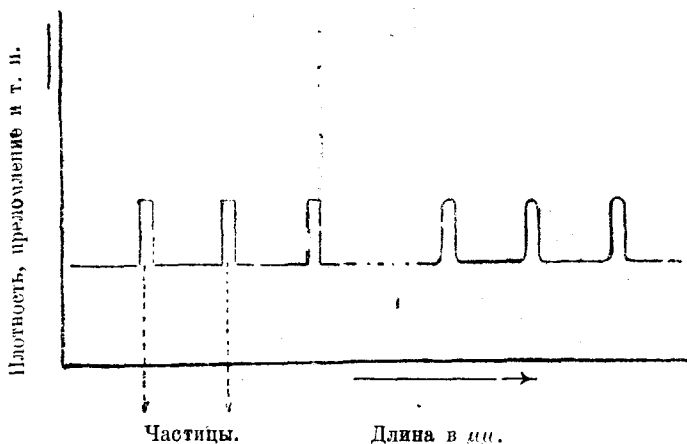


Рис. 3. Наглядное изображение понятия „дисперсная система“.

Мы знаем, напр., что в электролите, т.-е. в слабом соляном растворе периодически распределены в пространстве положительное и отрицательное электричества. Подобным же образом должны показывать периодическую неоднородность и другие физико-химические свойства, напр., плотность. Эти периодические изменения происходят здесь в очень малых объемах в измерениях, называемых нами молекулярными. То, что имеет место для грубых раздроблений и молекулярных систем, конечно, должно распространяться и на коллоидные растворы. Во всех трех классах раздробленных систем свойства изменяются в пространстве периодически.

Эта своеобразная общность свойств всех трех видов раздробленных систем, занимающая в воззрениях современной коллоидной химии центральное место, получила название *дисперсного строения*, сами же системы называются дисперсными или *дисперсоидами*. Дисперсная система представляет, следовательно, нечто другое, как такое образование, свойства которого изменяются периодически в пространстве. Вы видите—я обращаюсь в данном случае к присутствующим здесь физико-химикам,—что это определение гораздо более общего характера, чем, напр., понятие «многофазность» или «гетерогенность». Когда

говорят о многофазной системе (возьмем для примера хотя взмученный в воде кварц), то разумеют одновременное изменение целой совокупности свойств; и действительно, при переходе из одной фазы в другую меняются обыкновенно все физико-химические свойства. Понятие же о дисперсности не заключает в себе никаких предположений ни о характере меняющихся в пространстве свойств, ни о числе их. Если Вы вспомните, напр., что лучи Рентгена и им подобные рассматриваются в настоящее время как системы колеблющихся мельчайших количеств электричества, электрических «квант» или электронов, то Вам станет ясно, что возможны дисперсные системы, состоящие почти только из одного вида энергии<sup>5)</sup>. Понятие дисперсной системы применимо, следовательно, как к «гетерогенным», так и к «гомогенным» системам, какими с точки зрения теории фаз являются и молекулярные растворы. Понятие о дисперсной фазе гораздо менее говорит, чем понятие о гетерогенности, и одновременно гораздо более содержит, чем понятие о гомогенности. Может быть, все эти рассуждения представляются Вам чем-то чисто теоретическим. Однако, я думаю, Вы сами скоро убедитесь, сколь многое эта абстракция в данном вопросе разъясняет, к каким специальным случаям и как плодотворно это общее понятие прилагается.

Грубые раздробления так же, как коллоидные и молекулярные растворы, обладают, следовательно, общими свойствами дисперсных систем. Все пограничные споры из-за дуалистической системы классификации коллоидов т. о. отпадают<sup>6)</sup>. Чем же, однако, отличаются эти три вида дисперсных систем друг от друга? Прежде всего, конечно, *степенью* периодического изменения, различным числом периодов, приходящихся на данную единицу объема. Это число, эта *степень дисперсности*, как выражается современная коллоидная химия, конечно, увеличивается при переходе от грубых мутей через коллоидальные растворы к молекулярным согласно следующей схеме<sup>7)</sup>:

### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

Грубые раздробления—Коллоидные растворы—Молекулярные растворы.



Возрастающая степень дисперсности.

В молекулярных растворах мы имеем, следовательно, наивысшее «раздробление» физических и химических свойств. В грубых мутях—наименьшее. Молекулярные растворы относятся

к тонко дисперсным системам, механические раздробления—к грубо-дисперсным системам, коллоидные растворы занимают, очевидно, среднее положение между этими двумя крайностями. Но, конечно, нет никакого повода думать, что между первым и вторым классом или вторым и третьим наблюдается резкий скачок в степени дисперсности. Напротив того, не только легко представить себе теоретически всевозможные переходы и изменения степени дисперсности, но нельзя привести и никакого довода против нахождения всех этих степеней раздробленности в природе. Этот вывод вполне подтверждается и опытом, как я Вам говорил уже ранее и намерен подробнее развить в следующей лекции. *В известных пределах мы знаем системы всех степеней дисперсности.*

Пожалуй, будет не лишнее зафиксировать этот факт (возможность существования систем различных степеней дисперсности) несколькими опытами. Здесь у меня целый ряд препаратов серы. В первой стеклянке Вы видите знакомые Вам зеленовато-желтые крупные кристаллы. Если в данном случае и можно говорить о дисперсии, то, конечно, об очень грубой. Во второй стеклянке помещена черенковая сера, препарат, как Вы знаете, тоже кристаллический, но уже столь мелко дисперсный, что Вы с трудом различаете это простым глазом. Третья стеклянка заключает серный цвет, переохлажденные капельки серы, величина которых выражается в долях миллиметра, другими словами, *микроскопической* степени дисперсности. Здесь коллоидная сера в водной среде в виде молочной трудно отстаивающейся жидкости. Рассматривая каплю этой жидкости в микроскоп, Вы уже не в состоянии будете различить в ней отдельных частиц. Система эта, следовательно, более тонко-дисперсная, чем предшествующая. В пятой стеклянке раствор серы в бензоле, тоже большею частью в коллоидном состоянии, представляет собой едва опалесцирующую жидкость. Здесь мы имеем еще более тонкую дисперсию, чем в водной среде <sup>8)</sup>. Наконец, последний препарат *молекулярно-дисперсная* сера, всем известный раствор серы в сероуглероде.

Вы видите, таким образом, что одно и то же вещество может встречаться во всевозможных степенях дисперсности. То, что мы наблюдаем у серы, свойственно и другим веществам. Помните, для примера, хоть о поваренной соли, которая имеется и в кристаллах, и в мелко измолотом состоянии (столовая соль),

и в коллоидном виде, и в обыкновенном молекулярном растворе. Одновременно вы видите, как с введением понятия о дисперсной системе просто разрешается вопрос об отношении коллоидных растворов к мутям и молекулярным растворам. Мы имеем непрерывный ряд раздробленных систем и, на первый взгляд, кажется, могли бы установить границы наших трех классов при произвольных степенях дисперсности. ибо теоретически нельзя предсказать, какие величины дисперсности будут наиболее характерны для того или другого класса. Возможно было бы установить деление хоть по десятичной системе. Однако, из практических соображений лучше выбрать некоторые определенные величины степени дисперсности, при которых известные приемы исследования или достигают предела своей применимости или, наоборот, только начинают быть применимыми.

Практическая граница между грубо-дисперсными и коллоидными системами устанавливается, напр., применимостью микроскопа. Из теории микроскопического изображения следует, что отдельные частицы с диаметром, меньшим половины длины световой волны, не имеют изображения. Если даже мы воспользуемся микрофотографией, употребляя ультрафиолетовые лучи с наиболее короткой длиной волны, то и тогда вышший предел возможности микроскопического изображения будет около одной десятитысячной миллиметра, т.-е. 0,1  $\mu$ . Эту величину и принимают—повторяем произвольно—за пограничную между грубыми дисперсиями и коллоидными растворами. К близким же величинам приводят и другие методы исследования. Тончайшая фильтровальная бумага Шлейхера и Шюля № 602 имеет диаметр пор приблизительно в 1  $\mu$ : глиняные или фарфоровые фильтры—0,2—0,4  $\mu$ . Таким образом здесь мы опять приходим почти к тем же величинам. Типичные коллоидные растворы будут целиком проходить через эти фильтры, грубо дисперсные вещества будут ими задерживаться.

Если мы хотим с другой стороны определить границу между коллоидными и молекулярными растворами, то спросим сначала физико-химиков о размерах молекул. Различными путями, о которых я не имею возможности здесь говорить, они устанавливают для этих размеров пределы от десятимиллионной до миллионной доли миллиметра, т.-е. 0,1—1  $\mu$ . Для очень крупных молекул, каковы, напр., молекулы крахмала



вычислен диаметр в 5  $\mu$ . Однако в воде, как известно, крахмал показывает ясно коллоидные свойства, так что указанный размер попадает уже в область коллоидных измерений. С другой стороны, имеются некоторые коллоидно-химические оптические приемы исследования, применимость которых оставливается именно у размеров в 1  $\mu$ .

На основании этого и условились считать миллионную долю миллиметра (опять-таки произвольно) за пограничную величину между коллоидными и молекулярными дисперсиями.

Область коллоидной дисперсности лежит, следовательно, в пределах между 0,1  $\mu$  и 1  $\mu$ , [как показывает следующая схема.

### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

Грубые дисперсии — Коллоиды — Молекулярные дисперсии.

↑  
Возрастающая степень дисперсности.

Периоды более 0,1 $\mu$ ; не проходят через бумажный фильтр; видны в микроскоп.	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">↓ 0,1 <math>\mu</math></div> <div style="text-align: center;">до</div> <div style="text-align: center;">↓ 1 <math>\mu</math></div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">                     Проходят через бумажный фильтр; не видны в микроскоп; не диффундируют и не диализируют.                 </div>	Периоды меньше 1 $\mu$ ; проходят через бумажный фильтр; не видны в микроскоп; диффундируют и диализируют.
---	---	--

Дисперсные системы внутри указанных пределов дисперсности мы считаем *типичными* коллоидами. Однако, снова подчеркиваю здесь, что границы эти произвольны, и что существуют переходные системы всяких степеней дисперсности как между коллоидами и грубыми дисперсиями, так и между коллоидами и молекулярно-дисперсными растворами. Наконец-то, господа, мы в состоянии дать ответ на поставленный нами в самом начале основной вопрос: что такое коллоиды? По данным современной коллоидной химии коллоиды вместе с механическими раздроблениями и молекулярными растворами относятся к дисперсным системам. Они отличаются от двух других названных раздробленных систем степенью дисперсности, которая для типичных случаев колеблется между десятитысячной и миллионной долями миллиметра. Таково теоретическое определение коллоида. В экспериментальном отношении — здесь мы получаем ответ на другие два вопроса об объективных признаках

коллоидов—в экспериментальном отношении коллоиды отличаются от грубых дисперсий тем, что в отличие от последних не доступны микроскопическому наблюдению, проходят через обыкновенные фильтры и пр. От молекулярно же дисперсных систем коллоиды отличаются своей неспособностью к диффузии и диализу. Если вы будете иметь случай пользоваться этим определением, то, пожалуйста, не позабудьте присоединить к нему еще следующее положение. Между коллоидами и грубыми дисперсиями, с одной стороны, и молекулярно-дисперсными растворами, с другой, существуют все переходные ступени. Коллоиды представляют лишь из практических соображений ограниченную область непрерывного ряда различных дисперсных систем.

Если то, что я вам сообщал о месте коллоидов внутри большой области дисперсных систем справедливо, то из этого сейчас же можно сделать ряд весьма важных выводов. Если коллоиды действительно только дисперсные системы особой субмолекулярной степени дисперсии, то в коллоидном состоянии может встречаться или быть получено любое вещество, ибо для каждого вещества теоретически может существовать другое вещество, в котором первое не дает молекулярного раствора. Для каждого вещества теоретически мыслима такая среда, при непосредственном соприкосновении с которой оно не изменяет своей степени раздробленности; другими словами, в ней не растворяется. Вы сами видите, как прекрасно подтверждается это заключение опытом. Я принес сюда довольно большое количество разных коллоидов и уже говорил вам, что они считаются сотнями, прибавлю теперь, что практически невозможно составить сколько-нибудь полного перечня коллоидов. Этот индуктивный результат является лучшим подтверждением вывода, делаемого учением о дисперсных системах: каждое вещество может явиться в коллоидном состоянии, или, как формулирует русский ученый П. П. фон-Веймарн, коллоидное состояние есть общевозможное состояние материи.

Наша схема дисперсных систем позволяет нам указать и общие пути, которыми данное вещество [может быть переведено в коллоидное состояние, она дает другими словами характеристику всех возможных методов получения коллоидов и одновременно [классификацию этих методов. Этой схемой указываются, очевидно, два общих пути для перевода веще-

ства в коллоидное состояние. Исходят или из грубодисперсных систем и так или иначе повышают степень их дисперсии, пока не попадают в область коллоидных измерений. Такой способ коллоидного синтеза называют дисперсионным. Или же, наоборот, отправляются от молекулярных систем и заставляют молекулы вещества, которое желают видеть в коллоидном состоянии, расти, т.е. соединяться, агрегировать, уплотняться до тех пор, пока частички не получают коллоидных размеров; на этом останавливаются. Такой способ называют конденсационным<sup>9)</sup>.

Весьма важно уяснить себе, что существуют весьма различные методы или, вернее, формы энергии, при помощи которых можно или дисперсировать данное вещество или, наоборот, конденсировать его молекулы. Коллоиды можно получать при помощи энергии механической, химической, электрической, тепловой и лучистой. В виду большого богатства этих методов, я могу назвать и тем более показать вам только некоторые; остановлюсь, главным образом, на одном химическом конденсационном способе и на одном электрическом дисперсионном. Повторяю, это только два примера из сотни возможных.

В особенности интересны коллоидные растворы золота, которые, как я уже вам показывал, представляют из себя красные, фиолетовые или синие жидкости. Коллоидное золото получали еще алхимики, восстанавливая растворы золотых солей различными органическими веществами (напр., мочей). Почему они называли такое золото «питьевым» (*Aurum potabile*), остается, однако, не совсем понятным. Ближе изучили эти растворы В. И. Рихтер, М. Фарадей (последняя работа этого ученого), и многие другие исследователи. Чтобы получить коллоидное золото путем химической конденсации, я исхожу из молекулярно-или, вернее, ноннодисперсного раствора хлорного золота, нейтрализованного предварительно на лакмус двууглекислой содой. Моей задачей является, конечно, восстановление хлорного золота в металлическое, с тем, однако, условием, чтобы полученный осадок металлического золота был дисперсным в тех пределах, которые характерны для коллоидных измерений. Как вы знаете, хлорное золото можно восстановить самыми разнообразными веществами, в особенности органической природы. Стоит окунуть только палец, и он тотчас же покроется довольно прочным синефиолетовым налетом кол-

коллоидного золота, образующимся благодаря восстановительному действию веществ кожи. В литературе вы часто встретите указания, что для получения стойких растворов коллоидного золота, необходима не только весьма чистая дистиллированная вода, но следует держаться и весьма точных весовых соотношений. В противном случае, красное золото получается лишь случайно, обычно же образуется фиолетовое или синее. Мне хочется поэтому показать вам здесь способ, которым всегда даже наспех и на глаз можно приготовить красное коллоидное золото. Я вливаю в эту маленькую эрленмейерову колбу с 100 куб. сант. обыкновенной дистиллированной воды несколько капель однопроцентного нейтрализованного раствора хлорного золота и прибавляю затем туда тоже по каплям очень слабого раствора танина (около 0,1%). Точное количественное соотношение здесь совсем не важно; не следует брать только много растворов, наблюдая, чтобы после смешения жидкость была почти бесцветной. Я нагреваю затем эту жидкость при постоянном помешивании минуты две на бунзеновой горелке, и вы видите, что еще до кипения смесь окрашивается в чистый вишнево-красный цвет. Я могу теперь спокойно подлить еще золотой соли или, если нужно, танина и добиться, таким образом, почти черно-красного цвета. Замечу, что опыт удастся часто и с обыкновенной водопроводной водой <sup>1)</sup>).

Может быть, вам интересно получить также синее и фиолетовое золото. Способ, обеспечивающий в данном случае успех так же верно, как и в предшествующем, состоит в прибавлении к такому же золотому раствору нескольких капель очень слабого раствора хлористо водородного фенилгидразина. Синее окрашивание образуется почти моментально: при недостатке реактива получается только фиолетовое; при слишком концентрированных растворах возникает черно-синее и зелено-черное окрашивание. Это золото, однако, уже не коллоидное и выпадает в виде микроскопического осадка <sup>11)</sup>).

Здесь мы имели, следовательно, дело с химическими методами уплотнения, исходили из свободных молекул и конденсировали их в более крупные комплексы, избирая, однако, такие условия опыта, при которых осадок получается не в грубо-дисперсной форме, а достигает только коллоидных измерений. В чем же заключаются эти условия?

Вы заметили, конечно, и сами, что я производил мои осаждения в чрезвычайно *разведенных* растворах. Еще раньше, приготавливая коллоидную сернистую ртуть, я указывал, что мы получаем осадки, проходящие через фильтр лишь при осаждении очень слабых растворов. Получение коллоидных растворов связано, следовательно, с применением больших количеств растворителей. Я воспроизведу здесь еще один опыт, который подчеркнет вам эту зависимость между степенью дисперсности осадка и концентрацией реагирующих веществ. В этом стакане я смешал два очень слабых раствора хлорного железа и желтой кровяной соли, получился осадок берлинской лазури столь высокой степени дисперсии (он настоящий коллоид), что интенсивно синяя жидкость кажется совсем прозрачной <sup>12)</sup>. Во втором цилиндре я слил несколько более концентрированные растворы, и вы видите—синий объемистый осадок лежит на дне сосуда под слоем слабо окрашенной дисперсионной жидкости. Очевидно, *степень дисперсности* уменьшается, а *величина частиц осадка* возрастает при увеличении концентрации реагирующих растворов. Но вот здесь у меня еще более крепкие, практически насыщенные растворы тех же веществ. Если я их солью <sup>13)</sup> и перемешаю палочкой, то происходит нечто весьма курьезное: две жидкости затвердевают при соприкосновении

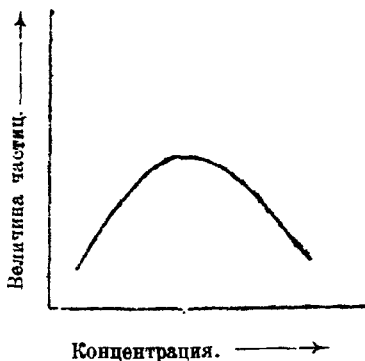


Рис. 4. Зависимость величины частиц осадка от концентрации раствора.

в творожистое тесто, настолько густое, что цилиндр можно без-опасно опрокинуть. Обратите внимание, что это тесто получилось из двух подвижных жидкостей, не обладающих даже очень большой вязкостью. Однако, с этим густым осадком я могу сделать еще следующий опыт: вношу некоторую часть его в большое количество дистиллированной воды,—получается прозрачная синяя жидкость, также довольно стойкий коллоид, как вы видите на опыте фильтрования. Получается впечатление, что употребляя *очень концентрированные* растворы можно снова *сокращать* размер частиц осадка. Это и в действительности так и было обстоятельно.

исследовано П. П. фон-Веймарном. Грубозернистые осадки получают при *средних* концентрациях в то время, как при очень слабых и очень крепких растворах образуются более мелкие частицы. Кривая зависимости величины частиц от концентрации будет показывать максимум при средних концентрациях, как, например, на рис. 4.

В виду важности этого веймарнова закона для всех химических конденсационных методов коллоидного синтеза, мне хочется показать вам ряд микрофотограмм, непосредственно демонстрирующих указанную зависимость <sup>14)</sup>. Дело идет о получении осадков сернокислого бария сливанием, по Веймарну, растворов дианисного бария и сернокислого марганца. Я начну с результатов, получаемых при наиболее слабых растворах, и постепенно буду переходить к наиболее крепким. На первом снимке должен быть осадок, получаемый из растворов крепости

$\frac{1}{2000}$  нормального. Я надеюсь, вы ничего не видите, что собственно

я и хотел показать. При этих условиях мы получаем именно коллоидный сернокислый барий, невидимый в микроскоп, что и отмечено фотографической пластинкой. Второе изображение

(при концентрации  $\frac{n}{1000}$ ) обнаруживает уже отдельные ча-

стишки. Увеличение на оригинальном снимке здесь весьма значительное, 1 : 1500. Переходя теперь к большим концентра-

циям ( $\frac{n}{500}$  или  $\frac{n}{50}$ ), замечаем ясное возрастание величины

частиц. При  $\frac{n}{20}$  и  $\frac{n}{10}$  видны уже кристаллы; при этих же

концентрациях достигается, однако, и максимум величины

частиц. При дальнейшем возрастании концентрации до  $\frac{n}{5}$ ,  $\frac{n}{2}$

и  $n$  частицы снова сокращаются в размерах, а при еще большей крепости растворов в 1—2 и 3—7  $n$  получают тестообразные и студнеобразные осадки, подобные той берлинской лазури, которую я вам показывал. Вы видите на изображениях пленки с трещинками и морщинками; на некоторых можно еще заметить, что они образовались из отдельных мельчайших частичек. Возьмем, наконец, практически насыщенные растворы. Под микроскопом снова ничего не видно, полученный осадок дает сплошную недифференцированную пленку,

которая лишь через несколько часов теряет, благодаря постепенной кристаллизации, свою оптическую однородность.

Не лишено некоторой забавности указание, что все классические немецкие рецепты приготовления коллоидных растворов путем химической конденсации относятся к слабым концентрациям, в то время как известный американский исследователь в области коллоидов Карей Лн (Carey Lea) очень часто работает именно с высшими концентрациями. По американскому размаху его рецепты большей частью начинаются с нескольких граммов хлорного золота.

Мы имели таким образом несколько примеров метода химической конденсации. Чтобы познакомить вас с другими мето-

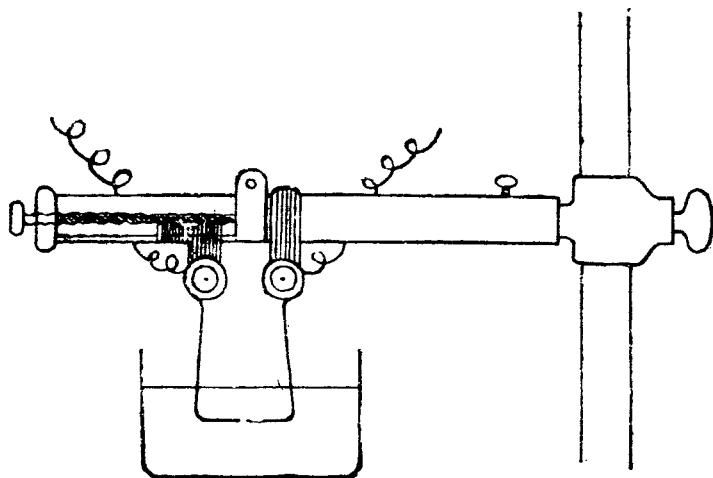


Рис. 5. Аппарат для электрического распыления металлов.

дами, применяемыми для дисперсии, где пользуются уже иными формами энергии, я покажу вам способ Бредига так называемого *электрического распыления металлов*.

Вот две серебряные проволоки, закрепленные в штативе таким образом, что концы их могут сдвигаться при помощи микрометрического винта (рис. 5)<sup>15</sup>). Я пропускаю через эти проволоки прямой ток в 6—8 ампер, получаемый из нормального 110-тивольтного тока включением реостата. Концы проволок погружены в дистиллированную воду, имеющую очень слабую щелочную реакцию вследствие прибавки ничтожного количества двууглекислой соли. После включения тока я

регулирую микрометрическим винтом, чтобы получить между серебряными проволоками в воде маленькую вольтовую дугу. Вы видите, как из места разряда распространяются густые темно-бурые или зеленоватые клубы, остающиеся во всяком случае большею частью во взвешенном состоянии. Эта зеленовато-бурая жидкость представляет коллоидное серебро, загрязненное, по-видимому, несколько коллоидным же гидратом окиси серебра. На глаз оно совершенно прозрачно и проходит через фильтр, как вы видите, нацело. Подобным же образом можно дисперсировать и другие металлы. Пользуясь особыми приспособлениями (колебательными разрядами, низкими температурами и органическими дисперсионными жидкостями) Сведберг (The Svedberg) дисперсировал, между прочим, и щелочные металлы в красиво окрашенные коллоидные растворы. Ограничусь еще указанием, что коллоидные растворы можно получить, действуя на металлические пластинки ультрафиолетовыми лучами, нагреванием плава и внезапным погружением его в воду<sup>16)</sup>, наконец, просто продолжительным механическим растиранием порошка.

Если мы хотим еще раз формулировать главнейшие результаты нашей сегодняшней беседы, то мы можем сказать следующее:

*Коллоиды представляют дисперсные системы, степень раздробленности которых колеблется для типических случаев в пределах от  $\frac{1}{10000}$  до  $\frac{1}{1000000}$  миллиметра. От других дисперсных систем коллоиды отличаются экспериментально тем, что они не диффундируют и не диализируют, как молекулярно-дисперсные растворы, и в то же время частички их, в противоположность грубым дисперсиям, невидимы в микроскоп и проходят через фильтры. От грубых дисперсий к коллоидам и затем к молекулярным растворам идет непрерывный переход.*

Коллоидное состояние—это общевозможное состояние материи. Каждое вещество, в сущности говоря, можно перевести в коллоидное состояние. Этого достигают или методом дисперсии, исходя из нераздробленных или грубораздробленных систем, или способом уплотнения, отталкиваясь от молекул. Для этих методов можно пользоваться разными видами энергии: химической, электрической, механической и др.



## II.

### **Систематика коллоидов. Физико-химические свойства коллоидов в зависимости от степени их дисперсии.**

Предшествующую лекцию мы посвятили основным явлениям и фундаментальным понятиям коллоидной химии. Я пытался показать вам, как понятие «коллоид» приобрело новое значение, благодаря развитию учения о дисперсных системах, и вошло в тесную связь с другими понятиями «грубое раздробление» и «молекулярный раствор». Современная коллоидная химия рассматривает, следовательно, коллоиды, как частный случай дисперсной системы, характеризуемый определенной степенью дисперсности. Считая эти различия в степени дисперсии характерным признаком, с которым связаны физико-химические свойства той или другой дисперсной системы, она в то же время констатирует самую тесную связь между всеми тремя вышеназванными классами дисперсоидов. Современная коллоидная химия поддерживает, другими словами, то положение, что между грубыми раздроблениями, коллоидными и молекулярными дисперсоидами не только нет противоположности, но даже и резких различий; напротив, в природе имеется непрерывная серия дисперсных систем, свойства которых изменяются постепенно. Задачей моей сегодняшней лекции и будет показать вам на ряде переходных явлений полную целесообразность такого непрерывного представления.

Прежде, чем я перейду к этой моей главной теме, я просил бы вас обратить внимание на те общие следствия, которые вытекают из характеристики коллоидов, как раздробленных систем со специальной степенью дисперсии. Мы уже в прошлой лекции вывели некоторые следствия, прямо вытекающие из учения о дисперсных системах. Так, я обращаю ваше внимание на то, что современная характеристика коллоидов приводит к выводу, что каждое вещество может явиться в коллоидном состоянии. Коллоидное состояние—это общевозможное состояние материи. Одновременно та же много раз приводимая схема дисперсных систем дала нам и указание на общие методы получения коллоидных растворов. В зависимости от того, исходили ли мы из молекулярных или из грубо-дисперсных систем, мы могли прийти к коллоидным системам

или путем конденсации или путем дисперсирования. Я хотел бы указать вам теперь на третье не менее важное следствие, вытекающее из учения о дисперсных системах.

Вот довольно грубая муть из инфузорной земли в воде. Вы знаете, что здесь мы имеем дело с кремнеземными панцирями некоторых микроорганизмов, обнаруживающими под микроскопом своеобразную форму и строение. В данном случае не может быть никакого сомнения в том, что мы имеем муть из твердых частиц. То же самое скажем мы и про этот черный осадок золота, полученный мною из того синего золотого раствора, который я показывал вам на прошлой лекции, после того как подбавил к нему еще золотой соли и восстановителя. В конце концов, это допущение вполне естественно и для красного и синего золотых растворов, ибо представить себе частички золота при обыкновенной температуре иначе, как в твердом виде, затруднительно.

Мы называем грубо дисперсные муты твердых частиц в жидкости суспензиями, коллоидно-раздробленные твердые вещества в жидких—суспенсиями, или, по Эренбергу, «зернистыми коллоидами» (Körnchenkolloide).

Здесь у меня две жидкости, почти не смешивающиеся между собою: вода и бензол, который я для лучшей\* видимости подкрасил в фиолетовый цвет следами йода. Я встряхиваю сосуд и, как видите, образуются две эмульсии: бензола в воде и воды в бензоле. Обе они представляют грубые раздробления одной жидкости в другой. Вы знаете, что подобные смеси бывают и гораздо более тесного характера, как, напр., животное и растительное молоко, эмульсии из рыбьего жира и пр. Степень дисперсности в этих случаях настолько велика, что отдельные капли можно заметить только в микроскоп при наиболее сильном увеличении. Это имеет место, напр., для женского молока и для млечного сока некоторых видов каучука. Известны ли подобные эмульсии коллоидного характера? Конечно, нет никаких доводов против существования подобных коллоидных эмульсий. Мы, ведь, знаем, что не только твердые, но и жидкие вещества растворимы в жидкостях, а в то же время представление о непрерывности, положенное в основу наших взглядов на дисперсные системы, настойчиво указывает нам, что между грубо-дисперсными и молекулярно-раздробленными жидкостями в жидкостях должны быть и ко-

лоидные эмульсии. Это, действительно, так и есть, и сейчас я могу показать вам два типа таких коллоидных эмульсий или, как их называют, «эмульсоидов» или «капельных коллоидов». К одному типу относится вот эта коллоидная сера. Мы знаем уже из старинных работ, что сера осаждается из водных растворов в капельно-жидком переохлажденном состоянии и лишь спустя долгое время твердеет и кристаллизуется. У нас достаточно поводов предполагать, что не только микроскопические, но и коллоидные частички серы сохраняют свое жидкое состояние <sup>17)</sup>. Для второго типа жидкостно-жидких коллоидов я не только могу привести вам массу примеров, но и должен подчеркнуть, что сюда относятся самые известные и распространеннейшие виды коллоидов, как напр.: клей, желатина, агар, белковые вещества, крахмал, точно так же каучук, коллодий, вискоза и др. Более подробно мы остановимся на этом классе эмульсоидов в следующей лекции и укажем тогда и на разницу, между эмульсоидами серы и желатины.

Здесь, в этой третьей стеклянке, у меня еще новый пример грубо-дисперсной системы: грубое раздробление газа в жидкости, сапониная пена. Почему же, действительно, и не быть, газу в дисперсии в жидкости? Однако, многих примеров коллоидных газовых дисперсий в жидкостях мы привести не можем: коллоидные пены еще очень мало исследованы. Чрезвычайно интересные примеры таких пен представляют, повидимому, те помутнения, которые получаются в момент критического состояния жидкости или газа при испарении или сжижении при критических давлениях и температуре. При проводимой здесь систематике коллоидов естественным образом возникает вопрос о состоянии их агрегации. Ведь, как показывает самое название, понятие агрегации применимо только к некоторому количеству материи, состоящему во всяком случае из нескольких соединенных между собою молекул. Оно теряет поэтому всякий смысл, когда мы попадаем в область молекулярных дисперсоидов: конечно, нельзя говорить об агрегации одной молекулы. Но как обстоит дело с коллоидными частичками? Могут ли они быть в различном состоянии агрегации? Наша схема дисперсных систем и вытекающее из нее определение коллоидов действительно, позволяют нам говорить об агрегатном состоянии коллоидных частиц. По крайней мере, в типичных коллоидах частички должны состоять из нескольких молекул.

В то же время для высоко-дисперсных коллоидов особенности данного состояния агрегации должны постепенно сглаживаться, и свойства твердых, жидких и газообразных частиц делаться все более близкими друг к другу. Этого требует представление о непрерывности, выражаемое нашей схемой дисперсных систем. Для молекулярного водного раствора уксусной кислоты, напр., мы, конечно, никак не можем указать, получился ли он растворением твердой, жидкой или газообразной уксусной кислоты. Конечно, и здесь можно ожидать много интересных переходных явлений, точно так же, как и в системах, в которых свойства дисперсной части занимают промежуточное место между жидким и твердым состоянием агрегации.

Вы видите, как расширяется область коллоидных систем, если на основании учения о дисперсных системах принять во внимание различные состояния агрегации веществ и их комбинации. Но мы можем идти и далее. Ведь до сих пор мы говорили только о раздроблениях в жидкостях, но оно, конечно, возможно и в твердых и в газообразных средах. Мы получаем тогда следующие 8 комбинаций (Т, Ж и Г обозначают твердый, жидкий и газообразный; название дисперсной фазы стоит впереди; название среды следует за ней):

Т + Т	Т + Ж (суспензии)	Т + Г (дым).
Ж + Т	Ж + Ж (эмульсии)	Ж + Г (туман).
Г + Т	Г + Ж (пены)	—

Необходимо подчеркнуть, что во всех классах этой системы имеются как грубые и молекулярные дисперсии, так и коллоидные раздробления; последние только хуже изучены. Укажем наскоро, что к системе Т + Т относятся многие минералы, многие очень важные сплавы, твердые растворы Вант Гоффа и пр. В качестве коллоидных представителей этого класса позвольте показать вам синюю каменную соль (коллоидный металлический натрий в поваренной соли) и рубиновое стекло (коллоидное золото в стекле). Среди минералов встречаются и представители раздробления жидкостей в твердых средах (жидкие включения различной степени дисперсии, окклюзиванная, инклюзиванная и кристаллизационная вода). Примеры систем состава Г + Т мы имеем в морской пенке, пемзе,

лаве, в растворах газов в металлах и т. д. Газообразные коллоиды с твердой дисперсной фазой представляют собой табачный дым, нашатырный дым, космическая пыль и пр. Системы состава Ж + Г встречаются в виде туманов и облаков.

Я привел вам этот перечень не только затем, чтобы показать, как велика область дисперсных систем вообще, но главным образом, чтобы продемонстрировать, как расширяется область собственно-коллоидных дисперсий. Современное понятие о коллоидах имеет, следовательно, все признаки собирательного понятия. В самом деле, в какой отдел физической химии относились до сих пор такие системы, как пены или эмульсии? Все подобные безродные и часто в то же время технически весьма важные системы не только нашли теперь свое определенное место в систематике, но и представляют весьма большой интерес для занимающего центральное положение учения о коллоидах.

Мы подходим теперь к главной теме нашей сегодняшней беседы. Нам предстоит доказать, что фактически существует непрерывный переход между грубыми дисперсоидами и коллоидами, а также между коллоидами и молекулярными дисперсоидами. В то же время я хотел бы несколько ближе ознакомить Вас с характерными физическими и химическими свойствами коллоидной системы. Чтобы выполнить это двойное задание я намерен, знакомя вас с механическими, оптическими, электрическими, физико-химическими свойствами коллоидных растворов, показать в то же время, как изменяются эти свойства в целом ряде дисперсных систем, намеченных в нашей схеме. *Физико-химические свойства дисперсных систем и их изменение в зависимости от степени дисперсности* — вот тема нашей беседы.

Мы начнем с некоторых механических свойств дисперсной системы. Если рассматривать в микроскоп тонкую суспензию кармина, напр., в дистиллированной воде, то при достаточной степени дисперсности можно заметить одно любопытное явление, которым особенно много занимались в последние годы. Микроскопические частички обнаруживают самопроизвольное движение, они кружатся, колеблются, повидимому без всякого определенного порядка, как это показывает рисунок, схематически изображающий пройденный путь или точнее проекцию пути такой частички (рис. 6)<sup>19)</sup>.

Замечательно, что это движение не вызывается ни теплом, ни светом, ни электрическими или химическими процессами, протекающими внутри системы. Кроме того, это так называемое броуново движение наблюдается во *всех* известных дисперсных системах при наличии двух следующих условий: прежде

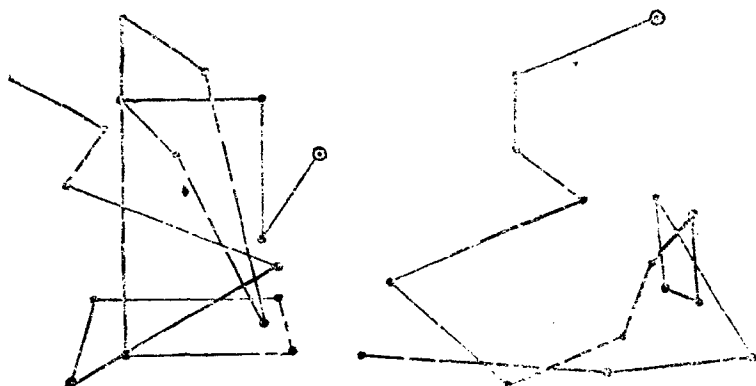


Рис. 6. Пути двух частичек в броуновом движении.

всего дисперсные частички должны быть достаточно малы; броуново движение ясно видимо только при величине частиц от 5-ти  $\mu$  и менее. Затем дисперсионная среда должна быть подвижной, чтобы движение в ней было возможно. В твердом стекле, напр., нельзя ожидать такого явления. Но если эти два условия налицо, то во всех дисперсных системах можно обнаружить броуново движение. Оно наблюдается в эмульсиях напр., в молоке, его показывают пузырьки газа, очень красивое броуново движение можно видеть, рассматривая в микроскоп дым и т. д. Таким образом, явление это оказывается общим свойством дисперсных систем и при постоянных условиях продолжается безостановочно неопределенно долгое время. Его наблюдали, напр., в жидких включениях минералов, возраст которых определялся тысячелетиями.

Какова же зависимость этого явления от степени дисперсности? Наблюдается ли броуново или подобное ему движение в коллоидах и молекулярных растворах? Прежде всего я уже указывал, что броуново движение ясно видимо при достаточно большой степени дисперсности. Интенсивность его тем выше, чем *меньше* микроскопические частички.

Исходя из представления о непрерывном изменении свойств, мы можем предположить, что в коллоидных и молекулярных растворах не только имеет место подобное же движение, но, вероятно, частички движутся там много быстрее, чем в микроскопических дисперсиях.

Невольно возникает при этом старое известное представление, согласно которому в молекулярных системах, в особенности в газах и жидких растворах, молекулы находятся в быстром «беспорядочном» движении. Ведь знаменитая кинетическая теория газов и жидкостей покоится на этом фундаментальном предположении. При помощи новейших оптических методов, о которых еще будет речь впереди, теперь, действительно, удалось доказать, что в промежуточной области коллоидов происходит такое же самопроизвольное движение. Как и следовало ожидать, в коллоидных системах броуново движение при прочих равных условиях много *интенсивнее*, чем в микроскопических дисперсиях. Более того, можно не только показать, что эта большая скорость броунова движения приближается по величине к вычисленным скоростям движущихся молекул, но и что законы, установленные кинетикой молекул, приложимы к броуновому движению коллоидов и грубых дисперсий, если только учесть различную степень дисперсности этих систем. В дальнейшем, при изложении научных применений коллоидной химии мы подробнее займемся этим вопросом. В настоящее время уже ни один физико-химик не сомневается, что свойство *«самопроизвольного внутреннего движения»* при известных условиях присуще всем дисперсиям, и что интенсивность этого явления постоянно и непрерывно *возрастает* в ряду дисперсных систем при постепенном переходе от грубых дисперсий через коллоиды к молекулярным растворам.

Остановимся на других механических свойствах дисперсной системы. Мы установили, что особенно важным качественным признаком коллоидных растворов является неспособность к *диффузии* и *диализу*. Типичный коллоид диализирует и диффундирует также мало, как грубые дисперсии. Как относятся к диализу и диффузии промежуточные системы, лежащие между коллоидными и молекулярными растворами? Может ли одно и то же вещество в одном состоянии диффундировать, а в другом оказаться неспособным к диффузии?

На оба эти вопроса имеется экспериментальный ответ. Мы знаем многочисленные растворы, занимающие промежуточное место по отношению к способности диффундировать. Многие белковые вещества, ферменты, токсины и антитоксины, растворы красящих веществ, напр. красной конго, ночной голубой и т. д. показывают едва измеримую, но все же заметную диффузию. Иногда достаточно совершенно незначительного изменения в дисперсионной среде, чтобы сообщить промежуточной системе ясно выраженную способность к диффузии. Так растворы некоторых белков не диффундируют в дистиллированную воду, но диффузия происходит, если взять разбавленный раствор нейтральной соли. Объясняется это тем, что коллоидные частички белка содержащие большое количество воды частично дегидратируются нейтральными солями, в результате чего повышается их степень дисперсности и появляется способность к диффузии <sup>20</sup>). Между молекулярными и коллоидными растворами можно найти промежуточные системы, в любой степени способные к диффузии. Даже одно и то же вещество, в той же самой дисперсионной среде, может дать и без всяких добавок при испытании на диффузию положительный или отрицательный результат в зависимости от степени дисперсности. Для трехсернистого мышьяка это было доказано учениками В. Рамсая, Г. Пиктоном и С. Е. Линдером. Работая с чрезвычайно разбавленными растворами, они получили согласно закону фон Веймарна осадок трехсернистого мышьяка не только микроскопически прозрачный, но и обнаруживающий несомненную диффузию. Аналогичные наблюдения были сделаны мною при опытах с высоко дисперсным коллоидом берлинской лазури. Коллоидные растворы золота показывают то же явление (Сведберг), и связь между степенью дисперсности и скоростью диффузии в этом случае так проста, что можно принять обратную пропорциональность между диаметром частички и коэффициентом диффузии <sup>21</sup>). Впрочем, последнее заключение вытекает также из приложения молекулярной теории к грубо дисперсным системам. — Итак, способность к диффузии и, следовательно, к диализу меняется непрерывно и подобно броуновому движению возрастает с увеличением степени дисперсности.

Обращаясь к другой стороне нашей схемы дисперсидов, попытаемся теперь найти аналогичные механические явления в



системах, лежащих между грубыми дисперсиями и коллоидами. Возьмем явление фильтрации. Ясно, что по размерам пор фильтра можно приблизительно установить границы, в которых колеблется степень дисперсности фильтрующегося и не фильтрующегося тела. Чтобы вы могли ориентироваться в этих размерах, здесь приложена таблица, указывающая величину пор.

*Величина пор фильтров:*

Фильтровальная бумага (Шлейхер и Шюль).

№ 1450. . . . .	около 4,8 $\mu$ .
» 598. . . . .	» 3,3 $\mu$ .

(Обыкновенная толстая фильтровальная бумага около 3,3 $\mu$ )

№ 597. . . . .	около 2,9 $\mu$ .
» 602 жесткая . . . . .	» 2,2 $\mu$ .
» 566. . . . .	» 1,7 $\mu$ .
» 602 очень жесткая. . . . .	» 1,5 $\mu$ .
Фильтр Чемберлена около 0,2—0,4 $\mu$ .	
» Рейхеля . . . . .	» 0,16—0,18 $\mu$ .

Согласно нашему определению размеров коллоидных частиц, коллоиды могли бы задерживаться только фарфоровыми фильтрами с весьма тонкими порами. Однако Мартин, Мальфитано, Бихольд и др. нашли иные фильтрующие стенки, позволяющие уже механически разделять коллоиды. Мы вскоре увидим, что существуют фильтры, с помощью которых возможно частичное механическое разделение даже молекул. Такими уплотненными фильтрующими средами являются органические и неорганические *студни*.

Если, например, пропитать коллоидом обыкновенную фильтровальную бумагу по очень простому, описанному мною способу <sup>23)</sup>, то пользуясь таким коллоидным или ультрафильтром можно разделить многие коллоидные растворы на дисперсную фазу и дисперсионную среду совершенно так же, как с помощью обыкновенной фильтровальной бумаги отделяют грубо дисперсную муть. И разливаю в такие самодействующие ультрафильтры разбавленный раствор ночной голубой, разведенную

черную тушь, голубой сол\*) золота, гидросол канифоли. Как вы видите, из этих интенсивных окрашенных коллоидных растворов отфильтровывается по каплям совершенно прозрачная дисперсионная среда. Чтобы убедиться в коллоидной природе взятых растворов, я беру ряд обыкновенных непротитанных бумажных фильтров. Каждый из названных растворов проходит окрашенным или мутным через такой фильтр. Таким образом, мы имеем дело с типичными коллоидами. Для облегчения ультрафильтрации, а также для ультрафильтрации через еще более уплотненные мембраны, с успехом применяют разряжение, пользуясь довольно простым приспособлением (рис. 7). Для получения большой фильтрующей поверхности можно поместить ультрафильтр на сито фарфоровой воронки<sup>22)</sup>. Вы видите здесь несколько таких простых ультрафильтров, вполне пригодных для многих целей.

Весьма интересно то обстоятельство, что мы можем изменять проницаемость таких фильтров, прибавляя к студню различные вещества, или же, проще всего, изменяя концентрацию студня. Таким образом, из данного коллоида мы можем выделить фракции с различной степенью дисперсности. Пользуясь студнями самой высокой концентрации, мы можем задержать на фильтре высокодисперсные коллоиды. Наконец, если Вы возьмете неорганические студни, пример которых мы имели вчера в виде берлинской лазури, осажденной в сильно концентрированном растворе, то получите так называемые полупроницаемые стенки, применяемые, как известно, для опытов с осмотическими явлениями. Такая студнеобразная осажденная мембрана из железистосинеродистой меди, напр., настолько плотна, что не пропускает многих растворенных молекул. Этим свойством можно воспользоваться как известно для изме-

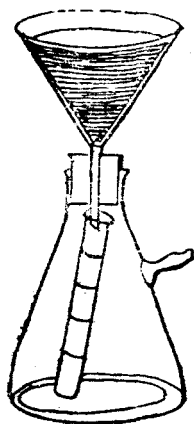


Рис. 7. Простой ультрафильтр.

\*) Немецкие термины Sol и Gel мы переводим согласно предложению акад. Н. К. Кольцова (см. перев. книги Мартин Фишер. Отек. Изд. „Наука“ 1915) словами сол и жель, а не золь и гель, как это часто делается. Действительно, мы говорим ведь „желатина“, а не „гелатина“ и первый слог слова „Solutio“ не произносим „зол“. Ред.

нения концентрации молекулярных растворов, фильтруя их через полупроницаемые мембраны под осмотическим давлением. При соблюдении некоторых условий такой *избирательной* проницаемостью можно не только изменить концентрацию, но и выделить твердую соль из сильно концентрированного раствора. Так, по старым опытам физиолога *Людвига*, глауберова соль выкристаллизовывается из достаточно крепкого раствора, если поместить его в свиной пузырь; только вода диффундирует в концентрированный студень стенок, соль же остается внутри пузыря. Таким образом, обыкновенная фильтрация грубодисперсных осадков, ультрафильтрация коллоидов и осмотическая фильтрация или «сверхультрафильтрация» (*П. П. фон-Веймарн*) смыкаются в цепь непрерывно изменяющихся явлений, проходящих через всю область дисперсных систем.

Мы переходим теперь к *оптическим* явлениям в коллоидной системе; здесь мы находим особенно много красивых и интересных явлений, связанных с изменением степени дисперсности. Быть может, оптическая неоднородность плл, проще говоря, *помутнение* принадлежит к самым общим оптическим явлениям, которые мы можем ожидать в дисперсии. Вообще говоря, дисперсная часть и дисперсионная среда имеют разный коэффициент преломления, вследствие чего луч света не проходит свободно, а преломляется, отражается и отгибается вследствие диффракции. Таково научное определение помутнения, и Вам хорошо известно, что в грубых и микроскопических дисперсиях оно наблюдается особенно ясно. Я напому только белую окраску суспензии кварца, молока, пены. Но при более тщательном исследовании нормальных коллоидов оказывается, что все они являются мутными, как, напр., имеющиеся здесь сульфиды металлов, синевато-черный коллоидный раствор золота и т. д. Как Вы знаете, тонкая муть лучше всего распознается, если рассматривать раствор на черном фоне, когда освещение более или менее односторонне. Такой метод одностороннего освещения много чувствительнее наблюдения в рассеянном или проходящем свете. Вам известно это из хорошо знакомого всем явления: если в затемненную комнату падает пучок лучей, посылаемых солнцем или проекционным фонарем, Вы видите не только светящийся конус, но и массу пылинок, о существовании которых Вы не подозревали при обычном рассеянном свете. Этот метод открытия тончайшей мути был применен еще

Фарадеем для установления дисперсной природы коллоидного раствора золота, который при обычном рассмотрении казался совершенно прозрачным красным раствором.

Дж. Тиндалль особенно широко пользовался этим методом исследования мутей. Поэтому конус лучей, получающийся при сильном одностороннем освещении прозрачного в обычных условиях дисперсида, назван в честь этого исследователя *тиндаллевым конусом*. Большинство типичных коллоидов дают такой конус, и я сейчас воспроизведу перед Вами это во многих отношениях интересное явление.

Свет от дугового фонаря узким пучком падает на сосуд с плоскопараллельными стенками, куда налита дистиллированная вода. Надеюсь—Вы видите только очень слабое свечение воды. Если бы вода была вполне чистой, т. е. не содержала бы очень мелких пылинок и пузырьков воздуха и могла бы быть защищена

от рефлектирующего влияния стенок сосуда, то Вы не заметили бы никакого свечения. Упомяну, между прочим, что имеется экспериментальная возможность получить такую, для невооруженного глаза «оптически пустую» воду.

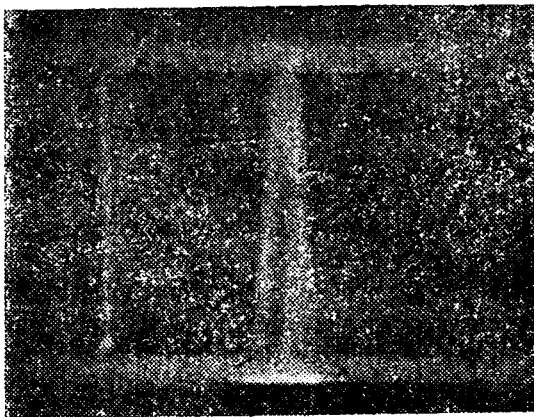


Рис. 8. Конус Тиндалля.

Я приливаю теперь несколько кубических сантиметров совершенно прозрачного коричневого коллоидного раствора серебра и перемешиваю смесь. Вы видите как засиял яркий зеленовато-белый конус лучей (рис. 8). Это и есть знаменитое явление Тиндалля. Я мог бы взять для опыта любой из предъявленных Вам коллоидных растворов, и каждый из них показал бы явление Тиндалля. Конечно, существует целый ряд коллоидов, которые показывают только слабое свечение, несмотря на то, что при испытании на диализ и диффузию они ведут себя как

коллоиды. Таковы, напр., растворы некоторых белковых веществ (серум крови <sup>23</sup>), так назыв. щелочной альбуминат, разбавленная свежее приготовленная кремневая кислота, очень чистый раствор красной конго и т. д. Все эти коллоиды принадлежат ко второму виду эмульсоидов, о котором я уже упоминал и в ближайшей лекции намерен поговорить подробнее. Пока укажу только, что эти коллоиды характеризуются сильной *гидратацией* или *сольватацией*, другими словами их коллоидные частички содержат большое количество дисперсионной среды, из нее они, главным образом, и состоят, или удерживают ее вокруг себя в виде оболочки. Понятно теперь, почему такие коллоиды дают относительно слабый конус. Лучи света только в том случае могут преломляться, отражаться и рассеиваться дисперсной системой, если имеется ясное различие в коэффициентах преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы; это необходимое условие для каждого вида мутн. Но если коллоидные частички в большей своей части состоят из дисперсионной среды, или если молекулы дисперсной фазы, обволакиваясь дисперсионной средой, принимают коллоидные размеры, то в этих случаях очевидно, отсутствует необходимое условие помутнения; слишком незначительно оптическое различие между связанной и свободной дисперсионной средой. Таким образом, в типичных коллоидах, а также в грубых дисперсиях помутнение обнаруживается не всегда. Так грубый стеклянный порошок может оказаться оптически однородным в канадском бальзаме, если коэффициенты преломления стекла и бальзама одинаковы. Таким образом, по одному только отсутствию заметного помутнения еще нельзя констатировать особо высокую степень дисперсности. Следует остерегаться этой часто встречающейся ошибки <sup>24</sup>).

Насколько чувствителен метод *Тиндалля* и как видоизменяется это явление при переходе к молекулярно-дисперсным растворам? Чтобы ответить на этот вопрос, мы должны немного углубиться в теорию *тиндаллева* явления. Помутнение собственно коллоидных растворов зависит, оказывается, гораздо более от других оптических причин, чем от светорассеяния, обнаруживаемого грубо дисперсными системами. В последних светорассеяние является в результате преломления и отражения света: в высоко же дисперсных системах оно обуславливается *дифракцией света*. Нормальное преломление возможно

только в том случае, если размеры частичек больше длины волны падающего на них света. В противном случае имеет место явление диффракции и лучи рассеиваются частичками во все стороны. Согласно определению, коллоидные частички меньше половины длины световой волны, поэтому при освещении смешанным светом они *сильнее* рассеивают лучи с более *короткой* волной, а лучи с более *длинной* волной огибают их, почти не изменяясь. Таким образом, в конусе *Тиндалля* особенно сильно рассеиваются голубые, фиолетовые и ультрафиолетовые лучи; между тем как желтые и красные проходят почти беспрепятственно.

Получается хорошо известное явление перелива цветов—*опалесценция*, к которой мы еще вернемся. Теперь же заметим, что возможно обратное заключение. Можно сказать, что лучи с короткими волнами будут рассеиваться только теми частичками, которые достаточно малы, чтобы рассеивать напр. голубые, желтые или красные лучи. Это особенно и интересует нас в данном случае. Если метод *Тиндалля* мог бы быть настолько улучшен, что мы воспринимали бы не только смешанный тиндаллев свет, не только голубые и фиолетовые, но и напр., ультрафиолетовые лучи, то теоретически мы имели бы возможность наблюдать *неоднородность, помутнение молекулярно-дисперсных систем*. Точно так же, как коллоидные частички задерживают более длинные волны видимого света, молекулы могут оказывать такое же действие на ультрафиолетовые лучи с меньшей длиной волны<sup>25)</sup>. Такое утонченное видоизменение метода *Тиндалля* может быть осуществлено при помощи фотографии, позволяющей, как известно, открывать химически-действующие ультрафиолетовые лучи. Мне удалось наблюдать, что дистиллированная вода, оптически пустая при микроскопическом исследовании, дает неожиданно резкую фотографическую картину, заметно ослабевающую однако при включении толстой стеклянной пластинки (последняя, как известно, сильно поглощает ультрафиолетовые лучи). Более новые исследования других авторов также могут быть истолкованы в том смысле, что, фотографируя «ультрафиолетовый» конус *Тиндалля*, можно констатировать субъективно неуловимую муть<sup>26)</sup>.

Как экспериментально доказать существование такой тончайшей мути в системах переходных между коллоидными и молекулярнодисперсными растворами, а также и в этих по

следних? Общеизвестно, что опыты такого рода относятся к самым деликатным экспериментам физической оптики.

Затруднения появляются, между прочим, вследствие недостаточной чистоты, «оптических загрязнений», пыли, при каждой операции попадающей из воздуха в жидкость. Этим объясняется парадоксальный результат фильтрации и перегонки, после которых количество оптических загрязнений вопреки ожиданиям часто возрастает. Бельгийскому исследователю В. Спрингу удалось открыть несколько очень остроумных методов очищения от оптических загрязнений; так что в результате их при субъективном наблюдении получались оптически пустые жидкости. М. Леблан и В. Кангро, исследуя фотографически такую очищенную жидкость, нашли, что она все-таки действует на пластинку, т.-е. содержит очень тонкую муть. Затем В. Спринг, Лёбри де-Брюен (*Lobry de Bruyn*) и другие пришли к особенно интересному для нас результату. Оказывается, что некоторые молекулярно дисперсные растворы, например, концентрированный раствор тростникового сахара, никоим образом не могут быть получены оптически пустыми, между тем как очищенные теми же методами другие молекулярно дисперсные системы при субъективном наблюдении не давали конуса Тиндалля. Повидимому, здесь как раз мы встречаемся с особенно интересующим нас сейчас переходным явлением, тем более, что тростниковый сахар в концентрированном растворе обнаруживает и в других отношениях некоторое сходство с коллоидным раствором <sup>27)</sup>. В самое последнее время, в Лейпцигском физико-химическом институте Вольский (*P. Wolski*) открыл <sup>28)</sup>, что с помощью вышеописанного принципа ультрафильтрации, работая без доступа воздуха в чрезвычайно деликатных условиях, удастся получить концентрированный раствор тростникового сахара, который при толщине слоя в 45  $\mu$  не дает субъективно видимого конуса Тиндалля. По-моему, на основании этих опытов еще нельзя заключить, что в молекулярно-дисперсных растворах невозможно обнаружить никакой видимой мути. Весьма возможно, что жидкость вполне прозрачная в чрезвычайно тонком слое (45  $\mu$  = 0,045 мм.) окажется мутной в более толстых слоях. Затем фотографический метод и здесь может обнаружить помутнение, соответствующее коротким волнам, ускользающее от субъективного наблюдения. Земная атмосфера может служить самым пока-

зательным примером влияния толщины слоя на возможность открытия мути. При ясном небе никто не примет горный чистый воздух за «мутную среду» и никто также не сможет обнаружить этой мути в толщине воздуха в пять сотых миллиметра. И тем не менее, даже самая чистая атмосфера, взятая в целом слое, проявляет типичные оптические свойства мутной среды. Согласно, лорду Рэлею и другим физикам, эти свойства обуславливаются не частичками пыли или воды, а рассеивающим действием молекул *самого воздуха*. Знаменитый польский исследователь *Смолуховский* наблюдал в тщательно очищенном воздухе даже в условиях лабораторного опыта *тиндаллево* помутнение, которое он называл «молекулярной мутью» <sup>28)</sup>. Вы видите, как трудно установить оптическую неоднородность молекулярно-дисперсных систем: приходится считаться не только с загрязнениями, но также и с толщиной слоя, интенсивностью освещения, с субъективным или объективным методом исследования. Пока имеются только указания <sup>29)</sup>, что и в молекулярно-дисперсной системе замечается оптическая неоднородность в особенности при значительной толщине слоя и в лучах небольшой длины волны.

Хотя бесспорное экспериментальное обнаружение настоящей молекулярной мути чрезвычайно затруднительно, однако в силу представления о непрерывности явлений, мы все-же приходим к выводу, что в будущем этот вопрос, наверно, будет решен в положительном смысле.

Это представление о непрерывности ведет нас еще дальше <sup>29a)</sup>: прежде всего теоретически ничто не мешает нам привлечь лучи с еще более короткой волной для открытия оптической неоднородности, взять напр., рентгеновы лучи с длиной волны около 0,04—0,06 дм, которые по исследованиям Бэркле (C. Barkla) и других, также подвержены явлениям диффракции. Для этой проблемы особенно важны новейшие исследования *М. Лауэ*, *обоих Браггов*, *П. Дебая* и их сотрудников по анализу структуры кристаллов при помощи рентгеновых лучей. Как известно, этим исследователям удалось сфотографировать диффракционные изображения рентгеновых лучей, прошедших через кристалл. Получается ряд световых пятнышек, расположение которых соответствует расположению *атомов* в кристалле. Каждая такая точка на фотографической пластинке получается как-будто от концентрированного конуса рент-



геновых лучей, от *рентгено-тиндаллева конуса*, который в зависимости от ориентировки атомов в кристалле по разным направлениям светит с неодинаковой силой<sup>30</sup>). Даже в такой «гомогенной» жидкости как бензол *П. Дебай* и *В. Шеррер* обнаружили диффракцию проходящих рентгеновых лучей. Это явление может дать материал для суждения о величине и форме молекул бензола. Таким образом, и в этой области высшей степени дисперсности мы снова констатируем блестящее подтверждение опытом теоретических предвидений.

Макроскопическая муть в грубо-дисперсных системах, конус *Тиндалля* в типичных коллоидах, а может быть и в некоторых молекулярных дисперсиях, невидимый ультрафиолетовый конус и *рентгено-тиндаллев конус* в так называемых гомогенных системах—разве возможно лучшее доказательство фактической непрерывности явлений и свойств в различных классах дисперсных систем, чем этот ряд явлений!

Разрешите мне еще раз вернуться к явлению *Тиндалля* в типичных коллоидах, так как оно служит исходным пунктом для целого ряда исследований, установивших очень важный метод новейшей коллоидной химии.

Я упоминал уже, что мельчайшие невидимые частички пыли загораются блеском в проходящем солнечном луче. При более глубоком анализе этого явления оказалось, что такие частички имеют как бы светящийся край, они окружены сиянием или ореолом, который вы можете наблюдать при солнечном закате вокруг силуэтов предметов, находящихся между вами и солнцем. Чем меньше частица, тем более сжимается этот светящийся ободок, теряя геометрическое подобие охватываемого им предмета, и, наконец, он сливается в одно светящееся пятно. Подобное явление наблюдается в микроскопе, если работать с боковым освещением на темном поле, т.-е. в таких же условиях, как при *тиндаллевом конусе*, рассматриваемом на темном экране. Теперь я прошу вас припомнить, что явление диффракции дают частички, меньшие длины волны освещающего их света. Граница применимости обыкновенного микроскопа, точнее предел так называемой геометрической возможности изображения точно так же определяется длиной световой волны; *диффракционные* изображения или вернее *диффракционные отблески* (зайчики) мы можем получить только для частичек меньших, чем длина световой волны.

Таким образом возможно открытие отдельных частичек *меньших* длины световой волны, хотя геометрическая форма их и ускользает при этом от наблюдения. Этот метод называется *ультрамикроскопическим* и с его помощью является возможность сделать видимыми отдельные частички, ибо размеры их, согласно определению дисперсных систем, меньше длины световой волны. *Впервые это удалось двум немецким исследователям—Г. Зидентопфу и Р. Зигмонди, которым мы и обязаны разработкой ультрамикроскопического метода. Ценность этого приема вполне очевидна; ибо таким именно путем мы*

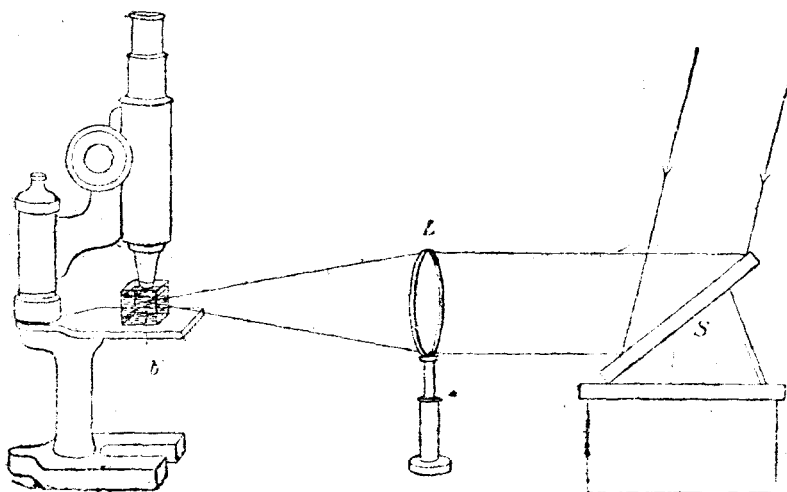


Рис. 9. Простейший ультрамикроскопический аппарат по Зигмонди.

можем непосредственно наблюдать постепенный переход от грубодисперсных раздроблений к коллоидным частичкам. Вы получите, может быть, самое простое и наглядное видоизменение ультрамикроскопического способа, если будете рассматривать в лупу или микроскоп конус *Тиндалля*. Впрочем, еще бельгийский исследователь *В. Спринг* пользовался увеличительным стеклом при наблюдении конуса *Тиндалля*. Точно так же предшественниками нашего современного ультрамикроскопа являются давно известные приспособления для наблюдения в микроскопе при отраженном свете, которыми пользуются бактериологи и исследователи диатомей. Разумеется, возможно применить и более сильное увеличение для оптического анализа конуса *Тиндалля*; можно установить прибор таким образом, что самая яркая

часть узкого конуса *Тиндалля* придется как раз под объективом микроскопа, как это в простейшем виде изображено на рисунке 9. Подробное рассмотрение различных специальных конструкций ультрамикроскопов завело бы нас слишком далеко; точно так же невозможно дать здесь исчерпывающее описание различных наблюдений с помощью ультрамикроскопического метода. Упомяну только, что суспензионные коллоиды, коллоидные растворы металлов, напр., дают часто разнообразные красивые и очень красочные ультракартины. Конус *Тиндалля* в коллоидном золоте состоит из бесчисленного множества сверкающих частичек, прекрасно показывающих то броуново движение, о котором мы говорили раньше. Другие коллоиды, напр., растворы белков, или некоторых красящих веществ не расчлняются на видимые «ультрамикроны». Это происходит не потому, что частички слишком малы, а вследствие их сильной гидратации и стало-быть слабой разнице в преломлении лучей коллоидом и дисперсионной средой <sup>31)</sup>, о чем уже упоминалось ранее. Все эти явления лучше показывать, чем описывать и потому позвольте мне демонстрировать их после лекции <sup>32)</sup>. Что касается вопроса о предельных размерах частиц, видимых в ультрамикроскоп, вопроса, особенно интересного для нашего представления о непрерывности, — то, может быть, достаточно указать что граница видимости сильно зависит от интенсивности освещения. Солнечный свет или свет дуговой лампы дает возможность различать диффракционные отблески диаметром в несколько  $\mu$ . Конечно, работа с такими сильными источниками света часто затрудняется энергичным фотохимическим действием света на объект наблюдения. С точки зрения идеи непрерывности особенно важен факт получения *Р. Зигмонди* розового коллоида золота настолько высоко-дисперсного, что отдельные частички его невидимы в ультрамикроскоп даже в солнечном свете; наблюдается полная аналогия с ранее упомянутым раствором коллоидного золота, который обладал уже заметной способностью к диффузии.

Во многих отношениях интересно явление *цветности* коллоидных систем. Простейшим видом этого явления оказывается уже упоминавшаяся *опалесценция*, — «цвет бесцветных коллоидов». Цвет различных твердых, жидких и газообразных коллоидов на темном фоне в отраженном свете приближается к голубому и фиолетовому тонам, а в проходящем свете пере-

ходит в желтый и красный. Вы можете наблюдать это в чистых растворах желатины или белка, в этом коллоиде мастики (получаемом приливанием к воде капель щелочного раствора мастики), в молочном стекле, в так называемом молочном опале <sup>33)</sup>, а также в различных газообразных коллоидах. Земная атмосфера является великолепным примером газообразного дисперсоида с опалесцирующей окраской. В безоблачный день на *темном* фоне мирового пространства этот небесный дисперсоид оказывается окрашенным в голубой цвет; но если вы будете рассматривать его *против солнца*, напр., в часы солнечного заката или восхода, вы получите соответствующую желтую или красную опалесцирующую окраску. Как уже выяснялось, опалесценция вызывается тем обстоятельством, что желтые или красные лучи с длинной волной меньше изменяются высоко-дисперсной системой, меньше отклоняются в сторону и потому могут проникать сквозь коллоид. Наоборот, голубые и фиолетовые лучи с короткими волнами относительно больше подвержены такому всестороннему рассеянию.

В дисперсных системах, состоящих из двух бесцветных веществ, можно наблюдать, кроме желтого и голубого, и различные другие цвета. Я заготовил здесь скляночку с полимеризованным *этиловым эфиром коричной кислоты*. Вы видите великолепную зелено-красную опалесценцию, переходящую в голубовато желтую при нагревании.

Как показывает опыт *Тиндаля*, эта система состоит из коллоидной смеси полимеризованного и мономолекулярного эфира. Совершенно аналогичное явление цветности вы найдете в студнеобразном коллоидном хлористом натрии. Таную опалесцирующую окраску *Христиансена* вы получите, если суспензируете порошок хлористого натрия в смеси бензола с сероуглеродом, которая практически имеет тот же коэффициент преломления, как и сам хлористый натрий. Разбор теории этого интересного явления цветности завел бы нас слишком далеко <sup>34)</sup>

Эта опалесцирующая окраска также меняется с изменением степени дисперсности. Грубо дисперсные системы дают только слабую опалесценцию; но в коллоидной области интенсивность окраски чрезвычайно возрастает. Что касается опалесценции в молекулярно-дисперсных системах, то, как уже упоминалось,

Лорд Рэлей, Смолуковский и др. исследователи считают возможным приписать возникновение опалесценции рассеивающему действию газовых молекул. По крайней мере часть наблюдаемой в небе опалесценции вызывается такой избирательной диффракцией молекул воздуха.

Если мы признаем возможность такой молекулярной опалесценции, то остается однако несомненным очень сильное падение *интенсивности* опалесцирующей окраски в молекулярно-дисперсных системах, как это видно на любом бесцветном растворе соли. Она становится заметной только в таких

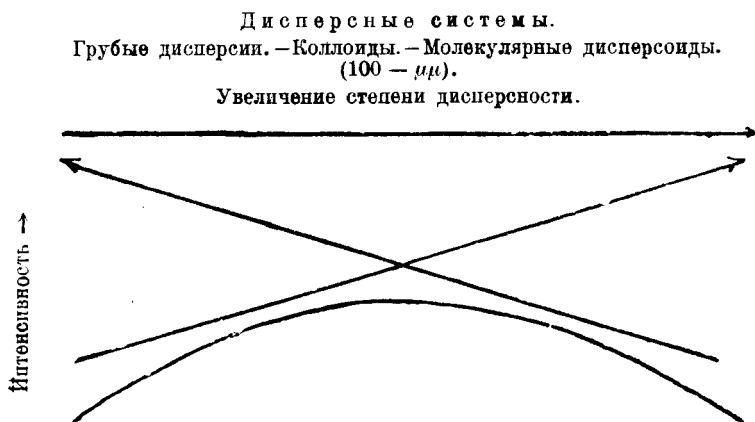


Рис. 10. Стрелка, идущая слева снизу направо вверх, обозначает постепенный переход от броунова движения к диффузии, диализу и т. д. Стрелка, справа снизу влево вверх, обозначает переход от способности к фильтрации и т. д. к помутнению.

Дуга внизу обозначает изменение степени опалесценции, цветности, каталитической способности и т. д. с максимумом в области коллоидов.

толстых слоях, какой мы имеем, напр., в земной атмосфере. Здесь в первый раз нам встречается интересный случай, когда свойство дисперсной системы имеет *максимум* и притом как раз в области коллоидов. До сих пор мы имели дело только с такими свойствами, которые или как броуново движение и скорость диффузии непрерывно возрастают с увеличением степени дисперсности, или же, как напр. явление помутнения, непрерывно понижаются в своей интенсивности при переходе от грубых дисперсий через коллоидные растворы к области

молекулярной дисперсности. Теперь Вы убедились в существовании иных соотношений между свойствами и степенью дисперсности, и в дальнейшем мы изучим еще другие свойства, чрезвычайно интересные именно по своей способности давать максимум или минимум как раз в области коллоидной дисперсности, что изображено наглядно на прилагаемой схеме (рис. 10). *Интенсивность* цвета коллоидных растворов, как видно, также проходит через максимум с возрастанием степени дисперсности. Коллоидные металлы, сульфиды и т. д. даже в весьма незначительных концентрациях дают настолько сильную окраску, что она может служить для качественного определения следов этих металлов, с чем мы еще встретимся в одной из ближайших лекций. При известных условиях такие коллоиды могут поспорить в интенсивности цвета с знаменитыми анилиновыми красками. Так, если интенсивность окраски фуксина оценить в произвольных единицах *пятью*, то интенсивность окраски коллоидной гидроокиси железа будет приблизительно столько же. для трехсернистого мышьяка она доходит до 100, а для

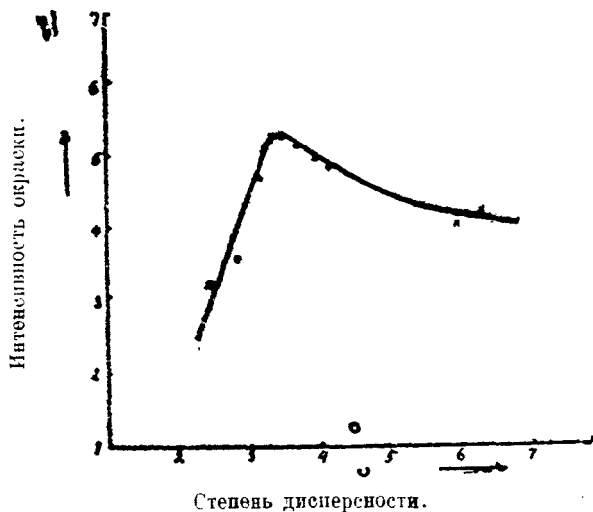


Рис. 11. Зависимость интенсивности окраски коллоидного золота от степени дисперсности, по *Сведбергу*.

коллоидного золота даже до 2000 единиц (*Сведберг*). Если исследовать какое-либо вещество в различных степенях дисперсности, то оказывается, что *интенсивность его цвета* про-

*ходит через максимум в коллоидной области.* Если мы возьмем в виде примера золото, то совершенно ясно, что черный грубо дисперсный осадок золота обладает значительно меньшей кроющей способностью, чем коллоидный раствор его с тем же содержанием металла. Этот раствор «обесцвечивается» при так называемой коагуляции или осаждении коллоида золота, выпадают в небольшом количестве хлопья с минимальной кроющей способностью. С другой стороны, вы, может быть, помните, что для получения коллоидного раствора я брал практически бесцветное хлорное золото, почти совсем не обнаруживающее бурой окраски ионов золота. Из этого бесцветного раствора получаются однако интенсивно окрашенные красный и синий коллоиды золота. Итак, цвет коллоидного золота, несомненно, более интенсивен, чем грубо дисперсного, молекулярно дисперсного и ионнодисперсного золота: максимум интенсивности достигается в коллоидной области. Для полноты картины диаграмма по *Сведбергу* (рис. 11) количественно подтверждает вам существование максимума в коллоидной области.

На ряду с интенсивностью поражает красота и *разнообразие* коллоидных окрасок. Я уже показывал вам красное и голубое золото, и вы, может быть, знаете, что осаждением, напр., шавелевой кислотой, можно получить иногда и зеленый дисперсоид золота. Чрезвычайно разнообразны цвета коллоидных платины и серебра. Это дает даже основание назвать, по крайней мере, эти три металла, золото, серебро и платину *пантохромными* в коллоидном состоянии. У меня имеется здесь несколько пластинок, покрытых по способу *Люпто-Крамера* (и даже приготовленных им самим) разноцветными коллоидами серебра в желатине <sup>35</sup>). Вы видите желтую, оранжевую, красную, фиолетовую и голубую окраски, и, наконец я могу вам показать на этой пластинке зеленый коллоид серебра <sup>36</sup>). Сейчас пластинка окрашена в не яркий серофиолетовый цвет; я погружаю ее в воду на несколько секунд, и Вы замечаете, как мутно-серая окраска переходит в прозрачный чистый темнозеленый тон. Все эти тона принадлежат коллоидному серебру, и естественно возникает вопрос о причинах такого разнообразия. Надо указать, что американец *Карей Ли* еще раньше наблюдал и исследовал это разнообразие цветов коллоидных золота и серебра.

Господа, из новых исследований с несомненностью вытекает, что разнообразие цветов одного и того же металла в коллоидном состоянии зависит главным образом от *различной степени дисперсности* взятого коллоида. Внутри данных рамок коллоидных величин, приблизительно от 100 до 1  $\mu$ , степень дисперсности может принимать различные значения. Ее изменениями и обусловливается прежде всего разнообразие окрасок. Чтобы показать справедливость этого заявления, я прибавляю к красному раствору коллоидного золота немного хлористого бария и перемешиваю раствор. Вам, может быть, уже известно, что от такой добавки коллоидное золото свертывается, превращается в грубо дисперсный осадок. Но в первый момент Вы видите *изменение цвета* раствора, он становится более фиолетовым, через некоторое время переходит в голубой и затем постепенно в черно-серый <sup>37)</sup>. Точно так же и разнообразие в цветах коллоидного серебра обусловливается величиной частичек, что видно и по способам приготовления таких растворов; на этом однако я не могу здесь останавливаться. *Последовательность* цветов при изменениях степени дисперсности оказывается вполне определенной. Высоко дисперсные металлы окрашены в желтый или оранжевый цвет, для них максимум абсорбции лежит в фиолетовой или голубой части спектра. С понижением степени дисперсности окраска переходит от желтой через оранжевую к красной, фиолетовой, голубой и, даже, к зеленой; максимум абсорбции с понижением степени дисперсности сдвигается, следовательно, к более длинным волнам <sup>38)</sup>. Здесь замечается та же самая правильность, которая часто наблюдается, между прочим, в органических красящих веществах. Если проследить цветность в пределах гомологической серии сходных по строению красящих веществ, то простейший член ряда обычно желтого цвета, а цвет высокомолекулярных красящих веществ часто оказывается голубым или фиолетовым. Особо красивым примером этой связи между степенью дисперсности и цветом я обязан моему ученику *Р. Ауэрбаху*. <sup>39)</sup> Я помещаю эту кювету с разбавленным раствором *гипосульфита* натрия в интенсивном свете проекционного фонаря и добавляю несколько кубиков разбавленной *фосфорной кислоты*.

Как вы знаете, соль разлагается кислотой с выделением элементарной серы. При определенных концентрациях сера



выделяется сперва в виде коллоидных частичек; постепенно частички растут и, наконец, возникает молочная муть грубо-дисперсной серы. В процессе этого самопроизвольного постепенного увеличения частичек непрерывно изменяется цвет системы. Возникает поразительно ясная и красивая серия цветов. Вы видите (в проходящем свете): прежде всего появляется *желтая окраска*, быстро переходящая в *оранжевую*. Через минуту—опыт продолжается около четверти часа—мы наблюдаем переход к ясно выраженному красному цвету. Через пять минут образуется фиалковый (фиолетовый), затем чудесный определенно голубой цвет, который приобретает иногда *зеленоватый оттенок*. Затем окраска бледнеет, система становится непрозрачной или «серой». Вы видите, что даже такой диэлектрик, как сера, не только меняет цвет в зависимости от степени дисперсности, но и делает это согласно общему правилу. Приведенный пример замечателен тем, что перемена цветности вызывается здесь не какими-либо прибавками «чуждых» электролитов, а простым изменением степени дисперсности при самопроизвольном увеличении выделяющихся частиц.

Как обстоит, однако, дело с *переходными явлениями* между коллоидными, грубо-дисперсными и молекулярно-дисперсными системами? В силу самого определения коллоидной системы мы не только имеем право, но и обязаны осведомиться об изменениях свойств при переходе к соседней области дисперсидов. Я говорил уже Вам, что цвет коллоидных металлов—возьмем сперва золото—с понижением степени дисперсности переходит от красного к фиолетовому и затем к голубому. Вы имели случай и на опыте убедиться в действительном порядке этих изменений. Каков же цвет еще менее коллоидного, т. е. грубо дисперсного золота? (Разумеется, речь идет лишь об окраске в *проходящем свете*). Вам всем, конечно, хорошо известен *зеленый* цвет тонкого золотого листочка, и Вы видели также, что золото можно получить иногда в виде зеленоватого осадка. Таким образом, на этой половине коллоидной области наблюдается полнейшая непрерывность в изменении цвета. Как изменится теперь цвет при переходе к молекулярно или ионно-дисперсному золоту? Наиболее высоко дисперсное золото, какое только возможно было до сих пор получить, обладает окраской изменяющейся от *рубиново-до желтокрасной* <sup>40)</sup>. С другой стороны мы знаем, что в присутствии бесцветного аниона ион

золота бурого или оранжевого цвета. Более точное изучение этих переходных явлений возможно только при помощи спектроскопического метода. Пользуясь им, *Сведберг* показал, что наблюдается тем большее сходство между кривыми абсорбции коллоидного и ионного золота, чем выше дисперсность взятого коллоида <sup>41)</sup>. Это отношение наглядно поясняется прилагаемыми кривыми абсорбции по *Сведбергу* (рис. 12). Нижняя кривая изображает изменение абсорбции молекулярного хлорного золота; верхняя—тоже самое для относительно грубых коллоидов золота; промежуточные кривые характеризуют абсорбцию коллоидов золота с более высокой степенью дисперсности.

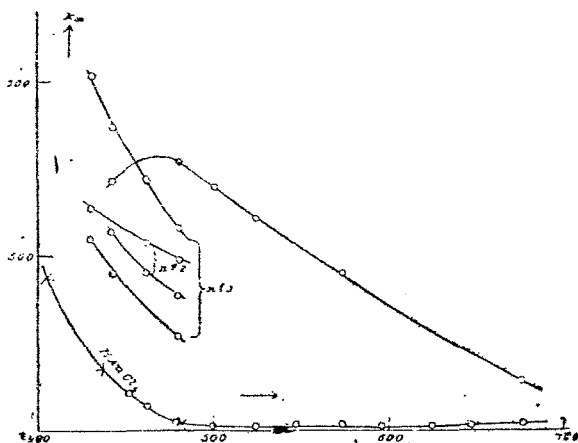


Рис. 12. Зависимость абсорбции коллоидного золота от степени дисперсности (по *The Svedberg*). Нижняя кривая обозначает кривую абсорбции молекулярного хлорного золота, верхняя—то же самое для относительно грубых коллоидов золота, промежуточные—абсорбцию коллоидов золота с более высокой степенью дисперсности.

Остановимся на цвете коллоидного серебра. Здесь также цвет меняется от желтого к оранжевому, красному, фиолетовому, голубому и, наконец, в самых грубых коллоидах переходит в зеленый. По *Р. Квинке* и друг., цвет тонкого серебряного листика также лежит в пределах между зеленым и голубым. Здесь наблюдается полное согласие. С другой стороны, высоко-дисперсный серебряный сол оказывается в проходящем свете красиво желтым или зеленым, иначе говоря, его максимум абсорбции лежит в фиолетовой, или даже в ультрафиоле-

товой части спектра. Чем выше дисперсность такого серебряного сола, тем он прозрачнее, тем слабее его окраска. Работая с большими объемами сильно разбавленных растворов, т.-е. при особо благоприятных условиях для возникновения высокодисперсных коллоидов, получают иногда столь слабую желтую окраску, что по ней трудно даже судить, произошло ли действительно восстановление серебра. Это постепенное осветление и почти полное исчезновение окраски даже в толстых слоях высокодисперсных коллоидов указывает на переход цвета коллоида в цвет иона серебра. Последний в присутствии бесцветных анионов бесцветен, как известно, даже в видимом спектре.

Аналогичная последовательность наблюдается и для цветов коллоидной платины: наиболее высоко-дисперсный коллоид полученный Л. Вёлером, оранжево-красного цвета; платиновые соли — оранжево-желтого цвета. Не

только для коллоидных металлов, но и для органических коллоидов, напр., для красящих веществ, имеют место те же отношения. Чтобы дать Вам еще один

количественный пример, я покажу кривые абсорбции индиго в различных степенях дисперсности (по Сведбергу, рис. 13).

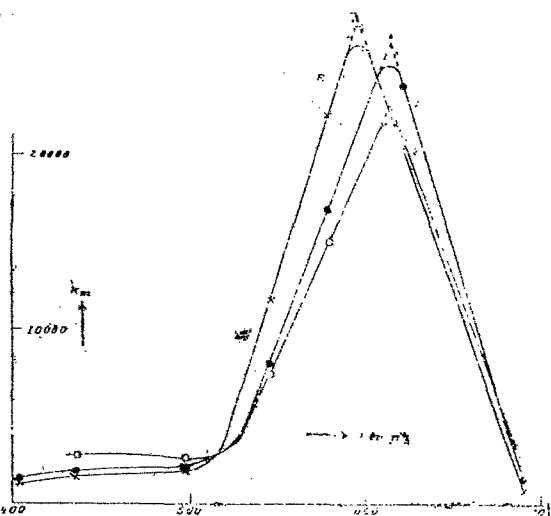


Рис. 13. Абсорбция различных дисперсных растворов индиго (по The Svedberg).

В коллоидном водном растворе индиго, как известно, синего цвета, в молекулярных растворах, напр., в горячем керосине или в хлороформе — варьирует от красного до фиолетового. На рис. 13 нижняя кривая характеризует спектр поглощения старого, т.-е. относительно грубо-дисперсного коллоидного раствора, средняя кривая соответствует нормальному коллоидному раствору

и, наконец, верхняя кривая—молекулярному индиго в хлороформе. Вы видите, как с увеличением степени дисперсности поднимаются эти кривые и затем сдвигаются в направлении более длинных волн <sup>42)</sup>.

Этот принцип непрерывности изменений в дисперсных системах справедлив не только для интенсивности и рода окраски, но и для других оптических свойств, напр., для *оптического вращения*. На рис. 14 изображен ряд кривых, характеризующих оптическое вращение *таннина* в состояниях различной дисперсности по исследованиям докладчика с Е. Навассаром <sup>43)</sup>. Обыкновенный водный раствор таннина представляет собой так называемую *полидисперсную* систему, т.-е. систему с частичками различной степени дисперсности. Главным обра-

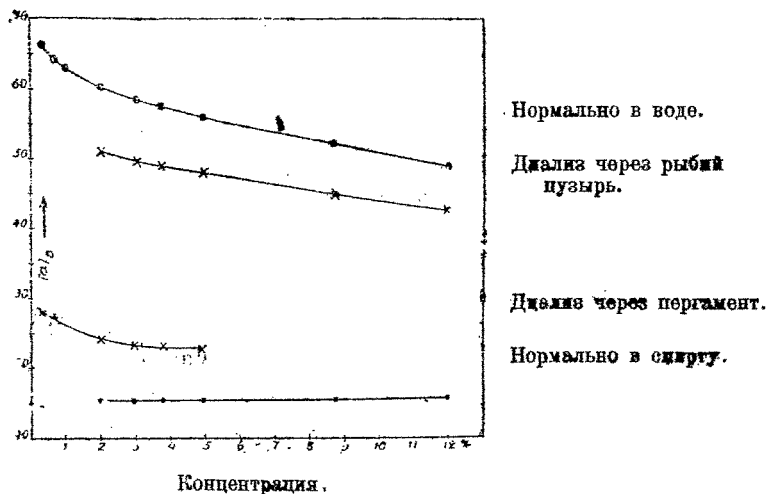


Рис. 14. Влияние степени дисперсности на оптическое вращение.

зом таннин растворяется однако в воде коллоидно, некоторая часть его может проходить через пергаментную мембрану (что было известно еще Грэму) и является, следовательно, высокодисперсной. Пользуясь диализирующими мембранами различной плотности, можно осуществить разделение водного таннина на фракции. В органических растворителях, наконец, таннин растворяется молекулярно. При сравнении способности этих растворов к оптическому вращению ясно обнаруживается максимальное вращение грубо-

дисперсного танина и, наоборот, минимальная оптическая активность молекулярно дисперсной формы. Верхняя и нижняя кривые (рис. 14) характеризуют отношения этих двух растворов, резко отличающихся своей степенью дисперсности. Промежуточные кривые соответствуют оптическому вращению растворов танина, диализованных через пергаментную бумагу и через рыбий пузырь. Уменьшающаяся величина пор взятой серии мембран и увеличивающаяся степень дисперсности диализующего через них танина находятся в полном согласии с порядком кривых оптического вращения. Удельное оптическое вращение танина непрерывно возрастает при постепенном переходе молекулярного раствора в коллоидный.

Я думаю, Вы согласитесь со мною, что изменение оптических свойств в связи с изменением степени дисперсности особенно убедительно говорит за целесообразность приложения здесь принципа непрерывности.

Однако, далеко не все физические свойства дисперсных систем подробно и систематично изучены именно с этой точки зрения. Многих переходных явлений, мы еще не знаем, что, впрочем и неудивительно, ибо и самая постановка вопроса стала возможной не более десяти лет тому назад <sup>44)</sup>. Так, в области *электрических* отношений коллоидов еще много неясного и запутанного; здесь мы еще очень мало знаем о связи их со степенью дисперсности. Но так как этот ряд свойств играет большую роль в специальной коллоидной химии, мне придется посвятить несколько слов и опытов и этой области явлений. Большинство коллоидных систем, а также и грубых дисперсий, обладают *электрическим зарядом*. Существование этого электрического заряда, а равно знак его определяется пропусканием тока через систему. Если имеется электрический заряд, коллоиды переносятся в электрическом поле; мы наблюдаем явление *электрофореза*. Проще всего наблюдать это явление в капле дисперсоида на предметном стекле под микроскопом, если поместить в каплю два проволочных электрода; можно также налить дисперсоид в U-образную трубку и затем пропустить через него ток. Здесь в одной из трубок — сол мастики, в другой — коллоидная гидроокись железа <sup>45)</sup>. Через обе трубки я пропускаю городской ток в 110 вольт в течение приблиз. 5 минут <sup>46)</sup>. Трубки включены параллельно, и направо от Вас находится положительный полюс, *анод*. Вы видите, как в трубочке с

мастикой жидкость почти обесцвечивается у *катода*, между тем как у *анода* наблюдается сгущение мути. Таким образом, мастика переносится к положительному полюсу. Она заряжена отрицательно. Обратное отношение вы наблюдаете у гидроокиси железа; коллоид в толстых слоях накапливается у *катода*: он несёт, следовательно, положительный заряд.

Часто Вы можете определить знак заряда чрезвычайно простым способом без помощи электрического тока. Здесь повешено несколько полосок обыкновенной фильтровальной бумаги, концы которых погружены в различные коллоидные растворы. Как Вы знаете, капиллярность заставляет жидкость подниматься по этим полоскам. У меня взяты растворы двух синих коллоидных красок: *щелочной голубой* и *ночной голубой*. И погружаю концы полосок в эти растворы, и, Вы видите, красящее вещество из раствора щелочной *голубой* капиллярно поднимается вверх *одновременно* с водной дисперсионной средой; хотя вода и обгоняет немного краску, но последняя все же передвигается кверху и может в четверть часа пройти десять и более сантиметров. Совсем по другому ведет себя *ночная голубая*. Здесь вода далеко обогнала краску. Произошло разделение красящего вещества от дисперсионной фазы, и через четверть часа краска, хотя и сильно сконцентрируется около линии погружения, но не поднимается вслед за водой <sup>47)</sup>. Здесь Вы увидите два аналогичных опыта; одна и та же дисперсная фаза, а именно коллоидный *графит*, «капилларизуется» в двух различных дисперсионных средах. В одной чашке налит водный коллоидный *графит* (аквадаг), в другой—коллоидный *графит* в минеральном масле (ойльдаг), немного разбавленном лигроином. Аквадаг, почти не отделяясь, поднимается одновременно с водой, между тем коллоидная фаза ойльдага скопляется и концентрируется внизу, а немного желтоватая дисперсионная среда поднимается кверху. Господа, согласно исследованиям *Ф. Фихтера* и *Н. Сальбама*, это различное отношение к капиллярному поднятию обуславливается различием в электрическом заряде коллоидов. *Отрицательно* заряженные коллоиды поднимаются вместе со своей дисперсионной средой, между тем как положительно заряженные коллоиды *удерживаются* на границе погружения и отделяются от дисперсионной среды. Объяснение этого различного

отношения заключается, повидимому, в том, что фильтровальная бумага при соприкосновении с водой и особенно при поднятии последней, сама воспринимает отрицательный электрический заряд. Если положительно заряженный коллоид приходит в соприкосновение с отрицательно заряженной поверхностью фильтровальной бумаги, то он удерживается и фиксируется вследствие электростатического притяжения; отрицательно заряженные коллоиды, благодаря одноименности заряда, могут подниматься по бумаге <sup>48)</sup>.

Очень важен, хотя часто и упускается из виду, факт непостоянства электрического заряда для одной и той же дисперсной фазы <sup>49)</sup>. Коллоидные металлы и сульфиды, напр., в водной, дисперсионной среде обычно заряжены отрицательно. Существуют однако и отрицательные соли гидроксиды железа. Особенно поразительна демонстрация этой изменчивости электрического заряда в опыте А. Лоттермозера. Приготавливая коллоидный раствор иодистого серебра смешением двух разбавленных растворов азотно-кислого серебра и иодистого калия, можно получить по желанию или положительный, или отрицательный коллоид иодистого серебра. Если приливать раствор иодистого калия в раствор азотно-кислого серебра, так что сперва будет избыток последнего, то мы получим положительно заряженный коллоид. Если же, наоборот, приливать нитрат к иодиду, так что иодид сперва находится в избытке, то получается отрицательно заряженный коллоид. Затем известны коллоиды, обладающие очень слабым или почти незаметным электрическим зарядом. К таким системам принадлежат тщательно освобожденные от электролитов растворы белка или крахмала. Коллоид золота также может «разряжаться» и «перезаряжаться» осторожным добавлением серно-кислого алюминия. Тогда совершенно не наблюдается электрофореза или же он имеет место в направлении к положительному полюсу. Скорость электрофоретического переноса оказывается приблизительно величиной такого же порядка, как скорости ионов и грубо-дисперсных частиц. Пока еще отсутствуют более точные исследования отношений между степенью дисперсности и скоростью электрофореза, но из этого никак не следует, что между ними не существует определенной зависимости <sup>50)</sup>. Впрочем, изучение более крупных или комплексных ионов показало, что в молекулярно-дисперсной области скорость переноса падает

с уменьшением степени дисперсности. Отсюда можно предположить, что коллоиды проявляют еще меньшую скорость переноса.

Если мы поставим вопрос о переходных явлениях, то пока еще здесь трудно установить такие простые и ясные отношения, какие замечены в оптических свойствах различных дисперсных систем. Мешает упомянутый недостаток систематических исследований; не последней причиной является также и сложность этой области. В новейшей коллоиднохимической литературе встречается много рассуждений на тему, возможно ли признать коллоиды «ионами». Все зависит от того, что разуметь под понятием ион. Если понимать ион как материальный носитель электричества, то грубо-дисперсные и коллоидные частички также оказываются ионами, так как в процессе электрофореза массы электричества переносятся движущимися дисперсными частичками, но если ион понимать как носитель электричества, к которому приложим закон Фарадея о переносе равных масс электричества эквивалентными количествами веществ, то тогда, конечно, коллоидные и грубо-дисперсные частички не могут считаться ионами. До сих пор еще никто не доказал справедливость закона Фарадея для катафореза, а наши опыты говорят даже за то, что он в своей обычной форме во всяком случае к коллоидам неприменим <sup>51)</sup>. Зависимость между концентрацией и электрофоретической «проводимостью» также отличается от соответствующих отношений в молекулярно-дисперсных электролитах и т. д. Несколько интересных аналогий можно провести между отношениями коллоидов и свойствами ионов другого рода, ионов, обуславливающих электрическую проводимость газов <sup>52)</sup>. Среди различных газовых ионов имеются также ионы, не подчиняющиеся закону Фарадея, но обнаруживающие свои собственные закономерности. У них также наблюдается иная связь между разбавлением и проводимостью, чем это имеет место в водных электролитах. Существуют газообразные системы с носителями электричества одного вида, так что проводимость, как и при коллоидном электрофорезе, обуславливается, главным образом, положительными или же отрицательными ионами. Точно так же почти в одном только направлении имеет место и перенос материальных частиц. Движущиеся газовые ионы отклоняются возбужденным магнитным полем совершенно так же, как



коллоиды, что пока не наблюдалось еще в нормальных водных электролитах <sup>53</sup>). Быть может, дальнейшее исследование аналогий между электрофорезом и явлениями проводимости в газах окажется богаче результатами и даст больше материала для подкрепления наших представлений о непрерывности свойств, чем сравнение коллоидов с водными электролитами, почти исключительно применявшееся до сих пор.

В заключение позвольте мне остановиться на ряде свойств, еще более отчетливо выявляющих значение степени дисперсности для физико-химических отношений дисперсной системы. Достаточно установлен факт изменчивости таких фундаментальных величин как максимальная *растворимость*, *точка замерзания или плавления*, которые меняются с величиной частичек взятого вещества. Так молекулярно-дисперсная растворимость твердых тел, как вы знаете, непрерывно растет с *возрастанием степени дисперсности*. Как далеко идет это изменение, можно видеть по старым опытам Г. Стаса, который нашел, что растворимость хлопьевидного, т.-е. приблизительно коллоидного хлористого серебра, более чем в сто раз выше растворимости зерненого, т.-е. грубо-дисперсного препарата <sup>54</sup>). Это явление свойственно не только хлористому серебру. Все исследованные твердые тела повышают свою растворимость в высоко-дисперсном состоянии. Аналогичным образом температура замерзания воды понижается не только в присутствии молекулярно-дисперсной фазы, но и в том случае, если вода замерзает в *капиллярных порах* тела, находясь как бы в некотором *дисперсном* состоянии. Конус глины, пропитанный водой, замерзает только при  $-0,7^{\circ}$ , а сырая фильтровальная бумага затвердевает при  $-0,1^{\circ}$ . Надо заметить, что мы имеем здесь дело не с температурами *[переохлаждения]*, а с подлинными температурами затвердевания. Таким образом, температура определенная в капиллярных трубках, может оказаться значительно ниже истинной. Отсюда не так далеко до мысли, что понижение температуры замерзания в молекулярно-дисперсных системах также обуславливается капиллярными явлениями; молекулы и ионы разделяют растворитель на такие малые и многочисленные капиллярные частицы, что небольшое понижение температуры замерзания, наблюдаемое в грубо-дисперсном глиняном конусе, суммируется здесь в известное и значительное понижение температуры затвердевания молекулярно-дисперсных растворов <sup>55</sup>).

Температура плавления также зависит от степени дисперсности; она *понижается* с увеличением последней. Далеко не все органики, почти ежедневно определяющие температуру плавления, знают, насколько велико это понижение. Так, П. Павлов <sup>56)</sup> указывает, что тончайшие, но еще микроскопические пылинки салол, антипирина и т. д. плавятся на семь градусов ниже, чем более грубые частички тех же веществ. В только что появившейся работе Ф. Мейсснер <sup>57)</sup> указывает, что это влияние обнаруживается только при субмикроскопической величине частиц. Таким образом, вопрос о величине частиц, при которой наблюдается понижение температуры плавления, остается еще спорным.

Теперь представьте себе, что все эти вариации физико-химических свойств, наблюдавшиеся до сих пор в относительно грубодисперсных системах, захватывают также область коллоидной дисперсности. Здесь каждое свойство может проявиться с иной силой, и неудивительна поэтому склонность коллоидов к таким физическим реакциям, какие не свойственны веществу в неразделенном или грубодисперсном состоянии. По старому, так называемому закону *Венцеля* скорость реакции между твердыми и жидкими веществами пропорциональна поверхности соприкосновения. Эта поверхность в коллоидных системах настолько колоссальна—мы вернемся еще к этому вопросу в ближайшей лекции,—что не следует удивляться, напр., энергичному восстановительному действию коллоидной серы на серебряные соли, хотя грубодисперсная сера такой способностью не обладает <sup>58)</sup>; коллоидная платина даже в разбавлении 1 гр.-атома на 70 миллионов литров (*Бредиг*) все еще разлагает перекись водорода. В дальнейшем мы поговорим еще о каталитическом действии коллоидов. С другой стороны, неудивительно и то обстоятельство, что металлические коллоиды в состоянии наивысшей дисперсности не так энергично разлагают перекись водорода <sup>59)</sup>. Ведь мы знаем, что молекулярная или тонкодисперсная платина, ее хлорид, напр., обладает весьма слабым каталитическим действием, и наше представление о непрерывности явлений прекрасно подтверждается уменьшением каталитического влияния высоко дисперсного коллоида платины. Другими словами: и здесь получается кривая с максимумом, точно так же, как для зависимости между интенсивностью цвета дисперсной системы и степенью ее дисперсности.

Не дисперсная или грубо-дисперсная платина, с одной стороны, и молекулярно-дисперсный металл с другой, или совершенно не обладают каталитическим действием, или же мало к нему склонны, между тем как коллоидный металл действует энергично; как раз в середине этой серии дисперсных систем и должен выявиться максимум каталитического влияния.

Область отношений между физико-химическими свойствами и степенью дисперсности так исключительно велика, что я еще долго мог бы продолжать ее обзор. Если мои разъяснения показались вам слишком обстоятельными, то позвольте напомнить, что развитое здесь понимание коллоидов целиком основано на признании этих отношений. Мы только тогда можем считать коллоиды одной из групп дисперсных систем с произвольно устанавливаемыми границами дисперсности, если нам удастся обнаружить, что свойства коллоидной системы, непрерывно изменяясь, переходят в свойства соседних грубодисперсных и молекулярно дисперсных систем. Это совершенно новая ориентация в определении коллоида противоположна старым взглядам. всегда стремившимся противопоставлять друг другу отдельные классы дисперсных систем. Она осталась бы однако голой теоретической идеей, если бы не опиралась на ряд экспериментальных доказательств.

Надеюсь, мне удалось продемонстрировать Вам и экспериментальное обоснование этого нового взгляда на коллоидные системы, хотя снова должен подчеркнуть, что по новизне этих идей, разработка многих областей переходных явлений еще не начиналась. Характерная для коллоида степень дисперсности является действительно его первичной особенностью. Если мы это признаем, то из учения о дисперсных системах вытекает еще одно заключительное следствие, не менее важное, чем все другие. Прежде всего, коллоидная химия не является учением о свойствах специальной группы веществ, напротив, она изучает физико-химическое состояние, присущее всем веществам <sup>60)</sup>. Таким образом она имеет сходство с кристаллографией, которая также занимается определенным физико-химическим состоянием материи. Конечно, возможны различные видоизменения специальной коллоидной химии, изучение коллоидного со-

стояния определенных химических индивидуумов подобно тому, как в учебниках химии содержатся и кристаллографические указания. Раньше коллоидную химию отождествляли с таким подчиненным описанием коллоидных свойств химических соединений. Напротив, новейшее знание утверждает коллоидную химию, как самостоятельную физико-химическую науку коллоидно-дисперсного состояния. Этим и резюмируется вкратце важнейшее содержание нашей сегодняшней беседы.

---

### III.

#### **Изменение состояния коллоидов.**

В наших предыдущих беседах мы имели дело с явлениями и идеями, всю совокупность которых можно определить, как *общую физическую химию коллоидного состояния*, или как *общую химию дисперсоидов*. Я пытался показать Вам, какое место занимают коллоидные системы в широких рамках дисперсных систем вообще. Наше внимание было сосредоточено, главным образом, на сходстве и различии коллоидов и дисперсоидов других степеней дисперсности. Коллоидные системы являются только частным случаем в этом чрезвычайно многочисленном и исключительно важном классе природных явлений. В сегодняшней беседе мы специально займемся явлениями, характерными для группы дисперсоидов, причисляемой нами к коллоидам. Это, конечно, не значит, что в области коллоидов существуют явления, не имеющие никакой аналогии в соприкасающихся областях дисперсоидов. Наоборот, я стремился в прошлый час показать Вам, что положительно все коллоидные явления находят свои начало и конец в смежных грубо-дисперсных и молекулярно-дисперсных областях. Я отмечал, что целый ряд явлений достигают в области коллоидов только максимума (или минимума) своей *интенсивности* и только в этом смысле могут считаться характерными для коллоидного состояния. Такие явления и займут центральное место в нашей сегодняшней лекции. Мы специально изучим *изменения* типичной коллоидной системы в зависимости от самых различных условий. Итак, исходя из коллоидных систем, мы подвергнем

их разнообразнейшим экспериментальным воздействиям и установим, как меняется при этом коллоидное состояние. Очевидно, что *эту* группу явлений мы с некоторым правом можем назвать *специальной* физической химией коллоидного состояния.

Мы можем предвидеть целый ряд таких изменений коллоидного состояния, пользуясь выводами предшествующих лекций. Таким образом, еще до опытного изучения можно внести некоторый порядок в этот чрезвычайно многочисленный класс явлений. Что произойдет с коллоидом, если поставить его в те или иные условия? Если предположить, что при этом исключена возможность резкого, радикального изменения, уничтожающего самый коллоид, напр., химического растворения и т. д., то, очевидно, прежде всего может измениться *степень его дисперсности*. Это изменение произойдет или в пределах коллоидной дисперсности или же выйдет за эти пределы в сторону грубо-дисперсных или молекулярно-дисперсных систем. В первом случае, при изменении *внутри* коллоидной дисперсности, говорят о внутреннем изменении коллоидного состояния в противоположность глубокому, радикальному изменению состояния, выходящему за пределы коллоидной дисперсности. Особенно важны изменения дисперсности на границе между грубо-дисперсными и коллоидно-дисперсными системами. Уменьшение дисперсности коллоидов, переход их в грубо-дисперсные системы называется *коагуляцией*. Коллоидные, некоагулированные растворы носят название *солов*, а продукты их коагуляции называются *желами*. Обратный процесс, процесс повышения степени дисперсности, называется *пептизацией*, по аналогии с процессом растворения ферментами некоторых белковых веществ. Таковы, очевидно, те два рода изменений коллоидного состояния, которые мы можем ожидать.

Другая большая группа изменений наметится, если обратить внимание на состояние агрегации дисперсных частиц коллоида. Вы, может быть, припомните, что теоретически возможны два класса коллоидов. В жидкой дисперсной среде может быть взвешена или твердая дисперсная фаза (суспензии), или жидкая (эмульсии). На этих двух классах мы еще остановимся в сегодняшней лекции. Но теперь же укажем, что состояние агрегации коллоидных частичек в одной и той же дисперсионной среде может изменяться из твердого в жидкое и обратно. Возможен и *непрерывный* переход между

твердыми и жидкими коллоидными частичками, на чем мы еще остановимся подробнее. Это касается прежде всего гидратованных или сольватованных коллоидов, т.-е. таких систем, в которых дисперсная часть в большей или меньшей степени связана с дисперсионной средой. Подобно тому, как на сплошном кусочке гуммиарабика, в зависимости от поглощенной массы воды, можно наблюдать все переходы между твердым хрупким телом и капельной жидкостью, так и в дисперсных частичках можно найти аналогичные изменения. Позднее, когда я перейду к экспериментальной части сегодняшнего сообщения, Вы, может быть, изумитесь, какую большую роль играет из-

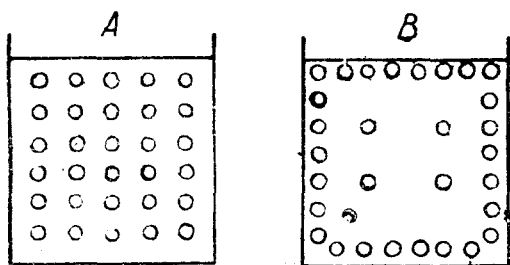


Рис. 15. Схема адсорбции.

менение состояния агрегации в коллоидных превращениях. Сюда относятся, между прочим, явления *набухания* и *желеатинирования*.

Но мы можем теоретически предвидеть еще третий класс очень интересных изменений состояния. Если бы Вас попросили нарисовать определенный объем коллоидного раствора в сильно увеличенном виде, то Вы, вероятно, дали бы такую схему (рис. 15 A); естественно, Вы предположили бы *равномерное распределение* коллоида в рассматриваемом объеме. Но ближайшее изучение показало, что это предположение правильно только в самом первом приближении. В объеме, ограниченном какими-либо поверхностями (стенки сосуда, плоскость соприкосновения с воздухом и т. д.), пространственное распределение коллоида не вполне равномерно. Наблюдается различие в концентрации у *пограничных* поверхностей и во внутренних частях взятого объема. Пограничные слои содержат или меньше, или больше дисперсной фазы, чем остальная система (рис. 15 B). Чаще всего встречается последний случай,

т.-е скопление коллоида в пограничных слоях. Такой сдвиг концентрации к ограничивающим поверхностям называется адсорбцией или просто сорбцией. Еще великий американский мыслитель *Виллард Гиббс* впервые доказал, что в пограничных слоях дисперсных систем следует ожидать иной концентрации, чем в остальной массе дисперсоида. Конечно, этот исследователь не знал и не употреблял современного понятия дисперсной системы; однако его рассуждения имеют настолько общий характер, что приложимы и к только что изложенному случаю. Эти адсорбционные явления также чрезвычайно разнообразны и играют большую роль в изменениях коллоидного состояния.

Наконец, надо отметить, что изменениями степени дисперсности, состояния агрегации и пространственного распределения ни в коем случае не исчерпываются возможные изменения состояния, и что эти три группы явлений встречаются не только в отдельности, но большею частью связаны одна с другой. Таким образом, возможны бесчисленные вариации связанных между собой изменений состояния. Прежде всего это ведет к тому, что коллоиды весьма *нестабильны*. Еще Грэм сказал, что в коллоидном состоянии нет покоя. Понятно, что это обстоятельство делает не только весьма интересным научное исследование изменения коллоидного состояния, но и отвечает на вопрос, почему особенно сложные, напр., жизненные явления протекают в коллоидной и только в коллоидной среде.

Однако оставим эти теоретические соображения и вернемся к экспериментальному исследованию, которое, конечно, интереснее всяких теорий. Какими *экспериментальными* методами мы можем исследовать изменения состояния в коллоидах, а также количественно их характеризовать? Прежде всего коллоидные изменения состояния протекают во *времени* с определенной *скоростью* так же, как и химические реакции, но они отличаются от последних тем, что *конец* изменения нельзя определить так точно, как *конец* нормальной химической реакции. В конечном результате химической реакции получается определенное химическое соединение с постоянными свойствами. Изменение состояния коллоида может остановиться на любой степени дисперсности и гидратации и на любом состоянии агрегации. Отсюда следует, что для характеристики изменения коллоидного состояния кинетика этого процесса играет большую роль, чем *кинетика* в области чистой химии, и что

идеальным методом для изучения изменения состояния должен быть метод *кинетический*. Далее следует, что желатинование, набухание, коагуляция и т. д. могут характеризоваться «точками» лишь с весьма грубым приближением. Например, нельзя сказать, что такой-то белок коагулирует точно при 20% серно-кислого аммония, потому что уже при 10% появляется «легкая муть», при 15% «сильная муть», при 17% — «возникновение осадка» и т. д.; желатиновый раствор застывает также далеко не моментально.

Во всех этих случаях кинетический метод является, очевидно, более точным методом для изучения изменения коллоидного состояния. Этот метод начинается с установления кривой, характеризующей скорость процесса <sup>61)</sup>.

При простом изменении состояния, напр., при варьировании в степени дисперсности, легко можно с помощью ультрамикроскопа, ультрафильтрации и проч. установить изменение величины частиц и построить кривую скорости; можно воспользоваться также и приведенным ранее принципом, по которому со степенью дисперсности меняются почти все физико-химические свойства коллоида. Я показывал Вам процесс коагуляции коллоидного золота, который сопровождался постепенным переходом красного цвета раствора в голубой. Во многих особенно сложных случаях в настоящее время почти всегда пользуются такими *косвенными* методами. Измеряют изменения проводимости, степень помутнения, вязкость и т. д., которые протекают параллельно изменению состояния и характеризуют каждую стадию процесса соответственным числом; при этом, естественно, лучше выбирать такие свойства, которые удобно измеряются и по возможности сильно меняются при незначительном изменении состояния. Далее эти измерительные методы должны быть таковы, чтобы возможно было характеризовать ход изменения состояния одной и той же системы, не разрушая при этом коллоид и т. д.

Начнем с объяснения некоторых *внутренних* изменений состояния, т. е. таких, которые протекают в пределах коллоидной дисперсности. Весьма разнообразные явления этого рода мы находим в коллоидных растворах желатины, белковых веществ, каучука или целлюлозы. Мы называли такие коллоиды сольватованными эмульсондами и еще не раз вернемся к их изучению. Физико-химическим свойством, особенно пригодным



в качестве индикатора внутренних изменений состояния является *вязкость*. Изменения состояния, установленные и измеренные наблюдением над вязкостью, чрезвычайно важны и разнообразны. Вместо всяких доказательств я отмечу только, что в 1913 году *Фарадеевское* Общество устроило собрание исключительно для дискуссии на тему «Вязкость коллоидов» <sup>62</sup>). Добрый десяток ученых специалистов в двух заседаниях обсуждали только этот вопрос коллоидной химии. Я также думаю, что сжатый очерк о явлениях вязкости в коллоидах лучше всего обнаружит громадное разнообразие в изменениях состояния, происходящих в пределах коллоидной степени дисперсности. Кому приходилось, быть может, с целью первоначального практического знакомства с областью коллоидной химии, испытывать большое число растворов на диализ и диффузию, тот очень скоро замечал, что не диализирующие и не диффундирующие дисперсоиды распадаются на два совершенно различные класса. Эти два сорта коллоидов различны по всему их *habitus*'у и, в особенности, по величине вязкости, что заметно уже без всяких точных измерений. С одной стороны, мы имеем коллоиды типа солов золота или сульфидов

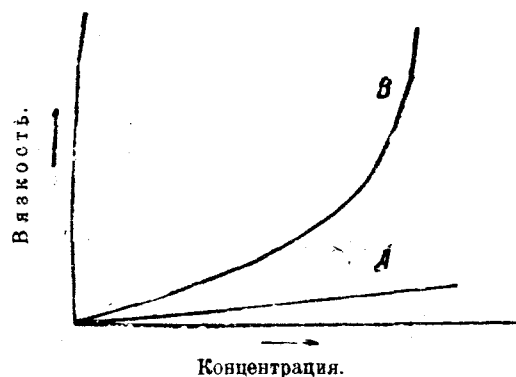


Рис. 16. Зависимость вязкости коллоидов от концентрации.

нально концентрации (фиг. 16, A). Эти отношения характерны для твердо-жидких коллоидов—*суспензидов*. Совершенно иные свойства обнаруживают коллоиды типа желатинны, названные выше *гидратованными эмульсоидами*; для них характерна, наоборот, огромная вязкость даже в минимальной концентрации. быстро возрастающая притом с увеличением последней (фиг. 16, B).

металлов, которые в весьма незначительной степени меняют вязкость дисперсионной среды. В малых концентрациях они практически так же подвижны, как и дисперсионная среда. При больших же концентрациях вязкость растет в простейшей арифметической прогрессии пропорционально

Раствор желатины, как известно, в пределах двух процентов проходит все степени вязкости, начиная от вязкости чистой воды и кончая вязкостью твердого студня, т.-е. *бесконечно большой вязкостью*. Существуют эмульсонды, которые в еще меньших пределах концентрации дают изменения вязкости от 1 до неимомерно большой величины. Так мыло из касторового масла в присутствии определенного количества щелочи уже при концентрации в 0,1% дает нетекучий студень, и подобные явления при еще меньших концентрациях наблюдаются и для многих других органических коллоидов <sup>63</sup>).

Наряду с такой относительно и абсолютно большой зависимостью от концентрации, вязкость этих коллоидов обнаруживает и другие интересные явления. Так, например, *температура* оказывает чрезвычайно большое влияние. Мы знаем, что вязкость молекулярных растворов постепенно падает с возрастанием температуры; для чистой воды это понижение вязкости в пределах первых 25 градусов достигает 2% на 1 градус. Для раствора желатины падение вязкости значительно больше. В концентрированных растворах или студнях вязкость уменьшается настолько быстро (особенно в известных температурных интервалах), что замечается явление, аналогичное *плавлению* твердого гомогенного тела. В пределах немногих градусов вещество, показывавшее вязкость, характерную для твердого состояния, изменяет ее до вязкости капельной жидкости. Весьма существенно, что вязкость меняется здесь *непрерывно*, а не скачком, как это имеет место при изменении агрегационного состояния кристалла в момент плавления. Такая высокая вязкость наблюдается также у несольватованных или слабо сольватованных эмульсондов, напр., у концентрированных солов серы, которые имеют иногда консистенцию мази. Из общих теоретических соображений следует, что достаточно признать факт жидкого состояния агрегации дисперсной фазы, чтобы до некоторой степени физически осмыслить эту ненормальную вязкость эмульсондов <sup>64</sup>).

Но вязкость сольватованных эмульсондов меняется также и от многих других менее глубоких причин. Достаточно просто взболтать или несколько раз продавить коллоид через капиллярную трубку, чтобы понизить его вязкость. Это явление легко наблюдается на молоке. Точно также падает вязкость, если коллоид держать продолжительное время при высокой

температуре. Если Вы даже не будете подвергать коллоид никакой обработке, а просто оставите его на некоторое время в покое, то вязкость все-таки изменится. В некоторых случаях можно установить ее повышение (при желатине), в других, наоборот, понижение (крахмальный раствор). Итак, время само по себе меняет вязкость коллоидов. В заключение следует еще упомянуть, что разнообразные *прибавки*, как электролитов, так и неэлектролитов также сильно меняют вязкость коллоидов. Здесь перед Вами целый ряд желатиновых растворов с такими прибавками. В первой трубке находится желатина в приблизительно 2,5% растворе; как Вы видите, она застыла в твердый студень, однако, при энергичном взбалтывании отделяется от стенок кусочками. Во второй трубке точно такой же раствор желатины, но с добавкой нескольких процентов сернокислой магнезии. Образовавшийся студень гораздо тверже студня чистой желатины и не разрывается при взбалтывании. Сульфаты, цитраты, фосфаты и т. д. обычно *повышают* вязкость водных коллоидов типа желатины и, конечно, сильнее, чем у чистой воды. В третьей трубке находится раствор желатины, куда добавлено несколько кристалликов иодистого калия. Вращая трубку, Вы заметите, что таким образом обработанный раствор является *жидким*. Иодистые, бромистые, цианистые и некоторые хлористые соли в определенных концентрациях *понижают* вязкость. В следующих трубках помещены растворы желатины с добавками неэлектролитов, понижающих вязкость: хлоралгидрата, мочевины и т. д. Алкоголь в небольших количествах, напротив, *повышает* вязкость. Влияние прибавок усложняется еще тем обстоятельством, что одно и то же вещество, в зависимости от своей *концентрации*, может и *повышать*, и *понижать* вязкость. Так растворы желатины, с добавками щелочи и кислоты в различных концентрациях, показывают один минимум и один максимум вязкости, а прибавление хлористых солей может дать даже несколько минимумов и максимумов и т. д., и т. д.

*Всем этим изменениям вязкости соответствуют изменения коллоидного состояния данной системы, степени ее дисперсности и состояния агрегации дисперсной фазы и степени ее гидратации. Например, мы знаем из ультрамикроскопических и других изысканий, что старение разбавленного крахмального раствора уменьшает степень дисперсности, но одно-*

временно происходит также *дегидратация* дисперсной фазы. Коллоидные частички отдают часть содержащейся в них воды и одновременно объединяются в более крупные комплексы. Здесь падение вязкости соответствует *уменьшению степени дисперсности* и переходу от жидкого к твердому. Обратно—добавление щелочи и кислоты в определенных концентрациях, несомненно, повышает гидратацию белковых растворов. Происходит, следовательно, изменение дисперсной фазы в смысле сдвига от твердого к жидкому, которое выражается в *повышении* вязкости. В других случаях мы еще точно не знаем, каким *специальным* внутренним изменениям состояния соответствуют внешние колебания вязкости. Так, по новейшим исследованиям, оказывается несомненным, что при охлаждении раствора желатины до образования студня возникает *вторичная* структура, т.-е. слияние коллоидных частиц в *более крупные*, вероятно, связанные между собой агрегаты. Мы еще коснемся этого ближе. С другой стороны мы еще не можем вполне определенно указать, в каком направлении изменяются дисперсность и гидратация от добавления различных веществ, напр., солей в разнообразных концентрациях. Влияние же этих добавок несомненно, они изменяют также процесс желатинования. Здесь еще необходимы дополнительные физико-химические изыскания с применением чисто коллоидных методов ультрамикроскопии, ультрафильтрации и т. д. Процесс образования студня или процесс желатинования приводит нас к границе явлений, протекающих в пределах коллоидной степени дисперсности. Прежде всего может возникнуть следующий вопрос: что, собственно, происходит при охлаждении и затвердевании желатинового раствора? Каковы внутренние процессы, с течением времени независимо от температуры резко *повышающие* вязкость жидкости до состояния твердого тела постоянной формы? Вы позволите пояснить Вам теорию желатинования на опыте, который представляется для нас интересным еще и в другом отношении.

В этой колбе имеются две жидкости, отчасти только смешивающиеся между собой: фенол, содержащий немного воды, и вода, растворившая немного фенола. Эту частичную растворимость Вы можете обнаружить издали по белой окраске эмульсии, которая получается при взбалтывании. Взаимная растворимость воды и фенола значительно возра-

стает с повышением температуры. Вы это увидите, когда я нагрею смесь при непрерывном взбалтывании. При температуре около семидесяти градусов не только светлеет эмульсия, не только вполне смешаются взятые массы фенола и воды, но при этой температуре я могу приливать обе составные части в любом количестве, и разделения не получится. Фенол и вода, нагретые выше этой «критической» температуры, мешиваются во всех отношениях. Для предложенного опыта я взял, разумеется, не произвольные количества фенола и воды, а выбрал концентрацию около 36% фенола. Эта концентрация называется «критической» концентрацией для смеси воды и фенола, на значении которой я не могу здесь подробнее остановиться. Теперь Вы видите, что белая эмульсия воды и фенола просветлела, произошло полное смешение, и, в результате, получился совершенно прозрачный, взаимный молекулярный раствор обеих жидкостей. Особенно интересное явление наблюдается при охлаждении этой системы. Чтобы ускорить охлаждение, я взбалтываю раствор на воздухе или же пользуюсь холодной водой. Ясно, что при достаточном охлаждении я должен вновь получить *разделение системы*, потому что наблюдавшийся процесс растворения вполне обратим. Действительно, при охлаждении раствора на несколько градусов, вид его значительно меняется. Совершенно бесцветный сначала, раствор приобрел теперь некоторую окраску. Ясно обнаруживается желто-голубая *опалесценция*, которая вполне идентична опалесценции, наблюдаемой в растворе яичного белка или в коллоидном растворе высоко-дисперсной мастики. Большое сходство этого явления с опалесценцией типично коллоидных растворов приводит к заключению, что здесь мы имеем дело с *коллоидной стадией процесса разделения смеси фенола и воды*. Дальнейшие рассуждения покажут, что при разделении такой системы коллоидная стадия даже необходима и задача только в том, чтобы задержать процесс на этой стадии, как-нибудь ее «стабилизировать» и сделать доступной изучению. В самом деле, мы исходим из смеси, которая при повышенной температуре несомненно молекулярна, а при пониженной температуре получаем грубо-дисперсную или совершенно не дисперсную смесь фенола с водой. Ясно, что процесс разделения должен где-то пройти и через стадию коллоидной дисперсности. Опалесценция изучаемой смеси приво-

дит нас к весьма вероятному предположению, что выбранные условия концентрации особенно благоприятствуют этой коллоидной стадии, задерживая ее дальнейшие превращения. Непосредственное ультрамикроскопическое наблюдение, действительно, с несомненной ясностью установило *коллоидную степень дисперсности этих опалесцирующих критических смесей*<sup>65)</sup>.

Но имеются еще и другие, иногда весьма неожиданные аналогии между свойствами таких критических жидкостных смесей и особенностями сольватованных эмульсоидов типа желатины. Разумеется, я не могу здесь так легко демонстрировать эти аналогии. Между прочим, критические смеси, как и многие коллоиды, обладают свойством *пениться*, чего в молекулярных растворах этих смесей при повышенной температуре не наблюдается. Но может быть, самая интересная аналогия заключается в факте весьма заметного *повышения вязкости* с появлением опалесценции. Общеизвестно, что вязкость каждой жидкости возрастает при охлаждении. Но для критических жидкостных смесей характерно, что это возрастание вязкости ненормально высоко в области критической температуры, а по миновании стадии опалесценции вязкость вновь *понижается*, несмотря на понижение температуры.

Если Вы будете охлаждать нашу смесь фенола с водой и определять ее вязкость, то при температурах опалесценции Вы заметите резкое ее повышение (фиг. 17). При этом максимальная вязкость в этой области температур значительно выше вязкости обеих компонент в чистом виде. Если смесь охлаждается ниже, то опалесценция, пройдя через свой максимум, опять исчезнет, и появится белая муть сравнительно грубого дисперсоида, в каковую стадию и перешла теперь наша

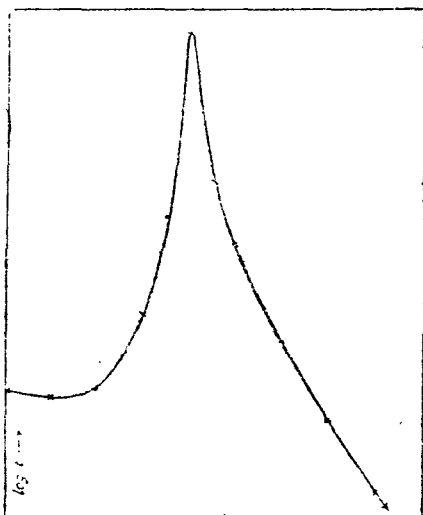


Рис. 17. Вязкость критической смеси жидкостей.

смесь фенола с водой. Если Вы измерите вязкость белой эмульсии, то найдете ее значительно ниже вязкости опалесцирующей коллоидной смеси. Параллельно с опалесценцией вязкость достигает своего максимума как раз в коллоидной стадии процесса разделения смеси (фиг. 17). Чтобы дать приблизительное представление о количественной стороне этой аномалии вязкости, я приведу несколько цифр, полученных для критической смеси воды с изомасляной кислотой. Между тем как вязкость чистой воды при  $20,12^{\circ}$  равна 1,1245, а чистой кислоты при  $20,08^{\circ}$ —1,983, вязкость критической смеси с 59,93% кислоты при  $20,99^{\circ}$  поднимается до 3,677. Еще яснее обнаруживается эта аномалия в вязкости, если сопоставить изменение логарифмов вязкости с температурой, как это сделано на прилагаемом чертеже.

Несомненная аналогия в свойствах критических жидкостных смесей и сольватованных эмульсоидов, скажем смелее, близкое родство между двумя системами, позволяет нам сделать некоторые заключения относительно процессов, имеющих место при желатиновании. Резкое падение вязкости охлаждаемой критической жидкостной смеси соответствует подобному явлению в сольватованном коллоиде и процессу желатинования концентрированных коллоидных растворов. Как при критических жидкостных смесях, так и при желатиновании происходит *разделение* коллоидного раствора, что установлено ультрамикроскопическими и другими изысканиями<sup>66)</sup>. Справедливо полагают, что при желатиновании таких коллоидов, как желатина, агар-агар, белковые вещества, также происходит разделение раствора на 2 *жидкие* части: на *концентрированную* коллоидную фазу с относительно небольшим содержанием воды и на *разжиженную* водную фазу с относительно небольшим содержанием коллоида. Таким образом, наблюдается полная аналогия со смесью воды с фенолом. По крайней мере, это справедливо для названных коллоидов, которые в присутствии достаточного количества воды склонны к постоянному переходу в жидкое состояние и никогда еще не наблюдались в виде твердых кристаллов. Но несомненно, что при разделении смеси охлаждением, вместо жидких капель, могут выделиться твердые *кристаллики*. Такое кристаллизационное разделение смеси имеет место при желатиновании кремневой кислоты или некоторых мыльных

растворов. Получается вид студня, который от ранее упомянутых эмульсоидных студней особенно отличается недостатком вязкости. Но для всех этих процессов остается общим **самый** факт разделения смеси, т.-е., с одной стороны уменьшается степень дисперсности всей системы, а с другой, дисперсоид в каждой из двух фаз распределяется с различным содержанием.

Против этих аналогий процессов желатинования и разделения смесей вы можете сделать очень веское возражение. Вы скажете, что в критической смеси жидкостей процесс разделения *не останавливается* на дисперсной стадии, как это происходит при желатиновании коллоида, но наблюдается грубо-дисперсное или совершенно не дисперсное разделение жидкостей на два слоя. Аналогичное этому явление наблюдается вполне ясно во всех коллоидах, способных к желатинованию. Это явление было известно еще Грэму; оно встречается чрезвычайно часто, хотя замечалось удивительно редко <sup>67)</sup>. Если мы будем наблюдать *какой-нибудь* студень сравнительно долго, оставим его, наприм., на несколько часов или дней, защитив, конечно, от загнивания и высыхания, то заметим, что он *разделится на два связанных между собою* слоя. Каждому бактериологу, получившему культуры на агар-агаре, явление это хорошо знакомо. Студень агар-агара при стоянии выделяет капли, которые затем сливаются в совершенно обособленную массу жидкости. Эту жидкость называют конденсационной водой, что, однако, может повести к недоразумению. Жидкость эта получается, конечно, не конденсацией водяных паров в замкнутом сосуде, но как раз, наоборот,—она выделяется студнем. Затем, это вовсе не чистая вода, а раствор, который *содержит все составные части студня, как коллоидные, так и молекулярные, только в совершенно другой, значительно меньшей концентрации* <sup>68)</sup>. Итак, выделившаяся сыворотка представляет собой второй коллоидный раствор, отделяющийся из концентрированного студня связной массой вполне аналогично дальнейшей стадии разделения критической жидкостной смеси. Грэм назвал это разделение «*синерезисом*». Удивительно, как мало до сих пор изучено это теоретически и практически столь интересное явление. Я не нашел еще до сих пор ни одного студня, который не показывал бы явления синерезиса. Он наблюдается не только на агаре или желатине (выделившаяся масса жидкости возрастает с паде-



нием концентрации коллоида), но в еще большей степени на крахмальном клее, на студне кремневой кислоты (в этих случаях, наоборот, концентрированные студни выделяют больше жидкости), далее на студнях каучука и коллодия, на уже знакомой вам студнеобразной поваренной соли, на студнях вискозы и т. д.

Для примера я покажу вам синерезис студней желатины, кремневой кислоты и вискозы. Из двух банок я отливаю часть сыворотки, и вы увидите сейчас, что эти жидкости содержат, кроме воды и соли, еще и коллоид.

К сыворотке от желатины я добавляю несколько капель очень слабой соляной кислоты и немного раствора танина. Белое помутнение указывает на присутствие желатины. Чтобы обнаружить кремневую кислоту, я проделываю аналогичный опыт, добавляя раствор сернокислой меди. Тотчас же возникающий осадок кремнекислой меди показывает, что эта сыворотка также представляет собой коллоидный раствор.

Особенно замечателен синерезис студня вискозы. Около двух третей первоначального объема студня отделяются в жидком виде от очень твердого сгустка. Правда, этот процесс и продолжался несколько лет.

Эти интересные явления синерезиса весьма удачно завершают круг аналогий между свойствами критической жидкостной смеси и гидратованного коллоида. В заключение упомяну еще, что непосредственные *микроскопические* исследования коллоидов, к которым были добавлены дегидратирующие вещества, вполне подтверждают предположение «капельного» разделения в процессе желатинования<sup>69</sup>). Наконец, при разделении совершенно грубых эмульсий, например, бензола с водой также наблюдаются аналогичные явления.

К студнеобразному состоянию можно подойти и другим путем. Всем вам хорошо известно, что пластинка клея переходит в студень, если продолжительное время находится в соприкосновении с водой. Происходит явление *набухания*, которое наблюдается также и у других коллоидов в иных дисперсионных средах, например, у каучука в бензоле и пр.

Прежде всего позвольте воспроизвести перед вами несколько таких явлений набухания, чтобы на опыте проследить важнейшие особенности этого изменения коллоидного состояния. Здесь у меня коричневая пластинка обыкновенного животного клея.

половина которой была оставлена на ночь в воде. Вы видите весьма значительное увеличение объема последней части и одновременно наблюдаете еще интересный оптический эффект: набухшая часть стала белесовато-мутной между тем, как верхняя, не бывшая в воде часть темно-коричневого цвета и до известной степени прозрачна. Образовался совершенно нормальный студень, эластично сопротивляющийся изгибу и другим механическим воздействиям, с раковистым изломом и т. д. Увеличение объема при набухании можно еще нагляднее демонстрировать следующим опытом. Я беру полоску очень тонкого, слабо вулканизированного каучука, которым пользуются, например, для хирургических целей. Полоска разрезана на две равные части, но так, что обе половинки остаются еще связанными между собой (рис. 18). Теперь одну из половинок этой каучуковой полоски я поставлю в условия, благоприятствующие набуханию, а другая пусть остается неизменной. Я вешаю нашу полоску на стенку пробирки так, чтобы одна половинка находилась внутри пробирки, а другая вне ее, и осторожно, до краев наполняю пробирку кумолом или бензолом. Так как процесс набухания так же, как все коллоидные изменения состояния, требует времени, я оставляю пробирку на несколько минут постоять.

Замечательно, что для возникновения студня путем набухания необходимы определенные физико-химические отношения

между твердым телом и средой, о которых мы еще очень мало знаем. Желатина, напр., набухает в воде, но не изменяется в бензоле; для вулканизированного каучука наблюдается как раз обратное. Иногда для начала процесса необходима также определенная температура. Так, крахмал при комнатной температуре не набухает (под набуханием мы всегда понимаем

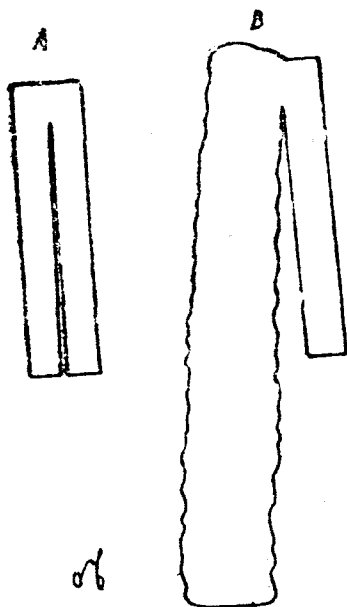


Рис. 18. Опыт с набуханием каучука.

возникновение студня), но хорошо делает это при более высокой и довольно точно установленной температуре, которая для картофельного крахмала, напр., лежит между 57 и 58°. Эту температуру набухания можно весьма точно определить <sup>70)</sup>, опять-таки измеряя изменения вязкости крахмальной суспензии с возрастанием температуры. При названной температуре происходит резкий скачок вязкости, который особенно отчетливо наблюдается при сравнении логарифмов вязкости с температурой (рис. 19). Интересно, что кристаллы, как, напр.,

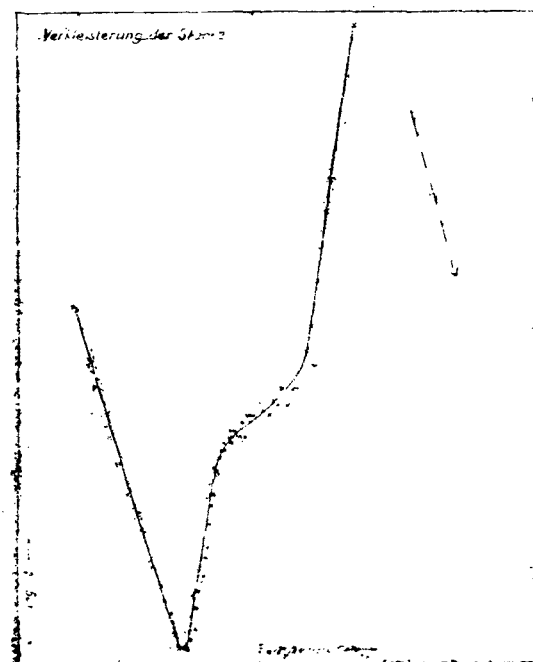


Рис. 19. Изменение вязкости крахмальной суспензии в зависимости от температуры.

кристаллы белка также показывают это явление набухания. Неорганические соли и, наконец, даже металлы, как натрий или калий, в присутствии жидкого или газообразного аммиака обнаруживают явление, чрезвычайно сходное с явлением набухания. Названные вещества значительно увеличиваются в объеме, не теряя (по крайней мере, при низких температурах) общих своих очертаний и видимой сложности.

Отгнав аммиак, опять получим чистые соли и металлы. Но если аммиак действует продолжительное время, то названные твердые вещества постепенно растекаются, образуя сперва тестообразную, очень вязкую массу, которая переходит затем в раствор, в большинстве случаев, вероятно, коллоидный <sup>71)</sup>. Те же отношения наблюдаем мы при набухании желатины, белка или каучука. При долгом действии среды и особенно при повышенной температуре набу-

хание непрерывно переходит в *растворение*. Для некоторых коллоидов, напр., для гумми-арабика, температура набухания так низка, что при комнатной температуре можно наблюдать почти только одно растворение. Однако, при 0° кусочки гумми-арабика показывают совершенно нормальное явление набухания. Наконец, следует еще упомянуть, что набухание может происходить не только в жидкой, но и в газообразной среде, хотя при обычных условиях опыта наблюдается различие как в скорости процесса, так и в максимальном количестве жидкости, которое при данной температуре может быть воспринято набухающим телом. Например, пластинка желатины в водяном паре поглощает воды меньше, чем в воде.

Тем временем наш опыт набухания уже достаточно продвинулся вперед, и я вынимаю погруженную часть каучукового листочка. Вы видите (рис. 18), в течение немногих минут набухание достигло уже значительной величины. Смоченная часть по меньшей мере на 40—50% длиннее другой. Набухание меняет и другие свойства каучука. Например, при встряхивании полоски вы слышите особенный шум, сходный с шуршанием писчей бумаги, и т. д. Я обращаю ваше внимание на самое существенное в нашем опыте, на относительно большую *скорость* таких значительных изменений состояния. Эта большая скорость набухания имеет особый интерес для некоторых *биологических приложений*, о чем еще будет сказано подробнее. Сейчас я хотел бы показать вам другой еще более быстрый процесс набухания, который будет происходить в парах; этот легко наблюдаемый опыт, демонстрирует также и частую связь явлений набухания с *кинетическими* процессами. Дело идет о процессе набухания очень тонкого желатинового листочка, — явление, с которым Вы наверно встречались в детстве. Такой листик, вырезанный, напр., в форме рыбки, я кладу на фильтровальную бумагу и слегка дышу на него. Вы видите, как он энергично изгибается, свертывается и даже подпрыгивает. Не думайте, что это только механическое действие моего дыхания. Чтобы устранить это подозрение, я укрепил такой же листик на штативе. Когда я дышу на него, он изгибается, как вы видите в направлении моего дыхания, *застывает* на некоторое время в этом новом положении и лишь постепенно принимает прежнюю форму. Отсюда следует, что движение происходит от увеличения объема (набухания

одной стороны листочка, увлажненной дыханием. Набухание скоро исчезает, так как поглощенная вода с большой поверхности испаряется весьма быстро.

Этот опыт показывает особенно ясно исключительную быстроту распространения явлений набухания и, аналогичные явления используются даже для научных измерений, например, в известном волосном гигрометре. Влажность воздуха измеряется там изменениями длины натянутого человеческого волоса. Почему светлые волосы оказываются в данном случае гораздо чувствительнее темных, правда, до сих пор еще не выяснено. Представляется интересной зависимость процесса набухания от добавления различных веществ. Среди электролитов и не электролитов встречаются вещества как облегчающие набухание, так и противодействующие ему. Кислоты и щелочи особенно энергично содействуют набуханию коллоидов в водной среде, при надлежащих концентрациях, желатина или фибрин поглощают, например, во много раз больше жидкости, чем при набухании в чистой воде. Точно так же усиливают набухание взятые в определенной концентрации цианиды, иодиды, хлориды и т. д., между тем как сульфаты, цитраты, фосфаты, алкоголь, сахар и проч. противодействуют этому процессу. Но если комбинировать, напр., соли с кислотами, то в большинстве случаев прибавление соли задерживает набухание, хотя соль, взятая без кислоты, может его усилить. Чтобы показать вам на опыте эти влияния, я выставил здесь целый ряд банок, с пластинками желатины, которые набухают в чистой воде, в кислоте, щелочи, иодистом калие, хлористом кальции и в сернокислом магнии. В начале опыта все пластинки были одинакового объема и веса (около одного сантиграмма). Чтобы их лучше было видно, они подкрашены следами коллоидной краски, красной—Конго. Молекулярно-дисперсное красящее вещество диффундировало бы из пластинки во время набухания. Если теперь, после приблизительно 24-часового набухания, вы расположите наши пластинки по величине, то получите такой порядок: кислота, щелочь, иодистый калий, хлористый кальций, чистая вода и сернокислый магний <sup>72</sup>). При этом пластинка, набухавшая в кислоте, оказывается приблизительно вдвое больше пластинки, находившейся в чистой воде.

В заключение я мог бы еще вкратце упомянуть, что на-

бухание сопровождается иногда заметным выделением тепла, и что вообще, при набухании освобождаются значительные количества энергии. Известно, что набухающие семена могут поднять значительный груз, а череп, напр., можно расколоть, если наполнить его сухим горохом и положить в воду. Древние египтяне пользовались энергией набухания даже для раскалывания каменных глыб вгоняя в щели сухие деревянные клинья и поливая их затем водой.

Если вы спросите теперь меня, какие внутренние дисперсионнохимические процессы участвуют в образовании студня из твердого, жидкого или газообразного тела, я затрудняюсь дать вам на это простой и краткий ответ. Из того немногого, что известно об этих изменениях состояния, я мог бы отметить следующее. Прежде всего набухающая система в высшей степени сходна с эмульсионной в процессе синерезиса. В этой последней мы имеем концентрированный, часто практически твердый слой и на ряду с ним разбавленный водный коллоидный раствор. Но позвольте вам здесь еще раз напомнить, что и при набухании коллоида небольшая часть его все время переходит в окружающую среду, коллоидно в ней растворяясь. Набухание соответствует процессу обратному явлению синерезиса и эту обратимость легко наблюдать, если нагревать студень, измененный синерезисом при низкой температуре. В обоих случаях из недисперсной системы, состоящей из двух частей, получается единая дисперсная система—студень. *Образование дисперсной системы из двух микроскопических соприкасающихся слоев*—вот то самое общее, что мы можем сказать о процессе набухания.

Затем оказывается, что способность твердых тел переходить в студень от набухания тесно связана с существованием определенной, во многих случаях даже микроскопической структуры. Обширные микроскопические исследования, О. Бюкли, Г. Квинке и друг., устанавливают с несомненностью чрезвычайное распространение в природе таких микроультрамикроскопических прерывностей в форме сотов, сеток, клеточек и пенек. Подобной структурой обладают не только способные к набуханию твердые тела, полученные путем *высушивания* коллоидных растворов, но она наблюдается даже в кристаллах неорганических веществ в так называемых скелетах кристаллов перманганата, калия и нашатыря, в затвер-

девших каплях серы и т. д. Это обстоятельство находится в полном согласии с тем фактом, что кристаллические вещества обнаруживают, как было указано выше, явления иногда весьма близкие к набуханию. Наконец, такой же структурой обладает и громадное большинство металлов, что хорошо знакомо каждому металлографу. Итак, если мы вместе с *О. Бючли*, *Г. Квинке* и другими допустим такую структуру, как предварительное условие для способности твердых тел к набуханию, то самый процесс набухания представится нам как *повышение* степени дисперсности системы. Это находится в полной аналогии с повышением степени дисперсности в тех случаях, когда нагреванием обращают процесс синерезиса или другие подобные явления «старения» коллоидных растворов. Происходит своего рода раздробление грубой структуры твердого тела, распадение более сложных вторичных агрегатов на первичные частички. Действительно, *Н. Гайдуков* нашел, что ультрамикроскопические частички студня при набухании становятся меньше, во всяком случае, они слабее освещены <sup>73)</sup>. Несомненно, при набухании имеет место и другой процесс, который, смотря по обстоятельствам, может протекать в направлении даже противоположном повышению степени дисперсности. Отдельные частички поглощают окружающую среду и *солюватуются*, разумеется, с *увеличением* своего объема, превращаясь постепенно в *жидкие* капельки. Эта комбинация изменений степени дисперсности и состояния агрегации в направлении от твердого к жидкому, является характерной для процесса набухания. Таким образом, явление набухания является *обращенным процессом синерезиса и желатинирования*. При набухании эти процессы протекают в *обратной последовательности*.—Вот, наиболее общее и достоверное заключение, которое мы выводим из всего, что дает нам знакомство с внутренним механизмом процесса набухания с дисперсионно-химической точки зрения.

Теперь позвольте сказать еще несколько слов о в высшей степени интересных свойствах *студней*, получаемых как желатинованием, так и набуханием. Студни объединяют в себе свойства жидких и твердых тел. Даже при содержании жидкости до 98% и более, они сохраняют постоянство и эластичность формы. Вы можете такие студни гнуть и снова расправлять, ломать и резать на кусочки и т. д. совершенно

как твердые тела. С другой стороны, студни обладают также свойствами жидкостей. Так, при *медленной* деформации они обнаруживают явление *растекания*, которое вы легко можете наблюдать, если *большой* кусок двухпроцентного студня желатины поместите в не очень узкую, сходящуюся на конус стеклянную трубку. Этот опыт требует, разумеется, времени, и я не могу его здесь воспроизвести. Но это двойственное отношение студней к механическим воздействиям, в зависимости от быстроты последних, я могу вам очень наглядно показать на системе, которая, хотя и не является типичным студнем, представляет нечто близкое к ним, именно *тесто*.

В этой ступке несколько грамм обыкновенного *картофельного крахмала*. При постоянном растирании я добавляю к нему столько воды, чтобы образовалось тесто, которое, как вы видите, непрерывной струей выливается на стеклянную пластинку. Получается большая плоская «капля». Если я теперь попытаюсь помешать в этой капле шпателем или ложкой, то получается нечто, совершенно несогласующееся с физическими свойствами жидкости: мой быстродвигающийся шпатель отделяет слоистые кусочки с острыми краями, т. е. частички, совершенно не обладающие формой жидкости, но скорее похожие на *твердые* тела. Через несколько мгновений края кусочков сглаживаются и они опять растекаются по стеклу. Можно взять больше теста и быстро скатать из него шарик, но стоит только положить его на пластинку, как он растекается под действием своей собственной тяжести. Если бы я оставил его в руке, то он прошел бы у меня между пальцами. Вы видите, что в зависимости от *одной скорости* механического воздействия такое тело является то твердым, то жидким.

Студни особенно напоминают жидкость легкой подвижностью в них молекулярно-дисперсных частиц. Мы уже наблюдали это явление еще в нашей первой лекции при опытах с диффузией студней. Каким же образом объяснить теперь эту замечательную комбинацию свойств?

В предшествующем мы пришли к заключению, что студни являются, с одной стороны, дисперсными системами *более грубыми*, чем жидкие соли, при охлаждении которых они получаются, с другой же стороны структура их предполагается *высшей* степени дисперсности, чем у твердых тел, переходящих



в студни путем набухания. Во всяком случае, в отношении степени дисперсности они должны занимать среднее место между этими двумя крайностями. Очевидно, степень дисперсности студня может непрерывно меняться в пределах ее значений для грубо-дисперсных и коллоидных систем. Благодаря невниманию к тому обстоятельству, что студни могут быть очень разной степени дисперсности, возникало много бесполезных научных споров. Например, постановка проблемы будет неправильной, если спросить: обладают ли студни микроскопической или ультрамикроскопической структурой, так как и та и другая могут встречаться не только в различных, но даже одновременно в *одном и том же* студне. Как допускал еще *Бючли* и как это может быть установлено на основании ультрамикроскопических исследований *Р. Зигмонди*, *В. Бахмана* и других, многие студни обладают *двоющей* структурой; они содержат свободные коллоидные частички, которые, кроме того, могут объединяться во вторичные более грубые структурные элементы микроскопических размеров.

Согласно вышеизложенной теории желатинования, объясняющей образование студней непрерывным возрастанием дисперсного разобшения, такую структуру можно предположить *общей* для всех студней. Если студни не дают микроскопической, или даже ультрамикроскопической картины, то все же структура их может иметь микроскопические *размеры*.

Я говорил уже Вам, что для *оптического* различения сред необходимо, чтобы преломляемость их менялась скачком, чего мы совсем не можем ожидать для сильно сольватованных коллоидов. Затем оптически гомогенный студень желатины *остается* студнем, если обработкой алкоголем или другим водоотнимающим средством довести разницу в коэффициентах преломления до пределов оптической видимости. Характерные свойства студней, их постоянство формы, эластичность, проницаемость для молекулярных растворов меняются при этом только количественно, но не качественно. При всех обстоятельствах остается постоянным только тот факт, что степень дисперсности студня ниже, чем жидкого его раствора и выше степени дисперсности твердого тела, из которого он получается набуханием. В этих границах степень дисперсности может иметь любую величину. Итак, если студни получаются охлаждением *коллоидных* растворов, как это имеет место в большинстве случаев, мы мо-

жем с уверенностью предположить, что в зависимости от величины «первичных» частиц, *характерная для такой системы структура или лежит в границах коллоидной дисперсности или находится в пределах микроскопической области*. Менее важным представляется вопрос о возможности микроскопического, например, наблюдения таких предполагаемых «первичных» коллоидных частиц. Ответ на него может быть различным, в зависимости от дисперсности и сольватации.

Но на ряду со степенью дисперсности может также изменяться и состояние агрегации структурных элементов студня. Я не могу назвать Вам ни одного полученного набуханием студня, у элементов которого можно было бы предположить *твердо-кристаллические* свойства. Здесь все время нам приходится иметь дело с эмульсионными студнями. Но в некоторых случаях разделения при охлаждении хорошо известно, что возникают твердо-кристаллические элементы или сразу, или спустя некоторое время. Так, каждый химик знает, что студенистые осадки гидроокисей металлов переходят спустя некоторое время в кристаллические, теряя, разумеется, свойства типичных студней. Нечто подобное мы наблюдаем также и у студня кремневой кислоты, который с течением времени распадается на хрупкую, совсем уже не эластичную массу. Новейшие рентгенографические исследования самым определенным образом подтвердили, что прежде всего возникают эмульсионные, а уж затем во второй стадии—суспензионные студни. Эти опыты показали, что в нормальном студне кремневой кислоты не наблюдается никакой *кристаллической* структуры, но она хорошо заметна в прокаленном студне<sup>74</sup>). Вообще, оказывается, что эмульсионные студни обладают большою эластичностью, нежели студни суспензионные, хотя также и в последних имеются механические условия для проявления более высокой эластичности, например, взаимное срачивание и тому подобные укрепления кристаллических элементов студня.

Оставим теперь эти, может быть, несколько затянувшиеся теоретические соображения и перейдем к знакомству на опытах и препаратах, с дальнейшими свойствами студней. Из проницаемости студней для молекулярных растворов следует, что в среде студня можно производить химические реакции, заставляя два реагирующих молекулярных раствора диффундировать навстречу друг другу. Если я налью в про-

бирку желатинового раствора, содержащего, напр., бихромат натрия, даю желатине застынуть и добавля после этого раствора азотнокислого серебра, то начнется взаимная диффузия обоих веществ. Раствор азотнокислого серебра будет проникать в студень так же, как в чистый раствор бихромата, в результате чего, как и при свободной диффузии, получится осадок хромовокислого серебра, масса которого будет увеличиваться с продолжением диффузии. Но такая реакция внутри студня имеет некоторую особенность, которой не наблюдается при свободной диффузии. Если бы не было студня, то масса осадка возрастала бы непрерывно, соответственно ходу реакции. Но в присутствии студня, при определенных условиях опыта, происходит не непрерывное, а периодическое образование осадка. В этой пробирке Вы видите вместо непрерывного столбика хро-

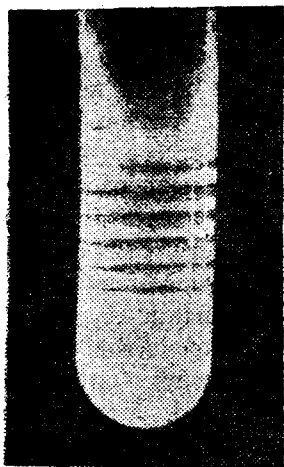


Рис. 20. Периодическое образование осадков хромовокислого свинца (по *E. Hatschek'y*).

мата серебра целый ряд колец, или, скорее, слоев, в которых скопился этот осадок, между тем как светлая окраска промежуточных слоев показывает отсутствие в них хромата серебра. Точно так же и при других реакциях осаждения в студнях, Вы получите аналогичные периодические осадки, как это видно, напр., из имеющихся здесь прекрасных препаратов осажденного в желатине хромовокислого свинца по методу *E. Hatschek'a* (рис. 20)<sup>15</sup>. Еще отчетливее я могу показать Вам это явление с помощью проекционного фонаря на пластинчатом препарате. Студень

разлит по стеклянной пластинке, а второй реагирующий раствор нанесен на него в виде капли, или в виде кольца. Вы видите, как пятно от капли окружается многочисленными темными кольцами периодически осаждающегося хромовокислого серебра.

Эти явления периодического осаждения в студнях называются по имени открывшего их исследователя *кольцами Лизеганга*. Теория возникновения их однако еще неясна, и красивое объяснение, предложенное *Вильгельмом Оствальдом*, довольно

долго считавшееся удовлетворительным, также оказалось в разногласии с новейшими исследованиями <sup>76)</sup>. Для тех, кто сам захотел бы приготовить подобные интересные препараты, я замечу, что удачное их получение требует вполне определенных отношений между концентрациями обеих компонент <sup>77)</sup>.

Следующие препараты показывают другое очень красивое свойство студней. Если заморозить на стеклянной пластинке тонкий слой желатины, то при благоприятных условиях <sup>78)</sup> вода выкристаллизовывается в виде обычного ледяного узора, причем, естественно, она отделяется от желатины, т.-е. последняя получает некоторый сдвиг. Если такой препарат осторожно оттаять, то желатина сохраняет узор ледяного слоя. Получается негативный отпечаток ледяных кристаллов в виде хорошо сохраняющейся и чрезвычайно красивой картины. Все показанные Вам здесь препараты и опыты принадлежат Р. Лизегангу (рис. 21).<sup>1</sup>

Наконец, я могу демонстрировать еще третий вид препаратов, которые наглядно покажут, как велика энергия, выделяющаяся при изменении студней. Если высушить желатиновый раствор, напр., в сушильном шкафу при 100°, то студень съжится, сядет. Но вместе с тем, он так крепко прилипает к стеклу, что при своем сдвиге вырывает из последнего кусочки, образуя на поверхности раковинообразные углубления (рис. 22). Я узнал, что подобный прием может быть использован для технического получения непрозрачных стекол, если в качестве коллоидов взять смесь рыбьего клея с животным.

Перехожу к дальнейшим изменениям состояния в коллоидной системе. Еще со времен самых первых коллоидно-химических исследований особенно тщательно изучались процессы коагуляции коллоидных растворов, т.-е. понижение степени дисперсности, ведущее к микро- и макроскопическим дисперсам. Можно сказать, что центральным пунктом различных коллоидных теорий является то или иное объяснение процесса коагуляции. Устанавливая электрические, химические и механические теории коллоидного состояния, думали при этом о теории коагуляции. Каждая новая теория пыталась объяснить этот процесс одним принципом и во всяком случае признавала за ним первенствующее значение.

Господа, мы занимаемся вопросом о силах, вызывающих уплотнение коллоидного состояния путем коагуляций, но



Гис. 21. Искусственный ледяной узор на желатине.

я просил бы Вас вспомнить при этом нашу первую беседу, когда шла речь об обратном процессе *возникновения* коллоидной системы. Мы видели тогда, что много путей и много разных видов энергии могут быть использованы для изменения степени дисперсности. Но отсюда естественным образом вытекает, что процесс коагуляции может вызываться различными



Рис. 22. Раковинообразные углубления в стекле, вызванные высохшей желатиной.

силами. В действительности имеется целый ряд различных координированных между собой принципов коагуляции, а не один только принцип, как это думали раньше. Объективный анализ различных явлений коагуляции открывает нам механические, электрические и химические методы, с помощью которых можно радикально понизить дисперсность или, иначе говоря, вызвать коагуляцию.

В частности оказывается, напр., что при коагуляции суспензионных коллоидов электролитами преобладает электрическая коагуляция, хотя и не в такой исключительной степени, как это думали раньше<sup>79</sup>). Осаждаются противоположно заражен-

ные дисперсные частички. Так, положительно заряженные соли металлов осаждаются чрезвычайно малыми концентрациями кислоты, т.-е. положительно заряженными  $H^+$ -ионами, и такое же действие оказывают другие катионы нейтральных солей. Обратно—положительно заряженный сол гидроокиси железа особенно легко осаждается основаниями, следовательно  $OH^-$ -ионами и соответственно при осаждении солями анион действует особенно энергично. Большое влияние электрического фактора лучше всего выявляется ролью валентности осаждающих ионов. Например, для золотого сола сила коагуляции быстро растет в последовательности:  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$  и соответственно при коагуляции гидроокиси железа: в ряду  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_3(C_6H_5O_7)$ . Таким образом, для резкого уменьшения степени дисперсности приходится брать значительно меньше солей с многовалентными ионами. Точно так же осаждают друг друга противоположно заряженные коллоиды, напр., соли золота и гидроокиси железа, или красной конго и гидроокиси алюминия и т. д. Повидимому, осаждение вызывается электростатическим притяжением, нейтрализацией и объединением частичек, при чем выпавший коагулат во всяком случае может еще удерживать заряд того или другого знака. Замечательно, что для осаждения суспензионного коллоида во многих случаях достаточно незначительной концентрации электролита. Так известно, что нельзя разводить китайскую тушь водопроводной водой, так как она осаждается даже от минимального количества солей, содержащихся в такой воде.

Значительно сложнее складываются отношения, когда электролиты вызывают коагуляцию гидратованных эмульсиондов. Это можно было предвидеть на основании следующих соображений.

Мы знаем, что при осаждении белкового раствора нейтральной солью должны иметь место два процесса. Во-первых, происходит дегидратация, которая ведет к повышению степени дисперсности, и, во-вторых, наблюдается одновременное или последующее слияние частичек в грубодисперсные агрегаты. Роль дегидратации характеризуется внешним образом тем обстоятельством, что для осаждения коллоида всегда требуется большое количество солей. Поэтому гидратованные эмульсионды считаются стабильнее суспензиондов, отличающихся своей чувствительностью к электролитам. Дегидратирующее действие ней-

тральных солей и алкоголя во всяком случае явление не электрической природы, хотя, несомненно, электрический заряд может на него влиять<sup>80)</sup>. Здесь имеются свои, пока еще мало выясненные закономерности. При осаждении гидратованных эмульсоидов нейтральными солями электрические и неэлектрические процессы переплетаются между собой, что может быть всего яснее вытекает из исследования В. Паули, по которым участие в осаждении принимают оба иона соли, давая аддитивный или даже антагонистический эффект. Особенно это имеет место для слабозаряженных или электрически нейтральных эмульсоидов, между тем как у значительно заряженных, напр., кислых или щелочных белковых солов электрический эффект, как и при осаждении суспенсоидов, больше заметен. При осаждении подкисленных и, следовательно, положительных растворов белков коагулирующая сила нейтральных солей возрастает согласно много раз уже цитированному ряду Гобмейстера, а именно: кислотные ионы следуют в таком порядке: хлорноватокислый, азотнокислый, хлористоводородный, уксуснокислый, сернокислый, виннокаменокислый, а металлические в таком: магниевый, аммоний, натрий, калий. Порядок ионов в этих рядах будет обратный, если вместо кислого брать щелочной раствор. Влияние валентности ионов, как показывают эти ряды, совершенно отходит на задний план. Равным образом Паули нашел, что и электрически нейтральный белок отнюдь не теряет способности осаждаться нейтральными солями. Это с достоверностью указывает, что электрические отношения играют здесь подчиненную роль, и что лучше всего этот вид коагуляции назвать «коагуляцией путем отщепления растворителя».

Очень интересные явления наблюдаются при исследовании на способность к коагуляции смеси суспенсоидов с гидратованными эмульсоидами. Оказывается, что большая устойчивость эмульсоидных частиц передается суспенсоидам, и они становятся также очень мало чувствительными к добавлению солей. Это явление называется защитным действием эмульсоидных коллоидов и объясняется предположением, что жидкие капельки эмульсоида охватывают частички суспенсоида. Это предположение нашло между прочим хорошее подтверждение в ультрамикроскопических наблюдениях. Защитное действие обнаруживается при очень малых количествах суспенсоида, что вполне согла-



суется с выше приведенным объяснением, так как для обволакивания одной частички суспенсоида необходима только одна частичка эмульсоида. Защитное действие эмульсоидных коллоидов нашло разнообразное применение в научной и технической коллоидной химии и играет весьма большую роль. Так, например, в присутствии небольших количеств желатины можно приготовить гораздо более концентрированный и сильнее дисперсный сол суспенсоида, чем в чистой среде. На таком защитном эффекте основано чрезвычайно благоприятное действие таннина при получении высоко дисперсного золотого сола, который я Вам показывал в первый час. Таннин является здесь не только восстановителем, но *одновременно* действует и как защитный коллоид. Дальнейшее преимущество применения защитного коллоида заключается в возможности упаривать в его присутствии до суха сол суспенсоида, при чем, благодаря растворимости защитного коллоида, сухой остаток может вновь переходить в раствор, *восстанавливая первоначальную высокую степень дисперсности суспенсоидной части*. Я могу Вам показать несколько образцов такого «твердого гидросола», который готовится в техническом масштабе, напр., по способу Паала с продуктами расщепления белков в виде защитного коллоида. Это разнообразные, большею частью темно окрашенные чешуйки и кусочки, весьма легко растворимые в воде, что вы видите на примере растворяемого сейчас мною коллоидного серебра.

До сих пор исследовались, главным образом, две группы коагуляционных явлений, вызываемых прибавлением различных веществ. Но коагуляция наблюдается так же при действии *лучистой* энергии, напр., лучей радия, а также вообще при освещении, взбалтывании с различными порошками вроде угля, валяльной глинки. Наконец, не смешивающиеся жидкости так же могут вызывать коагуляцию. Так, некоторые коллоиды, белки, напр., почти нацело выделяются из своей дисперсионной среды в виде грубо-дисперсной формы продолжительным взбалтыванием с бензолом или керосином. При взбивании, напр., белка коагулирует обыкновенно часть коллоида, заключающаяся в пене. Наконец, интенсивным центрифугированием и т. п. можно довести уменьшение дисперсности до коагуляции. Эти последние способы принадлежат к *механическим* методам коагуляции. Ближайшую характеристику их действия Вы найдете до некоторой степени в последующем изложении.

Явление, обратное процессу коагуляции, так называемая *пептизация*, также может быть воспроизведено разнообразнейшими химическими, электрическими и механическими средствами. Жел можно, напр., снова перевести в коллоидно-дисперсное состояние обработкой слабыми кислотами и щелочами «*травлением*», технически интересный пример которого будет еще приведен в дальнейшем.

Особенно важными оказываются такие явления пептизации, при которых добавление *небольших* количеств электролита опять вызывает раздробление жела. Так, свежесосажденные сероводородные соли можно снова перевести в коллоидный раствор, обрабатывая их разбавленной сероводородной водой. Я попробую (по А. Лоттермозеру) воспроизвести это перед Вами. В этих трех склянках находятся равные количества свежесосажденного жела иодистого серебра в воде и растворе иодистого калия. Концентрация иодистого калия возрастает по порядку склянок и в крайней равна около четверти нормальной. Вы видите, что в дистиллированной воде так же, как и в наиболее концентрированном растворе иодистого калия, осадок остается грубо-дисперсным, и жидкость над ним практически прозрачна. В трех других растворах иодистого калия Вы наблюдаете молочно мутную жидкость, в средней—около 0,03 нормальной, это особенно заметно. Жел превратился здесь в типичный коллоидный раствор иодистого серебра. Подобное действие малых количеств электролитов наблюдается очень часто, и ионы, увеличивающие степень дисперсности, или стабилизирующие ионы называются *солообразующими* ионами. Их действие выявляется только в том случае, если жел свежесосажден и обладает определенными «механическими» свойствами. Предполагается, что в свежем желе коллоидные частички только *агглютинированы*, но не срослись еще между собой, как это имеет место в студнях. Ионы сообщают этим «первичным» частичкам электрический заряд, происходит электростатическое отталкивание и вместе с тем растворение жела.

Впрочем, надо заметить, что во многих случаях достаточно создать прежние условия, чтобы обратить процесс коагуляции как суспенсоидов, так и эмульсоидов. Такую коагуляцию называют «*обратимой*». Обратимая коагуляция чаще наблюдается при эмульсоидах, нежели при суспенсоидах, однако, совершенно неправильно считать ее характерным признаком коагуляции

исключительно эмульсионных коллоидов (такие взгляды однако и теперь встречаются в литературе). Для примера укажу, что коагуляция коллоидного серебра лимонно-или азотно-кислым аммонием является обратимым процессом <sup>82)</sup>.

Мы подходим теперь к последней группе изменений коллоидного состояния, к явлениям *адсорбции*. Как мы уже говорили в начале этой беседы, адсорбцию мы понимаем как *изменение концентрации коллоида, или дисперсной системы вообще, на границах их соприкосновения с другими телами*. Это изменение концентрации на ограничивающих поверхностях есть нечто единственно постоянное среди великого множества явлений, известных под названием сорбции или адсорбции. Поэтому мы не желаем расширять понятия адсорбции. Она достаточно характеризуется неодинаковой концентрацией пограничного слоя и остальной массы дисперсной системы. Затем, уже после того как установится это различие в концентрации, может последовать целый ряд вторичных процессов. Так при наиболее распространенной *положительной адсорбции* или повышении концентрации может иметь место *фиксирование* коллоида, или вообще дисперсных частиц, на жидкой, твердой или газообразной адсорбирующей поверхности. В этом случае дисперсоид, находящийся на границе соприкосновения, не отделяется от нее, если слить, например, остальную часть дисперсной системы. Это может зависеть, напр., от коагуляции коллоида в соприкасающемся слое. Механическая коагуляция, о которой говорилось выше, прежде всего обуславливается подобным явлением адсорбции. Это повышение концентрации идет иногда столь далеко, что адсорбируемое вещество может выделиться на адсорбирующей поверхности в *твердой форме* и даже в *кристаллах*, как это, например, наблюдается при адсорбции органических красок углем. Адсорбируемое вещество может также проникать в адсорбент и образовывать в нем *жидкие или твердые растворы*. Естественно, это возможно только для способных к диффузии, т. - е. молекулярных растворов, напр., при адсорбции пода углем. Наконец, вследствие такого скопления дисперсной части на поверхности могут возникнуть разнообразные химические реакции и прежде всего реакции полимеризации, как это, действительно, наблюдается, напр., при адсорбции амилена <sup>83)</sup>. Затем могут произойти и другие, более глубокие химические изменения: гидролиз,

окисление и т. д. Но все это вторичные процессы; для каждого специального случая адсорбции они могут быть разнообразны: как уже сказано, первичным и постоянным процессом является только изменение концентрации на границах соприкосновения.

Прежде, чем показать вам несколько опытов адсорбции, я хотел бы еще добавить, что интенсивность адсорбции прежде всего должна зависеть от *величины* адсорбирующей поверхности. Известно, что на практике для адсорбции применяют высоко-дисперсные порошки, напр., уголь, валяльную глину и т. д. Обычно не представляют себе достаточно ясно, как исключительно велика адсорбирующая поверхность в подобных дисперсных системах и как быстро растет она при дальнейшем раздроблении. Что бы дать понятие об этом возрастании, я привожу здесь таблицу увеличения поверхности одного кубического сантиметра при десятикратном измельчении.

**Возрастание поверхности кубика при последовательном десятикратном измельчении.**

Длина ребра.	Число кубиков.	Общая поверхность.
1 сант.	1	6 кв. сант.
1 мм.	$10^3$	60 „ „
0,1 „	$10^6$	600 „ „
0,01 „	$10^9$	6000 „ „
1 $\mu$	$10^{12}$	6 кв. м.
0,1 $\mu$	$10^{15}$	60 „ „
0,01 $\mu$	$10^{18}$	600 „ „
1 $\mu\mu$	$10^{21}$	6000 „ „
0,1 $\mu\mu$	$10^{24}$	60000 „ „
0,01 $\mu\mu$	$10^{27}$	600000 „ „
0,001 $\mu\mu$	$10^{30}$	6 кв. клм.

Маленький плотный кубик угля с ребром в 1 сантиметр раздробленный почти до границы микроскопической видности (0,1  $\mu$ ), дал бы общую поверхность около 60 кв. м., а при коллоидном разделении размер этой поверхности лежал бы между 60 и 600 кв. м. Сахарозаводчик, покупающий для осветления сахара один кубический метр костяного угля (а это не слишком много), получает за свои деньги 6000 квадр. метр. адсорбирующей поверхности при величине зерен в 1 мил-

лиметр и в 6 миллионов кв. метр. или 6 кв. километров, при величине зерен в 1  $\mu$ . Эти цифры наглядно показывают, как исключительно быстро растет поверхностное действие, если иметь дело с высоко-дисперсным адсорбентом.

Чрезвычайно большую распространенность этих явлений я мог бы показать Вам следующим образом. Здесь у меня склянки с разнообразно окрашенными коллоидными и молекулярно-дисперсными растворами: хлорным железом, фуксином, берлинской лазурью, красной конго, коллоидным серебром, золотом и графитом. Рядом стоящие склянки содержат от одной до двух ложек сухого костяного угля. Я наливаю на уголь названные жидкости и быстро взбалтываю их. Затем я переношу жидкости вместе с углем на воронку с фильтром из обыкновенной фильтровальной бумаги. Вы видите, несмотря на всю быстроту моих манипуляций, фильтрат получается бесцветный. Итак, адсорбция протекает в этих случаях чрезвычайно быстро и практически *идет до конца*. Однако, не только окрашенные дисперсоиды и не один уголь дают такую исчерпывающую адсорбцию. Я покажу Вам опыт с бесцветным алкалоидом—сернокислым хинином и с особым препаратом из валяльной глины, который приготовил профессор Джон Ури Ллойд в Цинциннати <sup>84</sup>).

Я приливаю около 100 куб. сант. прозрачного раствора к 0,5 гр. сухого адсорбирующего вещества, взбалтываю препарат и оставляю его на несколько минут. Чтобы показать Вам присутствие сернокислого хинина в прозрачном растворе (крепость его около 0,25%), я слабо подкисляю его в отдельной пробе и приливаю реактив *Майера* на алкалоиды. Вы видите обильный белый осадок. Теперь я фильтрую мою адсорбционную смесь и проделываю с фильтратом точно такой же опыт. Трудно предположить и в этом случае такую совершенную адсорбцию, что наш реактив не вызовет помутнения. Между тем, Вы видите, сколько я не добавляю кислоты или реактива фильтрат остается вполне прозрачным <sup>85</sup>).

При более точном исследовании адсорбции оказывается, что различные вещества адсорбируются неодинаково. Так, например, кислоты всегда адсорбируются лучше своих солей, органические соли лучше неорганических. Очень хорошо адсорбируются высоко-молекулярные вещества, и особенно коллоиды. Это дало повод некоторым авторам считать способ-

ность к адсорбции, характерной для коллоидного [состояния. Конечно, здесь также наблюдаются исключения, и если бы я взболтал с углем концентрированный сол трехсернистого мышьяка, то после фильтрации не получил бы бесцветного раствора.

Далее весьма важны определенные количественные отношения, наблюдаемые при адсорбции из растворов различной концентрации. Вкратце эти отношения могут быть охарактеризованы тем, что из разбавленных растворов поглощается *относительно* большая, а из концентрированных *относительно* меньшая часть растворенного вещества. Затем в большинстве случаев адсорбция доходит до *максимума*, после чего прекращается дальнейшее скопление растворенного вещества на поверхности адсорбента. Таким образом, «функция концентрации» <sup>86)</sup> адсорбции графически изображается приблизительно гиперболической кривой, вогнутой к оси абсцисс, по которой откладываются концентрации неадсорбированной, остающейся в растворе части вещества. Такая зависимость адсорбции от концентрации резко отличается напр. от закона распределения вещества в двух несмешивающихся жидкостях, так как распределение, напр., соли между водой и хлороформом изображается прямой

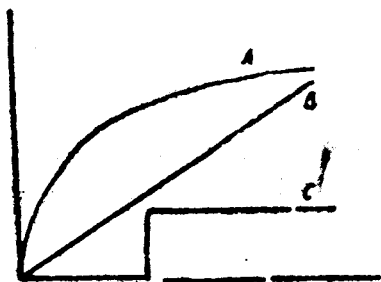


Рис. 23. Схема функций концентраций при адсорбции, растворе и химическом соединении.

линией (Рис. 23). Наконец, для сравнения можно взять пример химического соединения, когда молекулы адсорбирующего вещества и молекулы адсорбируемого могут соединяться между собой в определенных стехиометрических отношениях.

В этом случае только при определенной, а именно стехиометрической, концентрации произойдет полное насыщение всех молекул адсорбирующего вещества, когда молекул другого вещества будет как раз достаточно для образования химического соединения. При такой концентрации будут использованы все молекулы адсорбирующего вещества и состав продукта реакции уже не будет больше меняться от избытка молекул вещества адсорбируемого. В графическом изображе-

вин мы получим, следовательно, кривую, изломанную под прямым углом (Рис. 23, кривая С). Между этими тремя кривыми возможны разнообразные и очень интересные переходы, рассмотрение которых завело бы однако нас слишком далеко.

Если вы спросите теперь, какие силы вызывают эти изменения концентрации на поверхностях соприкосновения, то в ответ я могу указать только, что местные изменения концентрации, так же как и возникновение или уничтожение коллоидного состояния, обуславливаются *целым рядом разнообразных причин*. Наиболее общее в них выражается теоремой, представляющей обобщение частной теоремы Виллярда Гиббса, и заключается в следующем: *если на границе соприкосновения имеется потенциал какой-нибудь энергии, уменьшающейся от изменения концентрации дисперсоида в прилегающем слое, то эта концентрация и будет изменяться, т. е., другими словами, будет происходить адсорбция* <sup>87)</sup>.

Представьте себе, например, твердое тело, погруженное в жидкость, относительно которой оно обладает электрическим зарядом, электрической разностью потенциалов. Если теперь в этой жидкости заключена дисперсная фаза, несущая заряд, противоположный заряду твердого тела, то, очевидно, названная разность потенциалов может уменьшаться, нейтрализуясь зарядами дисперсных частичек, собирающихся на границе соприкосновения твердого тела с жидкостью. Здесь были бы налицо все условия для *электрической адсорбции*.

Далее представьте себе два вещества, напр., две не смешивающихся жидкости, на границе соприкосновения которых наблюдается обыкновенное поверхностное натяжение. Если одна жидкость состоит из дисперсоида, поверхностное натяжение которого на границе соприкосновения со второй жидкостью падает с увеличением концентрации, то в этом случае также наблюдалась бы тенденция к положительной—и на этот раз *механической*—адсорбции. Этот случай адсорбции вследствие поверхностного натяжения был известен уже *В. Гиббсу и Дж. Дж. Томсену* и неоднократно изучался в новейшее время. Его важность уже настолько переоценивается, что некоторые авторы считают его единственно возможным или единственно обоснованным случаем адсорбции. Теперь представьте себе, что между двумя фазами, напр., между адсорбирующим веществом и дисперсоидом существует *хими-*

ческая разность потенциалов, что на границе их соприкосновения имеет место химическая реакция. Как большая часть реакций, она протекает быстрее с увеличением концентрации взаимодействующих веществ. Естественно, в этом случае также имела бы тенденция к накоплению дисперсной фазы у границы соприкосновения. Вы имели бы, таким образом, адсорбцию, вызываемую *химической* энергией. Подобное явление вы наблюдали бы для термического потенциала, потенциала вследствие различного поглощения лучистой энергии в пограничных поверхностях и т. д. Итак, несомненно, перед нами целый ряд различных причин адсорбции, которые не только не координированы между собой, но могут даже противодействовать друг другу <sup>88)</sup>. В каждом случае, следовательно, надо различать, какой вид энергии вызвал данный процесс адсорбции.

В заключение позвольте мне остановиться на очень замечательном и интересном случае *взаимной адсорбции двух коллоидов* или коллоида и молекулярного дисперсоида. Какая из этих двух частей будет адсорбирующим и какая адсорбируемым веществом? Очевидно, в случае взаимной адсорбции высоко дисперсных систем исчезает различие между веществами адсорбирующими и адсорбируемыми *точно так же, как в приведенном случае химического соединения молекул*. Эта аналогия идет еще дальше. Прежде всего взаимная адсорбция двух дисперсных фаз *понижает степень дисперсности* всей системы. Она может привести к образованию осадка, как это вы видели, напр., при взаимном осаждении двух противоположно заряженных коллоидов. Затем экспериментально доказано, что *полнота* <sup>89)</sup> *осаждения* достигается только при известных, вполне определенных концентрациях, и отношения между ними могут быть выражены иногда стехиометрическими числами <sup>90)</sup>.

Здесь мы встречаем новые аналогии с химическим соединением молекул, аналогии, чрезвычайно затрудняющие для нас возможность различия между чисто химическим осаждением и результатом взаимной адсорбции. Если теперь припомнить еще, что на основании вышеприведенных соображений адсорбционные явления могут вызываться химическим средством, и, вероятно, во многих случаях им действительно вызываются, то получается впечатление непрерывного перехода или вернее тесного родства между коллоидно-химическими и чистохимическими реакциями. Эта мысль столь богата послед-



ствиями, что может прямо смутить задумавшегося над нею исследователя.

Господа! на этом я должен закончить, вернее, прервать изложение явлений и идей относящихся к области чистой коллоидной химии в ее новейшем развитии. Надеюсь, что вы уже успели убедиться, как неисчерпаемо велики богатства этой новой науки. Если бы я потратил вдвое больше времени, то все же мог бы дать только беглый эскиз этой области знаний.— Две ближайшие лекции я посвящу научным и техническим приложениям коллоидной химии.

#### IV.

### Научные приложения коллоидной химии.

Два последних часа мы посвятим приложениям коллоидной химии. Приложение научного знания может развиваться в двух различных направлениях. Прежде всего, выводами данной науки может воспользоваться другая научная дисциплина. Возьмем, например, минералогию и биологию, которые не могут обойтись без физики и химии; эта связь между отдельными науками далеко не произвольна. Если в учении биологии о наследственности с полным правом применяется химия, то совершенно недопустимо рассматривать химические явления с точки зрения биологических теорий. Впрочем, здесь не место углубляться в философское обоснование этих взаимных отношений отдельных наук <sup>91</sup>).—Наряду с научными приложениями всем известно, с каким успехом пользуются научными данными для решения *технических* и *практических* вопросов.

Коллоидная химия также может найти такое двустороннее приложение. За последние тридцать пять лет, с основания классической физической химии молекулярных растворов, физика и химия не выдвинули ни одной дисциплины с таким богатством научных и технических приложений, какое принесла нам коллоидная химия. Уверяю Вас, я вполне сознаю насколько ответственно подобное заявление, но я всячески готов его защищать. Я очень хорошо знаю, что *радиохимия*, разви-

вавшаяся одновременно с химией коллоидной, существенно изменила и поразительно расширила наши представления о природе. Но все же и она уступает коллоидной химии первое место по богатству и разнообразию проблем, которые разрешает или обещает разрешить новая наука.

Я уже указывал Вам, как трудно бывает выбирать материал для изложения в чистой коллоидной химии, благодаря богатству ее явлений и идей. Теперь, переходя к прикладной коллоидной химии, я вновь должен отметить то же самое обстоятельство. Не думаю, чтобы кто-нибудь отважился прочесть все труды, трактующие о применении коллоидной химии в области биологических и медицинских проблем. Теперь необходимы целые книги, чтобы только ориентироваться в истории коллоидно-химических воззрений даже в такой специальной технической области, как крашение и дубление. В последние годы (и еще до сего дня) почти каждые две недели расширяется круг научных и технических приложений коллоидной химии. И если коллоидная химия не всегда решает поставленные вопросы, то все же она создает возможность их разрешения в будущем. Правда, иногда в круг вопросов коллоидной химии включаются проблемы из других областей знания, но ведь такие ошибки вполне естественны при быстром развитии науки. Головокружительно велика и многообразна область известных нам приложений коллоидной химии, и едва ли кто-нибудь сможет указать пределы ее расширения в будущем.

Поэтому для двух последних лекций я должен буду выбрать очень немногое из всех богатств прикладной коллоидной химии. Мне представляются две возможности: или подробнее рассмотреть несколько примеров приложения коллоидной химии, или же дать краткий очерк, охватывающий все разнообразие этих приложений. В последнем случае мое изложение будет более поверхностным; мне придется избегать подробностей и с большим вниманием оттенять коллоидно-химическую сторону в каждой группе явлений. Мне кажется лучше выбрать второй путь и постараться поярче выделить все многообразие прикладной коллоидной химии. Именно это многообразие особенно замечательно и особенно характерно для современной коллоидной химии.

Сегодня мы займемся научными приложениями коллоидной химии. Даже в общей химии встречаются многочисленные

приложения нашей науки. Мы начнем с отдела химии, который всегда изучается в первую очередь. Еще на первой лекции я показывал Вам одно из коллоидно-химических явлений в *аналитической химии*. Мы наблюдали прохождение осадка сульфидов через фильтровальную бумагу. В аналитической химии дается целый ряд указаний, как предупредить это нежелательное явление: не следует работать с разбавленными растворами, надо дать осадку постоять в теплом месте, рекомендуется добавление солей и т. д. Теперь, когда Вам знакомо влияние концентрации на степень дисперсности продуктов реакции, когда Вам известны явления старения и коагуляции коллоидов, все эти предписания получают рациональное, коллоидно-химическое обоснование. Очень интересно применение коллоидной химии в методах определения минимальных количеств благородных металлов. Говоря об явлениях цветности в коллоидах, я обращал Ваше внимание на исключительную интенсивность цвета коллоидных благородных металлов, которая иногда превосходит даже красящую силу анилиновых красок. На этом свойстве основан старейший и известнейший метод открытия золота, путем получения золотого *Кассиева пурпура*, когда мы имеем типичный случай взаимного осаждения двух коллоидов в форме сорбционного соединения.

Хлористое олово восстанавливает золотую соль в коллоидное золото, дающее известный краснофиолетовый осадок с коллоидной оловянной кислотой. На том же принципе основаны другие, еще более чувствительные методы открытия ничтожнейших количеств благородных металлов. Прекрасные, но слишком мало известные исследования *Донау (I. Donau)* показали, что разбавленные растворы солей благородных металлов восстанавливаются в твердый коллоидный раствор металла, в *перлах бурь* или *фосфорной соли*, при чем бесцветный сплав приобретает различные окраски в зависимости от природы металла и степени его дисперсности. Я готовлю обычным способом перл бурь на платиновой проволоке, осторожно смачиваю его разбавленным раствором хлорного золота и сплавляю смесь. Перл приобретает ясно выраженную розовато-красную окраску коллоидного золота. Более концентрированные растворы золота дают фиолетовые и голубые перлы, фиолетовый оттенок получается также от продолжительного плавления красного перла, так как при этом умень-

шается степень дисперсности коллоидного золота и в конце концов происходит коагуляция. Платина также дает фиолетовые перлы, серебро—коричневые и желтые.

Интересна чувствительность этого метода. Как Вы знаете, особенно прославился своей чувствительностью *метод спектрального анализа*. Но в отношении благородных металлов коллоидно-химический метод в некоторых случаях оказывается *более чувствительным*, чем метод спектральный. Чувствительность спектрального анализа для золота определяется в сто тридцать миллионных долей миллиграмма. Коллоидно-химическим методом мы можем открыть две миллионные доли миллиграмма. Соответствующие числа для платины 130 и 50; для серебра 50 и 180—оно более чувствительно к спектральному анализу <sup>92</sup>). Таким образом коллоидно-химический метод не только равноценен всем другим методам анализа, но его применение значительно расширяет границы экспериментально доступной нам массы вещества.

На первой лекции я уже указывал Вам, что в качестве восстановителей для получения коллоидного золота могут применяться разнообразные органические вещества. Некоторые органические восстановители особенно энергично действуют на золотую соль. В таких случаях реакция образования коллоидного золота может послужить для *открытия* таких *органических восстановителей*. Подобными веществами являются, например, так называемые *гуминовые кислоты* интенсивно окрашенные, в большинстве случаев коллоидные, богатые углеродом вещества, сообщающие черный цвет вспаханной земле. Гуминовые кислоты восстанавливают раствор золотой соли в коллоидное золото в столь ничтожных концентрациях, что эта реакция уже раньше была использована для открытия очень малых количеств этих кислот <sup>93</sup>). Аналогичный пример мы имеем в *пробе Лая на естественный и искусственный мед*. При восстановлении аммиачного раствора азотнокислого серебра несколькими каплями сильно разбавленного меда в обоих случаях получается коллоидное серебро, но в одинаковых условиях опыта естественный мед дает несколько иную, более красноватожелтую окраску, чем раствор искусственного меда, окрашивающий раствор в более темный зеленоватый тон. Натуральный продукт содержит минимальные количества белков или эфирных масел, которых еще не додумались при-

бавлять в искусственный продукт. Они оказывают «защитное действие» на окраску, повышая степень дисперсности коллоидного серебра в пробе с натуральным медом. Хотя такого рода изыскания и не могут быть одобрены, но коллоидохимику нетрудно было бы уничтожить разницу между натуральным и искусственным продуктом, добавляя в последний защитные коллоиды. В результате таких изысканий получилась бы обращенная проба *Лая*: мы узнали бы, сколько надо прибавить защитного коллоида к искусственному продукту, что, может быть, не безинтересно для присутствующих здесь фабрикантов.

Мы переходим теперь к другому отделу химии, где нашло применение учение о коллоидах. Позвольте привести пример, одинаково интересный для *неорганической* и для *фотохимии*. Вам, может быть, известно, что наиболее интересной и наиболее спорной проблемой в фотохимии является вопрос о природе *скрытых изображений*. Экспериментально выяснено, что здесь получаются продукты восстановления галогенида серебра, т.-е. соединения, содержащие больше серебра и меньше галогена, чем это следует по формуле  $AgCl$ . Цвета этих продуктов восстановления или *«фотогалогенидов»* чрезвычайно разнообразны. На не проявленной фотографической пластинке, после долгого освещения можно наблюдать желтые, красные, фиолетовые, голубые и друг. оттенки. Господствовавшая до недавнего времени теория (и теперь еще выдвигаемая некоторыми авторами) предполагала существование так называемого *«субгалогенида»*, т.-е. соединения с формулой  $Ag_2Cl$ . Но, во-первых, этот субгалогенид аналитически не изолирован, а, во-вторых, тогда следовало бы признать возможность *целого ряда* разноокрашенных субгалогенидов, связанных между собой взаимным переходом ( $\alpha$ —,  $\beta$ —,  $\gamma$ , и т. д. галогениды). Если припомнить, какое разнообразие цветов дает коллоидное серебро, невольно придет в голову мысль впервые высказанная *Абеггом и Лоренцом* (*K. Abegg* и *K. Lorenz*). Трудно предположить здесь химическое соединение, содержащее серебро и галоген в стехиометрических отношениях. Многочисленные и подробные исследования *Лютно-Крамера*, действительно, показали, что в данном случае мы имеем дело с сорбционным комплексом коллоидного серебра переменной степени дисперсности и его нормальной не восстановленной галогенной соли<sup>91</sup>).

Опыты Рейндерса (*W. Reinders*)<sup>95</sup>) особенно демонстративно обнаруживают правильность этой коллоидно-химической теории. Рейндерсу удалось синтетически получить фотогалогениды в различно окрашенных кристаллах. Он кристаллизовал галогенид серебра в присутствии разноокрашенных серебряных солов. Кристаллы выбирали коллоидное серебро, приобретая соответствующую окраску. Несомненно, это очень элегантное доказательство коллоидно-химического понимания фотогалогенидов. Я мог бы еще прибавить, что и многие другие коллоиды, например, органические краски, желатина также могут поглощаться при кристаллизации.

Таким образом, кристаллизация далеко не всегда очищает вещество, если в растворе присутствуют коллоиды. В неорганической химии известны и другие случаи, когда коллоидные загрязнения так изменяют цвет вещества, что становится возможным говорить об изменениях в структуре окрашенных веществ, о *хромоизомерии*<sup>96</sup>) и т. д.

Мимоходом можно указать что и многие другие неорганические вещества, напр., гидраты также оказались коллоидными или сорбционными соединениями, взять хотя бы некоторые кремневые кислоты с разнообразным содержанием воды<sup>97</sup>), или различные оловянные кислоты, отличающиеся только степенью дисперсности<sup>98</sup>). Замечательные растворы щелочных металлов или серы в жидком аммиаке, по всей вероятности, содержат растворенное вещество в коллоидной степени дисперсности и т. д.<sup>99</sup>).

В органической химии также найдется не мало случаев приложения нашей науки и еще больше их следует ожидать в будущем. Органик с отвращением смотрит на все мажущиеся, клейкие, липкие, смолистые, не желающие кристаллизоваться вещества, отставляя их на дальнюю полку как материал, не пригодный для дальнейшей переработки. Но все эти вещества особенно интересуют коллоидо-химика. Ведь большинство перечисленных свойств типичны как раз для коллоидов, сольватованных эмульсоидов и для особого класса коллоидов, так. наз. *изокolloидов*<sup>100</sup>), о которых нам еще не приходилось пока говорить. Если Вы помните, коллоид понимается нами, как дисперсная система с определенной степенью дисперсности. Вполне возможна система из дисперсной фазы и дисперсионной среды одного и того же химического (анали-

тически) состава, не являющаяся в то же время гомогенным, т.-е. молекулярно дисперсным сплавом. Так, например, очень часто полимерное соединение не растворимо молекулярно в своей мономерной форме; подобное явление наблюдается иногда и в случае двух изомерных веществ. Новейшим примером может послужить синтез искусственного каучука полимеризацией изопрена. При долгом нагревании изопрен образует полимер коллоидно растворяющийся в мономерном продукте. Вязкость раствора при этом увеличивается, полимер может быть выделен из него алкоголем и т. д. Коллоидную систему могут образовать два аллотропные видоизменения одного и того же элемента <sup>101</sup>). Известно, что, напр., сера или фосфор дают многочисленные физические видоизменения или аллотропные модификации. В одних случаях оказывается несомненным, в других — весьма вероятным, что при взаимном переходе эти аллотропные видоизменения образуют коллоидную смесь. Как известно, белый фосфор на свету превращается в красную модификацию. При сильном освещении в ультрамикроскопе можно наблюдать, что в сплавленном белом фосфоре превращение происходит не во всей массе, а возникает в отдельных точках, при чем под влиянием света образуются типичные коллоидные частички, постепенно объединяющиеся как при желатинировании в более крупные агрегаты сетчатой структуры, подобно жалам и т. д. <sup>102</sup>). По всей вероятности, расплавленная сера между 160° и 200° также образует коллоидный эмульсон из двух своих модификаций. За это говорит аномалия в вязкости плава, вполне соответствующая таковой при коллоидном разделении <sup>103</sup>). — К таким изодисперсоидам и изоколлоидам относятся большинство смол, многие масла, и почти все эти досадные остатки, уклоняющиеся от нормальной химической переработки кристаллизацией.

Несомненный успех ожидает коллоидно-химический метод исследования в химии красящих веществ, так как большинство органических красящих веществ образует в воде типичные коллоидные растворы. Но ведь все физико-химические свойства зависят от степени дисперсности. Естественно поэтому предположить, что она влияет и на цвет красящих веществ. В этом направлении было сделано несколько опытов, стремившихся осветить именно те случаи, когда конституционно-химическое объяснение было бессильным или вело к произвольным

толкованиям. Для многих органических коллоидных красящих веществ оказалось справедливым правило, найденное для коллоидных металлов: цвет их с уменьшением степени дисперсности переходит от желтого к красному и голубому точно так же, как в коллоидных солах золота или серебра <sup>104</sup>). Затем, вы помните, что красное коллоидное золото окрашивается в синий цвет при добавлении электролита, одновременно оно становится грубо-дисперсным и в конце концов выпадает из раствора. Вам наверное известно, что изменение цветности некоторых *красящих веществ*, применяемых в виде *индикаторов*, напр., красная конго, также сопровождается подобным изменением степени дисперсности. До сих пор это явление объяснялось чисто-химическим процессом— в данном случае образованием нерастворимой кислоты красящего вещества, выпадающей от подкисления раствора. Но химическое объяснение не всегда оказывается удовлетворительным. В этом отношении особенно интересен *конго-рубин*—индикатор, близкий к конго. Это красящее вещество меняет цвет и от кислоты и от избытка щелочи; точно так же действуют на него *нейтральные соли* в роде  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и т. д. Даже в *определенно-щелочной* среде, напр., в присутствии 0,1 нормального  $\text{NaOH}$ , добавление *нейтральной соли* вызывает изменение цвета. Конго-рубин синее от соды и барита. Во всех этих случаях появление *сине-фиолетового* цвета сопровождается уменьшением степени дисперсности, что может быть обнаружено ультрафильтрацией, ультрамикроскопом, а часто и невооруженным глазом. Очевидно, здесь изменение цвета не связано с образованием кислоты красящего вещества, так как она не может возникнуть в присутствии свободной щелочи. Воспроизведенные перед вами опыты скорее говорят за то, что здесь, как и в *солох золота*, изменение цвета вызывается уменьшением *степени дисперсности системы* <sup>105</sup>).

Впрочем, это можно было бы предвидеть, так как оптические свойства твердых красящих веществ и металлов настолько сходны между собой, что в объемистых учебниках физики они рассматриваются *вместе*, в общем отделе.

Многочисленные приложения коллоидной химии мы встречаем в различных отраслях *физической химии*, находящихся с нею в близком родстве. Особенно тесно связана коллоидная химия с *капиллярной*—или *физической химией поверхностей*.



Коллоидная химия представляет собой только специальную главу этой науки, так как коллоидная система практически состоит только из «физической поверхности». В коллоидной системе находят непосредственные приложения явления поверхностного натяжения, сорбции не дисперсными поверхностями, капиллярной электризации. С другой стороны, при изучении капиллярных явлений с успехом пользуются выводами коллоидной химии. Тесная взаимная связь между этими двумя науками настолько очевидна, что едва ли необходимо подробнее останавливаться на этом вопросе.

Коллоидная химия находится в связи даже с далекими от нее областями физической химии. Возьмем, например, классическую теорию истинных или *молекулярных растворов*. Как известно, законы разведения *Вант-Гоффа* и других тем менее справедливы, чем концентрированнее молекулярно-дисперсная система. С другой стороны, мы знаем, что очень часто концентрированные растворы показывают явления, характерные для коллоидного состояния, например, явление *Тиндалля* и проч. В новейшее время для объяснения свойств концентрированных молекулярных растворов выдвинута теория *сольватации*. Предполагается, что ионы и молекулы могут непрочно связывать до ста и более молекул дисперсионной среды. Но ведь такое объединение нескольких сотен молекул занимает такое же *пространство*, как коллоидная частичка. Число связанных молекул дисперсионной среды непрерывно меняется, и состав этого комплекса молекул не может быть выражен простым стехиометрическим отношением, хотя более глубокое исследование обнаружило, что для сольватации справедливы некоторые количественные закономерности, установленные для других, также мало прочных адсорбционных соединений <sup>186</sup>). — Мы указывали раньше, что сольватация характерна для целого ряда коллоидов и даже проявляется в них в особенно резкой форме. В одной частице белкового или желатинового раствора отношение между сухим веществом и водой иногда гораздо более 1 : 1000. Из этих фактов, круг которых может быть значительно расширен, следует, что для растворов должны быть найдены законы, охватывающие оба класса дисперсиондов. Грубые коллоиды (или даже грубые дисперсии) и разбавленные молекулярные дисперсии должны быть только крайними случаями применения этих законов. Пока еще имеются только

намек на подобные законы <sup>107)</sup>, но я думаю, что такая точка зрения гораздо плодотворнее, чем попытки всестороннего корректирования законов разбавленных молекулярных растворов для приспособления их к системам с меньшей степенью дисперсности. Ряд явлений между молекулярно-дисперсными и коллоидными системами *непрерывен*, и, естественно, новые законы должны будут охватить все аномалии в концентрированных молекулярных растворах.

Далеко не случайна связь коллоидной химии не только с этими старыми классическими проблемами, но и с тремя новейшими ответвлениями физической химии. Я говорю об учениях о катализе, о жидких кристаллах и радиоактивных веществах. Что касается учения о катализе, этой науки о веществах, не входящих в реакцию, но своим присутствием ускоряющих или замедляющих ее, то я уже во второй лекции указывал на коллоидные металлы, как на чрезвычайно энергично действующие катализаторы. На ряду с этим *коллоидокатализом* в его чистой форме, известны многочисленные каталитические процессы, в которых каталитический эффект вызывается телами хотя и неколлоидной природы, но с чрезвычайно большой поверхностью соприкосновения. Я напому только о контактном эффекте платиновой черни и других порошкообразных металлов при получении серной кислоты, о методе *Сабатье*, применявшего тонко разделенные гидроксиды металлов. Затем оказывается, что каталитическое влияние стенок сосудов при газовых реакциях в значительной степени зависит между прочим, от их шероховатости, и что вообще очень часты случаи катализа действием поверхностей соприкосновения. При попытках построить теорию этих явлений, теорию так называемого «гетерогенного катализа», приходится затрагивать область адсорбционных явлений, точно так же зависящих от величины абсолютной и особенно удельной поверхности (частное от деления абсолютной поверхности на объем или вес). Наблюдаемое увеличение скорости реакции до некоторой степени может быть объяснено повышенном концентрации на границах соприкосновения или местным разогреванием, сопровождающим явление адсорбции. В других случаях катализ может вызываться вторичными химическими реакциями, возникающими вслед за адсорбционными процессами если, напр., благодаря особенно энергичной или избирательной

адсорбции какой-нибудь составной части, нарушается химическое равновесие системы. Таким образом, явления коллоидного адсорбционного катализа находятся в весьма важных и тесных отношениях с коллоидной химией. Наконец, так наз. «ферменты» организма в большинстве случаев коллоидны и по роду своих реакций должны рассматриваться с точки зрения коллоидного и адсорбционного катализа, по я должен ограничиться здесь этими немногими замечаниями.

Второй областью новейшей физической химии, где находит приложение наша наука, является учение о жидких кристаллах или, точнее, о *кристаллических жидкостях*. Так называются своеобразные тела, очень близкие к твердым кристаллам по своим преломляющим действиям на лучистую энергию. Кто из вас немного подробнее интересовался этими телами, тот знает, что очень долго дебатировался вопрос, удивительно совпадающий по содержанию с проблемой, продолжительное время занимавшей коллоидную химию. Обсуждался вопрос о природе этих иногда мутных, иногда красиво расцвеченных преломленным светом <sup>108)</sup>, часто очень вязких жидкостей. Являются ли они гомогенными, т.-е. молекулярно-дисперсными системами или же они *гетерогенны* на подобие эмульсий? На предыдущей лекции мы подробно обсуждали этот вопрос в отношении коллоидной системы. Как и в случае коллоидов, некоторые обстоятельства говорят в пользу одного, другие—в пользу другого взгляда, и, строго говоря, не приводят к какому-нибудь одному решению. Быть может, наиболее признанной теорией классической физической химии остается теория *Бозе (M. Bose)*, понимающего кристаллические жидкости, как плавающие скопления множества молекул. Теоретическое понятие «скопление молекул» феноменологически означает не что иное, как субмолекулярный, т.-е. прежде всего коллоидный агрегат, хотя самое слово коллоид довольно поздно появилось в дискуссии <sup>109)</sup>. Таким образом, все больше набирается соображений, указывающих, что, по крайней мере, во многих случаях кристаллические жидкости являются несомненно *типичными эмульсионными коллоидами* <sup>110)</sup>. Сходство с коллоидами наблюдается в явлениях помутнения и опалесценции; при охлаждении вязкость этих образований дает те же аномалии в своих изменениях, какие характерны для коллоидного разделения критических смесей жидкостей, для коагуляции белков от нагревания, для про-

цесса плавления серы и т. д.<sup>111</sup>). Во многих случаях коллоидная степень дисперсности рассматриваемых систем может быть обнаружена непосредственно ультрамикроскопическим методом, а значительное влияние химически индифферентных добавок также указывает на коллоидное состояние и т. д. Быть может характер некоторых органических сульфокислот, недавно изученных Зандквистом (*H. Sandqvist*)<sup>112</sup>), является наиболее демонстративным примером этой тесной связи коллоидного и кристалло-жидкого состояния. В разбавленных водных растворах сульфокислоты оказываются нормальными электролитами, но с возрастанием концентрации растворы приобретают коллоидный характер, обнаруживая одновременно типичные особенности кристаллических жидкостей. Разумеется, для объяснения оптических явлений в рассматриваемых растворах недостаточно включить их в ряд многочисленных коллоидных дисперсидов. Но, быть может, здесь полезно вспомнить одно чрезвычайно интересное, повидимому, почти забытое явление: совершенно нормальная изотропная жидкость, например, вода, поляризует свет в дисперсном состоянии, т.-е. в капельно-жидкой форме<sup>113</sup>). Это явление называют поверхностной поляризацией, и оно объясняется поверхностным натяжением, которое в маленьких каплях чрезвычайно значительно вследствие капиллярного давления. Оказывается, поверхностная поляризация возрастает с степенью дисперсности параллельно с поверхностным натяжением, а знак и величина поляризации зависят от химической природы и вида молекулы. Мне кажется, это наблюдение дает возможность наметить связь между поверхностными явлениями в микроскопических капельках жидкостей и оптическими свойствами системы, состоящей, подобно коллоиду, почти из одной только поверхности.

Коллоидная химия как-то неожиданно проникла в радиохимию, эту третью новейшую отрасль физической химии. Несколько лет тому назад я думал, что для синтетической коллоидной химии особенно интересна задача получить радиоактивное вещество в коллоидном состоянии<sup>114</sup>). Недавно выяснилось, что сама природа уже произвела этот эксперимент. Водные растворы многих радиоактивных веществ оказались коллоидными растворами<sup>115</sup>). Они показывают явление электрофореза, коагулируют от прибавления электролитов, не диффундируют и не диализируют, легко адсорбируются

другими коллоидами и т. д.: Является возможность применить коллоидно-химические методы диализа, адсорбции и т. д. для отделения и концентрации продуктов распада, пользуясь их неодинаковой степенью дисперсности. Едва ли это не наиболее поражающее и интересное приложение нашей науки в новой физической химии.

Изучение дисперсных и особенно коллоидных систем имеет большое значение и для другого ряда исследований, одинаково интересующих и химию, и физику: особенно интересен вопрос об экспериментальном определении *постоянной Авогадро* или *числа Лошмидта*, знаменитого числа  $N$ , показывающего, сколько молекул заключается в одной граммолекуле вещества. Можно различными способами определить это число, но я остановлюсь только на одном из них. Вам известно, что наша земная атмосфера тем разреженнее, чем выше мы поднимаемся от поверхности земли. Найдено, что с увеличением высоты в арифметической прогрессии плотность атмосферы уменьшается в геометрической. Кинетическая теория газов воспользовалась этим законом для вывода *Лошмидтова* числа, так как в двух различных газах разности высот, соответствующих одной и той же плотности, обратно пропорциональны граммолекулам этих газов<sup>116</sup>). *Перрен* нашел, что в дисперсиях и коллоидах также имеет место неравномерное распределение частиц под влиянием тяжести, если частицы их еще обладают броуновым движением, т. е. достаточно малы.

Таким образом, в коллоидном растворе концентрация на дне сосуда всегда больше, чем в верхней его части, и, естественно, при данной высоте эта разница тем больше, чем *грубее* дисперсия. В суспензиях гуммигута или мастики с размером частичек около  $0,3 \mu$  концентрация убывает вдвое уже на высоте  $0,50 \mu$ , между тем как плотность земной атмосферы уменьшается на половину только на высоте шести километров. *Перрен* не только показал справедливость газовых законов для грубых дисперсий, но он вычислил число *Лошмидта*, предполагая, что каждая дисперсная частичка ведет себя так же, как молекула, причем он считал «граммолекулой» таких частичек вес  $N$ -ого числа их. Полученные таким путем числа замечательно близки к значениям  $N$ , найденным при помощи совершенно других методов.

Для вывода *Лошмидтова* числа можно воспользоваться также скоростью броунова движения. И здесь получаются те же самые значения для этой важной величины. Замечательно, что она может быть вычислена по скоростям броунова движения отдельных капелек масла, ртути и даже разбавленного молока (*Deckhuizen*).

Теперь позвольте пригласить Вас на прогулку в еще менее доступный мир явлений. В *космической* физике и сейчас найдется несколько интересных приложений коллоидной химии, а в будущем число их несомненно возрастет. Быть может, в первый момент Вам покажется несерьезным такое смелое утверждение, но при более внимательном изучении, действительно, оказывается, что и космическая физика имеет дело не только с сплошными массами тел и с молекулами, но ее интересуют также дисперсоиды различных степеней дисперсности. Прежде всего назовем «небесный дисперсоид», состоящий из атмосферической пыли, из воды в виде пара с различной степенью дисперсности, конденсирующегося в более грубую форму, сперва в облака и туман, а затем в дождь и снег. Я уже раньше указывал, что от одной и той же причины зависит голубой и закатный цвет неба и опалесценция типичных коллоидов. В обоих случаях цвет появляется от избирательной диффракции частиц, *меньших* половины длины волны. Аналогия идет так далеко, что оба явления количественно выражаются одной и той же формулой, и в обоих случаях наблюдается полное сходство в поляризационном эффекте <sup>117)</sup>. Я мог бы вкратце указать еще на один оптический эффект, также зависящий от существования малых, отклоняющих свет частиц. Если бы солнечный свет не рассеивался диффузно дисперсоидом земной атмосферы, мы никогда не знали бы *дневного рассеянного света*. Солнце, подобно месяцу, сверкало бы ярко горящим кругом на совершенно темном фоне. Глубоко черные тени лежали бы в тех местах, куда непосредственно не проникал бы солнечный свет, резкий контраст существовал бы между светом и тенью. Мир казался бы совершенно иным. Только благодаря атмосферному дисперсоиду, нам светит дневной рассеянный свет.

Точно также и *облака*, дисперсоид состава  $\Gamma + \text{H}_2\text{O}$ , во многих отношениях вполне сходны с коллоидной системой. Очень трудно определить величину частиц, составляющих облака. Но, во всяком случае, их размер весьма близок к коллоидным

величинам. На их коллоидное состояние указывает их взвешенное положение в воздухе, а также степень поляризации излучаемого ими света. Этот небесный дисперсоид показывает типичную картину коагуляции эмульсионной системы, и дождь является продуктом этой коагуляции. Здесь не только внешняя аналогия. Довольно точно известны силы, вызывающие коагуляцию небесного дисперсоида. В данном случае мы наблюдаем *электрическую* коагуляцию, объединение высокодисперсных капелек воды и образование осадка в истинном смысле этого слова <sup>118</sup>).

Но еще выше и шире простирается область приложений коллоидной химии. Большинство, наверное, читало интересную книгу *Аррениуса* «Образование миров». Быть может, Вы помните, что по одухотворенным теориям этого исследователя два фактора—*световое давление и космическая пыль*, повсеместно рассеянная в пространстве, играют особенно важную роль в возникновении миров. *Аррениус* считает движение этой космической пыли под давлением света важнейшим моментом различных космических явлений. В скоплениях и вихрях этой пыли возникают новые небесные тела. *Шварцшильд* и некоторые другие физики вычислили, что скорость движения космических частичек не одинакова и зависит от их величины. Очень большие и очень малые частички движутся медленнее средних, и вычисление дало оптимум подвижности для частиц размером около 0,16  $\mu$ . Но ведь это как раз размер коллоидных величин. Таким образом оказывается, что *коллоидная космическая пыль* находится в наиболее благоприятных условиях [в космическом движении частиц. В недавних работах *Эренхафта* этот вывод получил даже экспериментальное обоснование. «Фотофоретическая» скорость коллоидных величин средних степеней дисперсности, действительно, оказалась оптимальной. В условиях опыта, в концентрированных лучах дугового фонаря оптимальный радиус серебряных частичек лежал в пределах 0,09—0,098  $\mu$ , при чем абсолютная скорость достигала 180  $\mu$  в секунду <sup>119</sup>). Таким образом, здесь, как и в многих других случаях, максимум интенсивности свойства как раз соответствует коллоидной степени дисперсности. Что же требовать еще от коллоидной химии, если она участвует уже в возникновении новых миров?

Вернемся теперь из этих заоблачных сфер и посмотрим как раз в противоположном направлении. Коллоидная химия

находит значительное применение в *минералогии, геологии, почвоведении, агрономической химии*; здесь она давно чувствует себя как дома. В минералогии естественно главную роль играют *твердые коллоидные растворы*. Красивым примером минерала, представляющего собой твердый коллоидный раствор, могут послужить эти образцы голубой каменной соли. Очень долго не могли найти причины этой голубой окраски, так как химический анализ не давал определенных указаний на различие состава бесцветной и голубой соли. Предполагали органические загрязнения, образование голубого субгалогенида натрия, подобного субгалогенидам серебра и т. д. Новые ультрамикроскопические и синтетические исследования с большой определенностью установили, что здесь мы имеем дело с коллоидным раствором металлического натрия в твердой поваренной соли. Ультрамикроскопическое исследование обнаружило во всех голубых пробах многочисленные интенсивно окрашенные и с известной правильностью расположенные коллоидные частички, отсутствующие в бесцветном минерале. По *Зидентопфу* нетрудно получить искусственно голубую каменную соль, дающую очень похожую ультрамикроскопическую картину: в стеклянную трубку помещают бесцветный кусок каменной соли и небольшой кусочек металлического натрия. Трубку эвакуируют и затем нагревают до испарения натрия. При этом каменная соль окрашивается в желтоватый цвет, и ультрамикроскопическое исследование показывает, что получился молекулярно-дисперсный раствор металлического натрия. Этот желтоокрашенный препарат вновь осторожно подогревается до определенной температуры, охлаждается, вновь нагревается и т. д., пока не получится сперва красно-фиолетовая и, наконец, голубая каменная соль. Разумеется, этот «отпуск» желтого препарата имеет целью конденсацию молекулярно-дисперсного металла в более крупные и, главным образом, коллоидные комплексы—мы применяем здесь обычный метод конденсации. Точно такие же операции—приготовление сперва высоко или даже молекулярнодисперсного раствора, охлаждение и вторичное нагревание для образования более грубых, коллоидных частичек—применяются при получении золотого рубинового стекла, ультрамарина, многих органических сернистых красок, светящихся составов, некоторых сортов сталей и т. д. Упомяну еще, что цвет голу-



бой поваренной соли вполне совпадает с цветом коллоидного натрия, полученного электрическим распылением в органических растворителях <sup>120</sup>). Затем аналогичная окраска вызывается освещением самыми разнообразными, напр., радиоактивными лучами; является, таким образом, возможность объяснить существование голубой соли в природе слабой радиоактивностью залегающих по соседству *калевых солей*. Наконец, можно предположить, что и многие другие окраски минералов, в том числе и драгоценных камней, зависят от коллоидных окрашивающих веществ, например, гидроокисей металлов и т. д. <sup>121</sup>).

На ряду с этими известнейшими примерами коллоидных систем в минералогии поразительно много тел, коллоидная природа которых замечена только в самое последнее время. Оказывается, в минералогии так часто встречаются минералы различных степеней дисперсности, что на этом признаке можно построить систематику минералов. Так рано скончавшийся австрийский минералог Корню (*G. Cornu*) впервые указал, что старые классы гялиновых и породиновых минералов представляют собой ряд «минеральных желов» <sup>122</sup>).

Многочисленность этих высокодисперсных форм привела Корню к особой теории, по которой каждому кристаллическому минералу соответствует высокодисперсный, напр., коллоидный двойник. Так, на ряду с кристаллической кремневой кислотой—кварцем, мы знаем опал—жел этой кислоты, того же самого химического состава, если не считать воды и возможных загрязнений. Водной кристаллической окиси железа, *гетиту*, или бурой [железной руде, соответствует высокодисперсный двойник в виде *стильпнохидерита* или желтой охры, безводной кристаллически-красной железной руды—красный глинистый железняк или красная охра. кристаллическим сульфидам тяжелых металлов—высокодисперсные «черные руды» или «индиго», вроде черной железной руды, медного индиго и т. д.

Для аналитического деления отдельных минералов дисперсионная химия также может дать несколько замечательных обобщений. Я выставил перед Вами целую серию минералов, состоящих из кремневой кислоты или из кремневой кислоты и воды. Прежде всего Вы видите всем известные кристаллы кварца, дающего при дроблении все меньшие кристаллики.

Здесь имеется *халцедон*, быть может, микрокристаллической структуры, то же самое можно сказать о *католонге*; вполне аморфен прозрачный, как стекло, *гяалит*, содержащий уже несколько процентов воды; *кремневая накипь*, *опал*, в белом видоизменении, содержит ее 30—40% и, наконец, вы видите приготовленный в лаборатории *нормальный жесл кремневой кислоты*. Таким образом, я показал вам целую серию минералов из кремневой кислоты, самых разнообразных степеней дисперсности—от микроскопических кристаллов до типично коллоидных частиц. Точно такую же серию дисперсоидов мы имели для серы и поваренной соли. Для нас здесь наиболее важно, что физико-химические свойства кварцевых минералов непрерывно изменяются с изменением степени дисперсности взятых образцов. Так, существуют минералы относительно которых еще достоверно не выяснено, куда их отнести—к кристаллическим ли опалам или к микро—или криптокристаллическим халцедонам, и химические методы, как, например, растворение в едкой щелочи, не дают в этом случае определенных указаний. Но коллоидохимик покажет теперь, почему собственно эти аналитические методы не дают определенных результатов и объяснит существование этих столь неудобных для систематики переходных форм между отдельными представителями такой группы минералов. Так, из наших объяснений во второй лекции непосредственно вытекает, что растворимость кремневой кислоты зависит от степени дисперсности и непрерывно изменяется одновременно с последней. В приведенном ряду растворимость в щелочах будет, таким образом, непрерывно возрастать от кристаллического кварца к опалу и до коллоидной кремневой кислоты. Минеральный анализ вполне подтверждает такое заключение. Достаточно привести эксперименты *Михаэлиса* над растворимостью кварца в известковой воде. Он нашел растворимость полированного кристалла кварца, равной около 1‰, матовых кристаллов—25‰, сплавленного кварцевого стекла—1,6‰, а для кварцевого порошка (полученного из того горного хрусталя) с очень мелкими, но все еще микроскопическими частичками—12,4‰. В высшей степени дисперсный, полученный тщательным отмучиванием кварцевый порошок (с величиной частичек менее 1  $\mu$ ) оказался растворимым в любой степени и мог быть переведен в химическое соединение<sup>12</sup>. Подобные соотношения наблюдаются и в содержании воды в ряду

кварцевых минералов, которое точно так же непрерывно возрастает от халцедона к опалу. С коллоидно-химической точки зрения просто необходимо, чтобы связанное количество воды возрастало с увеличением степени дисперсности, но, с другой стороны, оно легко меняется в случае примесей, изменяющих степень дисперсности и гидратации минералов. Итак, мы можем сказать, что дисперсионно-химический метод наблюдения объединяет известные группы минералов в «дисперсионные семейства», отдельные члены которых связаны непрерывным изменением их физико-химических свойств. В заключение позвольте мне привести особенно интересный пример приложения коллоидной химии к минералогической проблеме. Когда вчера вы наблюдали здесь периодическое образование осадка в коллоидах, или кольца *Лизеганга*, наверное, многие из вас подумали, как похожа их структура на красивые каймы и полосы в агате, яшме и т. д. Такая же каемчатая структура обнаруживается в некоторых рудах, напр., в золотой руде. И это не только внешняя аналогия, но последние многочисленные тщательные исследования самого *Лизеганга* и других показали, что наши лабораторные препараты даже в деталях повторяют структуру соответствующих минералов, и что возникновение этих двух явлений от одних и тех же причин в высшей степени вероятно. Новидимому, происходит процесс геологической или минералогической диффузии молекулярно-растворенных веществ в минеральный жел, главным образом, в желе кремневой кислоты или силикатов, при чем периодически возникают нерастворимые осадки с веществами уже растворенными в желе. В других случаях, когда каемки как бы окружают твердое ядро, заключенное в желе, процесс диффузии и периодическое осаждение могли идти в центробежном направлении. Подробности вы можете найти в книге *Лизеганга* <sup>124</sup>). Чтобы показать вам, как поразительно могут подражать природе наши лабораторные препараты, я приготовил следующий опыт. Вы помните периодическое осаждение хромата серебра, когда азотно-кислое серебро диффундировало в раствор двуххромово-кислого калия в желатине, помещенный на стеклянной пластинке или в пробирке (см. стр. 82). Вместо диффузии в одном или двух измерениях мы можем осуществить опыт диффузии в трех измерениях. Готовят довольно большую порцию (около 500 куб. см.) желатинового студня с бихроматом калия, после

отвердевания студень осторожно извлекается из стакана <sup>125</sup>) и вносится в раствор азотно-кислого серебра. Последний со всех сторон омывает кусок студня, диффундируя в него концентрически. Через 24 часа раствор азотнокислого серебра сливается и смывается, а студень, осторожно разрезается большим и очень острым ножом. Если опыт удался хорошо, а в этом всегда немного сомневаешься, так как ведь во время опыта нельзя заглянуть внутрь студня,—в студне можно видеть многочисленные концентрические слои, неодинаково расположенные в каждом новом разрезе, поразительно напоминающие структуру агата.

Подобная периодическая структура очень часто встречается в растениях и животных и, повидимому, там она объясняется теми же причинами. Я могу указать книгу *Кюстера (E. Küster)*, целиком посвященную биологическим приложениям этих периодически образующихся осадков. Я не хотел бы утверждать, что полосатость зебры или тигра также объясняется коллоидно-химически, но не может быть никакого сомнения, что и здесь имеются очень важные и глубокие аналогии между коллоидно-химическими и биологическими явлениями.

Переходя к геологии, рассмотрим сперва чрезвычайно важный процесс выветривания. *Корню* указывает, что в результате этого процесса всегда получаются желы или их смеси. Из полевого шпата образуется высокодисперсный каолин, из серпентина — тальк, бурая железная руда дает болотный железняк или желтую охру, окрашивающую желы глины и почвы. Образование дельт при устье рек может служить особенно интересным примером влияния коллоидно-химических факторов на геологические процессы: электролиты морских вод коагулируют грубо дисперсные и особенно коллоидные частички, содержащиеся в пресной речной воде. Очевидно, что эта коагуляция тем быстрее и интенсивнее, чем концентрированнее морские воды, куда вливается река. Этим условиям вполне соответствует образование величайшей Нильской дельты, как раз в наиболее богатом солями Средиземном море.

*Почвоведение*, подобно минералогии, также работает с целым рядом различных дисперсоидов, при чем особенным вниманием здесь пользуются высокодисперсные и в частности коллоидные формы. Так называемый *механический анализ почвы* является дисперсоидным анализом; грубо-дисперсные частички отде-

ляются просеиванием, отстаиванием, седиментацией и фильтрованием, коллоидно-дисперсные диализом, и, наконец, диффузией отделяются молекулярно-дисперсные частички. В пахотной земле мы можем указать четыре вида коллоидов или, вернее, их желов; кремневую кислоту или кремнекислые соли, гидроокись алюминия и ее соединения с кремневой кислотой, называемые глиной, гидроокись железа и, наконец, богатые углеродом вещества неизвестного химического состава, носящие собирательное название гуминовых кислот, часть которых несомненно находится в коллоидном состоянии <sup>126</sup>). Сюда же надо прибавить еще почвенные бактерии, часто столь малые, что их скопления обнаруживают явление коагуляции <sup>127</sup>), и, наконец, выделяемые нашим и другими организмами слизистые вещества. В самое последнее время для определения содержания коллоидов в различных пробах почв вместе со способом диализа применяют также метод адсорбции красящих веществ, например, малахитовой зелени и т. д. С течением времени все прочнее обосновывается взгляд, приписывающий чрезвычайно важное значение коллоидным веществам почвы. Иногда их роль даже переоценивается. Говорят, что плодородность земли прямо пропорциональна содержанию коллоидов. Но такое крайнее мнение явно ошибочно, так как целый ряд методов мелиорации заключается в *коагуляции* почвенных коллоидов для получения оптимальной «зернистой структуры». Известное благоприятное влияние морозов на почву также зависит от их коагулирующего действия; как показывают лабораторные исследования, при этом образуются желы, сообщающие почве «тучность». Подобным же образом действует на почву «обжигание», так часто применявшееся ранее, и особенно сильно влияет обработка солями, коагулирующими уже в малых концентрациях, например, сернокислым кальцием. Все эти методы не только понижают степень дисперсности почвенных коллоидов, но сообщают иным почвам высокую способность к набуханию, характеризующую «жирные» почвы. Из всего вышесказанного вытекает, что чрезмерно большое содержание коллоидов еще не создает наилучших условий для роста растений.

Но, с другой стороны, не подлежит никакому сомнению, что для плодородности почвы не только важно, но и необходимо присутствие коллоидов. Еще старым агрономам было известно, что песчаная зернистая почва любого химического

состава бесплодна, если в ней нет коллоидов. Приведем несколько соображений, подтверждающих важность некоторого *среднего* содержания коллоидов в обрабатываемой почве. Прежде всего ясно, что способные к гидратации почвенные коллоиды могут регулировать *влажность почвы*. Песок и вообще грубо-дисперсные почвы будут легко пропускать дождевую воду, а грунтовые воды поднимутся в них на меньшую высоту, чем в почвах, богатых коллоидами. Это двухстороннее фиксирование воды на земной поверхности и создает наиболее важное условие для жизни растений. Не менее важна для роста растений способность почвенных коллоидов *адсорбировать* растворенные вещества. Мы можем различать здесь две группы адсорбционных процессов, наиболее важных для агрономической химии. Во-первых, адсорбцию необходимых растению питательных веществ, а, с другой стороны, адсорбцию вредных для растения веществ, или ранее находившихся в почве, или же выделенных самим растением в процессе обмена веществ. Благоприятное влияние адсорбционного удаления и связывания последней группы веществ очевидно; действительно, водная культура развивается лучше при добавлении какого-нибудь высоко-дисперсного порошка или коллоида в роде угля, гидроокиси железа, кремневой кислоты и т. д. Но, с другой стороны, оказывается, что адсорбирующее действие почвенных коллоидов может создать и *неблагоприятные* условия для жизни растения. Все зависит от *концентрации* присутствующих питательных веществ и от интенсивности адсорбции, которая определяется размером адсорбирующей поверхности или, иначе говоря, возрастает с увеличением содержания коллоидов. Адсорбция почвенных коллоидов действует *благоприятно*, если концентрация питательных веществ не велика. Тогда они накапливаются в почвенных коллоидах, которые передают их растению. Но адсорбция может *повредить*, если, во-первых, питательные вещества скапливаются в коллоидах в концентрации *выше оптимальной* (это очень часто бывает с солями), или если адсорбирующая поверхность удерживает питательные вещества, отнимая их от корня растения. Так благоприятное действие кальциевых солей, добавляемых к фосфорным удобрениям, основывается на способности этих солей коагулировать коллоиды почвы, мешая им адсорбировать фосфорную кислоту. Во всяком случае слишком большое содержание коллоидов всегда вредно действует на почву. Все

эти соображения приводят к выводам, давно уже найденным практикой. При прочих равных условиях некоторое среднее содержание коллоидов необходимо для максимальной плодородности почвы; это среднее содержание неопределенно и зависит от различной концентрации питательных веществ, т. е. от химического состава почвы, а также и от индивидуальных потребностей различных растений.

Я думаю, эти положения лучше всего выражают общий итог чрезвычайно многочисленных и, повидимому, часто противоречащих друг другу исследований плодородности почвы в зависимости от содержащихся в ней коллоидов.

Отмечу еще интересную химическую реакцию так называемого адсорбционного разложения, возникающую в почвенных коллоидах вслед за адсорбционными процессами. Еще Ван-Беммелен (*J. M. van Bemmelen*) показал, что из раствора сернистого калия желы адсорбируют только ионы калия, а в адсорбционной жидкости можно обнаружить свободную серную кислоту. В динамике почвы играют большую роль эти явления избирательной адсорбции, за которыми могут последовать глубокие химические изменения <sup>128)</sup>.

Я использовал уже большую часть времени, имеющуюся в моем распоряжении, а еще только подхожу к биологии и медицине <sup>129)</sup>, где встречаются, быть может, наиболее многочисленные и наиболее интересные научные приложения коллоидной химии. Коллоидная химия — излюбленная область биологических изысканий, и влюбленному в коллоиды исследователю так трудно отказать от поэтических увлечений, когда он начинает говорить об этих применениях его науки. Вы знаете, что элементарные [химические условия органической жизни выражаются понятиями: белок, липонды, соли и вода; физические же и физико-химические условия существования живого организма, согласно современному состоянию науки, точнее и короче [все]го могут быть выражены таким положением: все жизненные явления протекают в коллоидной системе. Коллоидное состояние оказывается необходимым обобщающим условием всякого биологического явления, и можно даже сказать, что организмом мы называем только такой объект, в котором при всех обстоятельствах обнаруживается его коллоидное состояние.

Благодаря такой тесной связи коллоидной химии с биологией, бесконечно многочисленны биологические применения кол-

лоидно-химических закономерностей. Если организмы являются только частными случаями коллоидных систем, то вполне логично, что нет ни одной биологической проблемы, в которой так или иначе не затрагивалась бы коллоидная химия. Коллоидно-химический метод наблюдения приложим во всей биологии от морфологии, или учения о формах, до химической физиологии. Бактериолог и врач-практик, эмбриолог и физиолог растений—все одинаково заинтересованы в коллоидной химии и ее дальнейшем развитии. Коллоидная химия используется биологическими дисциплинами, как ни одна другая наука. Правда, она для них далеко не неожиданный подарок; еще издавна *сами* биологи пытались двигать чистую коллоидную химию и искали ее приложений. Тесная связь между обеими науками станет еще более очевидной, если припомнить, что очень много коллоидо-химиков занимались сначала биологией. Упомяну только имена: *Фика, Людвига, Гобмейстера, Паули, Бейлиса, Фишера, Ботацци*. Новейшая коллоидная химия точно так же обязана своим быстрым и грандиозным развитием живому интересу и усердному сотрудничеству коллоидохимиков—биологов.

Я принужден с большим произволом выбрать несколько примеров из всего богатства приложений коллоидной химии. Прежде всего возникает вопрос, каким образом распознать коллоидное состояние живого организма? Осторожный химический анализ показывает, что непосредственными структурными элементами организованной материи являются липиды и белки. Но на предыдущих лекциях вы уже достаточно часто видели и слышали, что белковые вещества как раз принадлежат к *типичным* коллоидам и, главным образом, к гидратованным эмульсиям. Многочисленные коллоидные исследования свежего яичного альбумина, серума крови, мускульной плазмы установили, что коллоидное состояние этих веществ имеет место в живом организме, а не возникает только в процессе химического анализа. Кроме того, вы можете в живых клетках или органах, например, в жгутиках бактерии вызвать явление коагуляции, и результаты этого опыта будут в полном согласии с соответствующими отношениями белковых веществ при исследовании их в пробирке. Наконец,—и это простейший путь—вы можете живую материю исследовать ультрамикроскопически, что, разумеется, возможно только короткое время, так как интен-



сивный свет, вызывая коагуляцию, очень скоро убивает организмы. Если рассматривать, например, бесцветную плазму растительной клетки <sup>130)</sup>, то на темном фоне видны многочисленные частицы, большинство которых типично коллоидны. Особенно интересно, что эти частицы находятся в самом живейшем движении: они сближаются, отталкиваются друг от друга, объединяются вновь, исчезают и т. д. Наблюдающий в первый раз такую ультрамикроскопическую картину может подумать, что действительная жизнь клетки протекает только в области ультрамикроскопических, т. е. коллоидных измерений. Разумеется, это не совсем так; движение коллоидных частиц является ничем иным, как броуновым движением в солях, и плазма такой клетки ультрамикроскопически оказывается смесью гидросолов и дисперсий различных степеней дисперсности. Это заключение вполне согласуется с данными химического анализа и оно остается справедливым даже в случае сильно гидратованных биокolloидов, когда непригоден метод ультрамикроскопического наблюдения.

Какова же форма этих смесей гидросолов? Расположены ли в водной среде отдельные частички альбумина или липоида или же они связаны в какую-то вторичную, например, микроскопическую структуру, наподобие коллоидных частиц? Биологам хорошо известно, что очень часто в живой плазме наблюдается вторичная связь частичек, сетчатая или ячеистая структура; некоторые авторы, как, например, Бюлли (B. O. Bütschli), считают такую субколлоидную структуру характерной для живой материи. Найдется ли коллоиднохимическое объяснение этой микроскопической структуры живой плазмы, возможно ли в лабораторных условиях создать аналогичную структуру? Бейеринк (M. Beijerinck) нашел чрезвычайно интересный факт. Оказывается, растворы, напр., крахмала и желатины в определенных концентрациях не смешиваются в коллоидно-дисперсную смесь гидросолов с неизмененными частичками. При сливании один коллоид распределяется в другом в форме микроскопически капелек, и, таким образом, получается разнообразная сетчатая и ячеистая структура. Микро- и ультрамикроскопические исследования установили, что этот опыт чрезвычайно важен, как глубокая аналогия отношениям в живой плазме, и заслуживает тщательного изучения.

В общей биологии очень много дискуссий было посвящено

агрегатному состоянию живой материи. Является ли плазма жидкой или твердой? Коллоидная химия дала чрезвычайно простое решение этому вопросу. Как это часто бывало в истории естествознания, оказалась ложной самая постановка проблемы. Если плазму сравнивать с типичным твердым или жидким телом, то ее нельзя признать ни жидкой, ни твердой. Ее физические особенности скорее всего напоминают свойства гидратованных эмульсоидов, обладающих всеми степенями вязкости, возможными при переходе от нормальной капельной жидкости до застывшего студня со свойствами твердого тела. Точно так же, как желатиновый раствор в зависимости от температуры и концентрации показывает все переходы от твердого к жидкому, так и для плазмы возможны соответствующие промежуточные стадии. Разбавленный студень желатины *обладает* в себе свойства жидкого и твердого тела. Также и живая плазма, являющаяся, как это мы увидим ниже, *разбавленным коллоидом*, то обнаруживает свойства жидкости, то ведет себя, как твердое тело. В ней легко заметить плазматические течения, образование шарообразных вакуолей, псевдоподий; отделяющиеся части плазмы принимают капельную форму, а также и в других отношениях проявляют свойства, капиллярности <sup>121)</sup>. Все эти факты характерны для жидкости. Но с другой стороны, мы находим известную *эластичность, постоянство формы*, какое мы знаем только в твердых телах. Например, амёба, деформированная давлением, постепенно вновь восстанавливает свою прежнюю более или менее каплеобразную форму, хотя и затрачивает на это относительно много времени. Или можно *длительным* давлением и растягиванием придать клеткам или шарам дробления лягушки, чуждую им, пешарообразную форму, сохраняемую ими в течение многих часов. Кроме того, состояние живой материи, по видимому, все время меняется в пределах твердого жела и жидкого сала. Очень вероятно, что амёбоидные движения связаны с такими противоположными изменениями состояния. Бесчисленные процессы в жизни клетки возникают и исчезают благодаря им. Немецкий исследователь Румблер (*L. Rumbler*), так тщательно изучавший физические особенности живой материи, пришел к заключению, что эти замечательные комбинации физических свойств могут быть объяснены только особенной дисперсной структурой, которую

он назвал *спумоидной структурой*. При этом он говорит, что эта структура должна быть такого же типа, как и структура гидратованного эмульсоида.

Живая материя обладает способностью связывать *значительное количество* воды. Далеко не всем известно, как *много* воды содержат организованные тела. Мы сами более чем на *половину состоим из воды*, а морские водоросли или медузы содержат более 96% воды. Замечательно, что такой организм не только сохраняет свою форму, но он может двигаться, плавать, есть, может даже любить, и все это с 96% воды в теле. Все это возможно только благодаря коллоидной химии. Только коллоидная система, только студни обладают свойством сохранять постоянство формы при содержании воды в 96 и более процентов. Понятно, что *вопрос о силах, связывающих эту воду, определяющих и регулирующих ее содержание в организме*, также относится к проблемам коллоидной химии. Известно, что как раз в период расцвета классической физической химии растворов содержание воды и ее движение объясняли иными неколлоидно-химическими силами. Предполагалось влияние *осмотических сил*. Предполагали, что клеточные мембраны в тканях высших организмов действуют, как мембраны осмотические, затрудняя проникновение некоторых солей, вызывая тем осмотическое движение воды в клетке и создавая таким образом клеточный тургор. С развитием физиологии клетки выясняется, что раньше значительно переоценивали роль этого осмотического эффекта. Оказывается, законы, управляющие движением воды в клетках, очень редко согласуются с законами осмотического давления. Хотя я не мог бы совершенно отрицать влияние осмотических процессов при адсорбции воды организованными телами, но непредубежденный взгляд на существо дела заставляет признать на ряду с осмотическим давлением иные силы, определяющие содержание воды в организме. Оно определяется не осмотически действующими молекулярно-дисперсными составными частями клетки, а прежде всего зависит от коллоида плазмы. <sup>132)</sup>

Это заключение, в особенно отчетливой форме высказанное немецким американцем *Мартином Фицнером* <sup>133)</sup>, почти само собою понятно. Мы ведь знаем из лабораторных опытов над эмульсоидами, взятыми из организмов, что ими связывается ненормально большое количество воды; мы знаем также, что эта

способность связывать воду, измеренная, например, вязкостью, может изменяться от разнообразнейших и незначительнейших причин. Особенно значительно влияние электролитов, кислот, оснований и солей. Меняя количество этих прибавок, даже в пределах концентраций нормальных в биологии, можно вызвать значительные колебания в содержании воды. Я мог бы подтвердить это положение примером. Как я уже вам говорил, кислоты даже в умеренных концентрациях очень существенно повышают способность связывать воду у желатины, фибрина, белков и т. д. Это влияние кислот так ненормально велико, что даже слабая угольная кислота очень сильно влияет на набухание желатиновой пластинки, как это показали Паули и Чиари (*R. Chiari*). Пластинка желатины набухает в постоявшей дистиллированной воде больше, чем в свежее перегнанной, так как углекислота, поглощенная водой, в первом случае уже влияет на набухание. Таким образом, явление набухания можно использовать как индикатор для кислот, и очевидно, что условия, определяющие содержание воды в биокolloидах, могут изменяться от того или иного химизма биологических процессов. Мы еще вернемся к этому вопросу. Наряду с этими общими структурными и физическими особенностями живой материи, которым новый коллоидно-химический метод дает или объяснение или новое освещение, имеются точки соприкосновения коллоидной химии и с основными химическими и физико-химическими явлениями биологии. Например, часто спрашивают, как не перепутается все в этих образованиях с преобладающим содержанием воды, как возможно совместное существование множества разнообразных веществ и процессов, в них протекающих? Упомянутые исследования с коллоидными смесями показали теперь, что два коллоида, распределенных даже в одной и той же дисперсионной среде, могут совместно существовать в форме капелек, совершенно не смешиваясь между собою. Большое разнообразие микроскопической и ультра-микроскопической структуры организованной материи дает возможность предположить, что и в плазме ее различные химические составные части точно так же не смешаны между собой, особенно если состояние их коллоидно. Вместе с Гюфмейстером можно себе представить, что каждая отдельная капелька или ячейка или, еще лучше, различные виды таких капелек являются маленькими специаль-

выми лабораториями, в которых независимо от окружающей среды совершаются те или другие реакции. Такая локализация химических процессов внутри смеси различных дисперсий облегчается еще тем обстоятельством, что большая часть реагирующих тел и продуктов реакции сами по себе коллоидны, т.-е., другими словами, они не могут самопроизвольно смешиваться и диффундировать.

Но коллоидное состояние важно для химии живой материи еще и в другом отношении. Я уже говорил, что в коллоидной системе особенно большую роль должны играть адсорбционные процессы и что многие явления катализа объясняются реакциями, следующими за повышением концентрации на поверхности соприкосновения. Естественно, в коллоидной смеси типа плазмы имеются весьма благоприятные условия для адсорбционного катализа, облегчающего или вызывающего химические реакции. Не удивительно поэтому, что к воде, солям, липоидам и белкам, входящим в состав организованной материи, надо еще прибавить ферменты, которые в большинстве случаев коллоидны. Живая материя является, таким образом, ареной многих адсорбционных и коллоидных каталитических процессов.

Теперь, после этого краткого коллоидно-химического обзора самых общих физических и физико-химических свойств организованной материи, позвольте мне дать беглый очерк некоторых специальных биологических проблем, разъясняемых или оплодотворяемых коллоидно-химическим методом. В силу необходимости выбор их должен быть произвольным, и я могу только очень поверхностно затронуть каждый вопрос. За более подробными сведениями должен отослать вас к специальной литературе <sup>124</sup>).

Уже в самых первичных процессах биологии, когда возникает новый организм, в процессах *оплодотворения* и *развития*, напр., яиц животных, мы встречаем случаи, где коллоидная химия может разъяснить довольно специальный вопрос. Вам, быть может, известно, что, например, в яйце морского ежа начальный момент развития морфологически выражается образованием так называемых астросфер, независимо от того, имело ли место половое оплодотворение или же развитие возбуждено искусственным путем. Возникают лучи уплотненной плазмы или вокруг ядра оплодотворенной клетки или же

в различных местах плазмы, при чем в дальнейшем развитии эти лучистые образования оказываются центрами двух новых дочерних клеток. Подробности здесь не важны, но при всем их разнообразии оплодотворение и деление яйца всегда сопровождается образованием астросфер. Более глубокое изучение обнаружило, что это явление представляет собой особый случай *коагуляции* коллоида плазмы. Уже простое микроскопическое наблюдение показывает, что происходит местное накопление плазмы более грубого строения и с меньшим содержанием воды; микротомия таких клеток также указывает на превращение сола в жел, так как при разделении тонкими иглами эти астросферы могут быть обособлены из жидкой плазмы яйца в виде маленьких комочков более твердой консистенции (*G. L. Kite, K. Chambers*). Имеется целый ряд других фактов, подтверждающих коагуляционный характер этой важной части процесса оплодотворения. Кто из Вас следил за знаменитыми исследованиями немецкого американца *Жака Лёба (Jacques Loeb)* и других над искусственным возбуждением развития, тот знает, что неоплодотворенные яйца, напр., морского ежа или морской звезды, можно побудить к развитию весьма разнообразными способами. Наряду с обработкой кислотами или щелочами, специфически действующими ионами, и даже просто водоотнимающими растворами нейтральных солей, развитие яйца может быть вызвано кратковременным воздействием высокой или низкой температур, обработкой другими коллоидами, вроде, напр., серума высших организмов, или обработкой органическими жидкостями, напр., бензолом и толуолом. Даже одними механическими воздействиями, напр., встряхиванием, трением и т. д., удастся возбудить развитие неоплодотворенных яиц некоторых организмов. Что общего во всех этих разнообразных методах? Если Вы припомните, что я говорил вам во вчерашней лекции об изменении коллоидного состояния под влиянием различных факторов, то вам станет ясно, что все эти методы обработки ведут к изменению коллоидного состояния, к коагуляции. Но можно также показать, что все перечисленные и другие здесь неупомянутые методы, вызывающие развитие, могут быть использованы для коагуляции белковых солов в пробирках. И обратно—почти неизвестно такого метода осаждения белков, который в соответственных условиях, не дал бы толчка эмбриональному раз-

витию<sup>135</sup>). Наконец, имеется еще один факт, особенно хорошо подтверждающий эту коагуляционную теорию процессов оплодотворения. Имеется экспериментальная возможность, локализуя процес коагуляции в коллоидах и их смесях, получить структуру, удивительно совпадающую со структурой, наблюдаемой в яйцеклетке. Я покажу вам несколько изображений таких искусственных астросфер, полученных, главным образом, *Бюлли* в коллоидных смесях задолго до возникновения этой теории оплодотворения (рис. 24). Биологи, наверное, признают

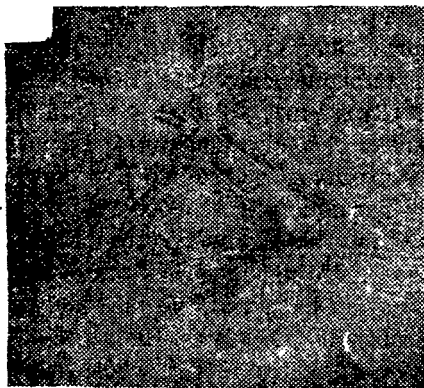


Рис. 24. Искусственные астросферы.

необычное сходство между этими искусственными и естественными структурами. Итак, первичным процессом развития оказывается процесс превращения соля в жел. Я просил бы не понять меня в том смысле, что этим коллоидным явлением исчерпывающе объясняется процесс возникновения развития. Само собою разумеется, этот процесс сопровождается

очень разнообразными химическими явлениями, напр., все возрастающим окислением. Однако, они возникают не в первый момент, а уже после того, как положено начало изменением коллоидного состояния; толчок развитию дает коллоидно-химический процесс. Экспериментальный коллоидный анализ паразитально глубоко проникает в процессы клеточного деления, роста одноклеточных организмов. Особенно много ценного дали несколько новейших исследований Спекса (J. Spek)<sup>136</sup>). Между прочим, этот исследователь показал, что инфузории (*Paramecium*) растут в 10—20 раз быстрее в среде, вызывающей набухание, например, при некоторых концентрациях LiCl. Обратное — прибавка сульфата даже в незначительных дозах задерживает рост инфузории. Даже сложный процесс *гастрюляции* яиц морского ежа, т.-е. образование мешочка из шарообразной стадии развития, с успехом поддается теоретическому и

экспериментальному анализу, если предположить, что явления набухания играют здесь главную роль. Это предположение чрезвычайно богато результатами, но Спек слишком выделяет процесс набухания среди других одновременно протекающих процессов коллоидного изменения состояния; остаются в тени, например, процессы коагуляции<sup>137)</sup>. Стоит только припомнить, что плазма клетки является смесью коллоидов, и один и тот же электролит может действовать в противоположном смысле на два различных коллоида, один свертывая, а в другом вызывая набухание<sup>138)</sup>; поэтому необходимо проделать осторожную координирующую оценку отдельных коллоидно-химических

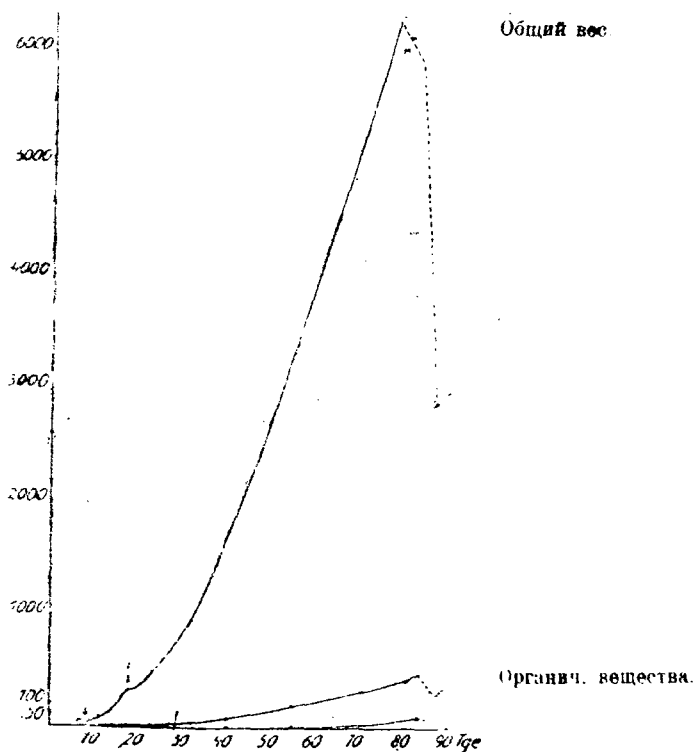


Рис. 25. Увеличение веса растущего головастика (Schaper).

факторов прежде, чем приписывать одному из них главную роль. Приятно отметить, что мнения расходятся только в понимании особенностей коллоидного процесса, играющего здесь



главную роль, но никто уже не сомневается в его коллоидной природе.

Весьма вероятно, что в явлениях *роста* процесс набухания также занимает не последнее место. Если наблюдать, например, развивающегося головастика, то поражает очень быстрое накопление в нем воды сравнительно с другими веществами. Как видно из прилагаемой кривой, одновременный прирост твердого вещества так ничтожен, что взрослый головастик перед выползанием на сушу почти на 93% состоит из воды (рис. 25)<sup>139</sup>). То же самое наблюдается и у растений. Это значительное поглощение воды не может быть объяснено осмотическими явлениями. Но зато хорошо известно, что многие растущие части растения обладают кислой реакцией, а, как уже упоминалось, кислота даже в незначительных концентрациях сообщает многим коллоидам способность энергично поглощать воду.

Таким образом, несомненно, явления набухания играют важную роль в этих процессах. Коллоидно-химически не трудно объяснить, почему головастик, превращаясь в лягушку, теряет значительное количество воды; ведь я уже говорил вам, что жел в обычных условиях в водяном паре набухает меньше, чем в жидкой воде. Точно так же понятно, почему растения в пустыне обладают кислой реакцией; кислотность содействует более энергичной адсорбции воды, и, кроме того, защищает растение от высыхания. Реакция растения в течение дня также не остается постоянной и меняется периодически. Это позволяет растению регулировать дневное поглощение влаги.

С помощью коллоидной химии давно уже пытались решить проблему *мышечного сокращения*. Я не могу здесь вдаваться в подробности, мне хотелось бы только отметить, что все отдельные электрические, химические, механические и оптические процессы, сопровождающие мышечное сокращение, вполне охватываются одной коллоиднохимической теорией<sup>140</sup>). Оказывается, что при сокращении мускулов меняется содержание воды между их структурными элементами, т.-е. между коллоидами их составляющими. Этот *сдвиг* в набухании обуславливается местным выделением кислоты (предполагается, главным образом, кислота молочная) на границах соприкосновения структурных элементов. Таким образом, и здесь мы встречаемся с распространенным и могущественным влиянием кислоты на

поглощение воды блякоколлоидами. Вчера на примере набухания каучуковой пластинки и желатинового листочка, вы могли наблюдать скорость набухания и происходящее при этом изменение объема. Подобные явления лежат в основе коллоидно-химической теории мускульного сокращения. Говоря об явлении набухания, я упоминал, что с этим процессом связано выделение механической энергии. Этот факт также говорит в пользу коллоиднохимической теории.

Из многих других проблем физиологии, где возможно применение коллоидной химии, я хотел бы в немногих словах коснуться проблемы внутренней *секреции*. Присутствующим здесь физиологам известно, что пока еще не найдены внутренние силы, «вызывающие» секрецию. Секреты выделяются из тканей, как бы не считаясь с гидростатическим и осмотическим давлением. Здесь, больше, чем в какой-либо другой области физиологии, говорят еще о «жизненных силах», и даже новые идеи физической химии растворов (на ряду с фильтрацией, диффузией) мало помогли решению этой проблемы. Теперь коллоидная химия нашла силу, вызывающую секрецию независимо от гидростатической и осмотической разности давлений и объясняющую целый ряд других особенностей этого явления. Оказывается, здесь мы имеем дело с *синерезисом*, с которым вы познакомились на прошлой лекции. Прошу заметить, что всякая секреция возможна только из коллоидной смеси, а каждый продукт секреции или экскреции содержит, кроме воды, коллоиды и соли того же состава, как и выделяющая его ткань. Ведь моча также содержит целый ряд веществ, не способных к диализу, и среди них так называемый «коллоидный азот». То же самое наблюдается при синерезисе. Здесь также выделившийся серум содержит, кроме воды, коллоидный раствор с солями в совершенно иных отношениях, чем выделяющий его жел. и в случае синерезиса меняется масса и состав серума в зависимости от вида студня, количества и состава входящих в него веществ и т. д. <sup>11)</sup> Это синеретическое отделение жидкости также определенно не связано с гидростатическим и осмотическим давлением, а зависит от сил, заложенных «внутри» студня. Позвольте ограничиться здесь этими краткими пояснениями.

В новейшее время особенно много внимания уделялось вопросу о *поглощении красок* живыми клетками. Все с большей определенностью выясняется, что поглощение красящих ве-

ществ прежде всего зависит от степени их дисперсности <sup>142</sup>). Поглощаются только молекулярно-или высокодисперсные красящие вещества, при чем оболочка плазмы действует подобно ультрафильтру. Скажу еще несколько слов о так часто применяемых методах окраски и фиксирования мертвых тканей для изучения структуры последних. Около двадцати лет тому назад биологами овладел не малый ужас, когда ботаник А. Фишер указал, что в окрашенных и зафиксированных препаратах мы наблюдаем большею частью «искусственную» структуру, так как применяемые реактивы вызывают в тканях различные изменения коллоидного состояния вроде процессов дегидратации, коагуляции и т. д. Несомненно, во многих случаях такой искусственный препарат дает обманчивое представление о структуре живой ткани. Но, с другой стороны, ошибочно думать, что эти препараты лишены всякой связи с живой структурой и не позволяют делать никаких выводов. Рациональная техника окрашивания и фиксирования может в пробирке установить характер изменения сильно гидратованного биокolloида от окрашивающей или фиксирующей среды. На основании этих опытов она имеет право экстраполировать, как и всякая другая естественная наука. Вместе с тем подобные сравнительные эксперименты, образцово воспроизведенные, например, Г. Манном, а в новейшее время Лизе-гангом <sup>143</sup>), создают основание для рациональной гистологии. Ведь ясно, что нормальная микроструктура живой ткани также является только результатом изменения состояния биокolloида, и изучение особенностей этих изменений белковых солов в пробирке или на предметном стекле дает возможность установить истинную структуру тканей.

Подобные коллоиднохимические исследования создают материал для новой науки, венчающей биологию. Я разумею синтетическую биологию, науку, стремящуюся создать живой организм. Со времен искусственного получения мочевины Либихом и Велером мы привыкли говорить о синтетической химии, нас теперь нисколько не удивляет, что мы можем в лаборатории получать вещества и воспроизводить реакции, встречающиеся только в живом организме. Далеко не так определенно наше отношение к синтетической биофизике, близким родством связанной с биохимией. Когда нам удастся в капле чистой жидкости или в коллоидной смеси воспроиз-

вести амебOIDное движение, когда нам удастся найти в мертвой системе явления, аналогичные процессам скелетообразования или питания простейших, то большею частью мы говорим о «подражании» соответствующим процессам и тем даем им незаслуженно низкую оценку. Подобные опыты являются экспериментами синтетической биофизики и имеют точно такое же научное значение, как синтез мочевины или катализ при помощи коллоидных металлов в синтетической биохимии. Как и химия, физика должна разложить организованное вещество на отдельные процессы и затем вновь постепенно объединяет их в синтетической биологии. Конечно, только систематические исследования могут привести к успешному выполнению такого научного синтеза; не научно, например, особые формы осадков считать за примитивный синтетический организм, когда эти продукты только своей формой походят на некоторые организмы. Разумеется, синтетическое живое существо должно обладать всеми основными свойствами организованной материи в целом. Не подлежит никакому сомнению, что создание комбинации отдельных химических и физических процессов в том виде, как мы наблюдаем ее в организме, является научной проблемой, и для биофизики, которой пока еще не уделяется должного внимания, коллоидная химия дает чрезвычайно много вспомогательных средств и побуждает ее к новым исследованиям.

Мне остается теперь дать вам краткий очерк приложений коллоидной химии в области медицинских наук. Вполне понятно, что эти приложения здесь также многочисленны, как и в биологии нормального организма, так как патологические явления протекают в той же самой коллоидной среде, как и нормальный жизненный процесс. Нормальная причинная биология переполнена коллоиднохимическими явлениями. Ее следовало бы написать вновь, пользуясь коллоидно-химическими понятиями. Патология во всех своих ответвлениях также дает богатый материал для нашей науки. Невозможно дать исчерпывающее изложение всех применений коллоидной химии в медицине, и придется ограничиться несколькими особенно интересными случаями.

С вопросом о природе причин, удерживающих воду в нормальном организме, тесно связана проблема возникновения отека. Это патологическое явление заключается в чрезмерном

накоплении жидкости в организме. По фундаментальным исследованиям Мартина Фишера <sup>144</sup>) главная роль при возникновении отека принадлежит тем же коллоидам ткани, которые связывают воду и в нормальном организме. Оказывается, кислотность, вызывая чрезвычайно сильное набухание тканей, является главным фактором этого патологического процесса, хотя возможно, что в том же смысле действует гидратирующий эффект протеолитических ферментов (*W. Dies*). В большинстве случаев ненормальное выделение или скопление кислоты оказывается первичной этиологической причиной отека. Кислоты получаются, например, при задержке нормальных процессов окисления действием некоторых ядов или приостановкой циркуляции при отеке, а также в результате изменения циркуляционных органов от инфекции и т. д. Отек образуется также от укуса блохи или пчелы, так как в ткань вводится при этом муравьиная кислота. Очень наглядно можно воспроизвести «искусственный укус» блохи, если желатиновую пластинку уколоть инъекционной иглой, наполненной кислотой <sup>145</sup>). Можно следующим образом демонстрировать свойство коллоидов ткани связывать жидкость как в нормальных, так и в патологических количествах. Здесь поставлены те же самые опыты, которые служили нам для иллюстрации влияния электролитов на набухание желатиновой пластинки. В тех же самых растворах несколько часов набухали *целые органы*, — овечьи глаза и ноги лягушки. Можно видеть, что влияние этих электролитов на набухание органов совершенно аналогично влиянию их на набухание желатиновой пластинки. В кислоте и щелочи можно заметить существенное увеличение размеров органов вследствие поглощенной ими воды, а в магниевой соли придется констатировать определенно выраженное сжатие (рис. 25). Прощупывая пинцетом орган, набухавший в кислоте, можно установить все механические клинические признаки отека органа. Укажу мимоходом, что так же, как и в случае желатины и фибрина, здесь возможна комбинация влияний кислоты и соли, задерживающая набухание или совершенно уничтожающая его. Этот эффект с успехом использован для *терапии отека* <sup>146</sup>). Иногда возражают против коллоидно-химической теории отека, указывая, что в клинических случаях характерно не переполнение жидкостью отдельных клеток, а накопление ее в пустотах тканей и органов.

Но это явление, обычно наблюдаемое в позднейших стадиях отека, несомненно соответствует коллоидной теории. Самопроизвольное выделение жидкостей, богатых белком, коллоидно-химически объясняется как усиленный *синерезис*, который следовало бы даже ожидать, так как жел воспринял слишком много воды. И ведь сообщал, что масса выделившейся жидкости зависит от количества воды, поглощенной студнем желатинны.

Еще менее справедливо другое возражение против фишеровской теории. Указывают, что концентрация свободной кислоты, свободных водородных ионов часто весьма мало превышает нормальную, так как организм сам может в значительной степени регулировать «реакцию» своих тканей. На это можно ответить, что чрезмерное содержание воды обуславливается не «свободной», а связанной тканью кислотой. Только адсорбционно-или химически связанные с коллоидом электролиты могут изменить его состояние в указанном смысле. Точно еще не установлено, при каких отношениях создается равновесие между свободной и связанной кислотой. Если предположить адсорбционное соединение при малых концентрациях кислоты, то совершенно ясно, что свободная кислота

будет находиться в минимальных количествах, так как адсорбция из разбавленных растворов идет почти до конца. При этом надо указать, что концентрация ионов водорода почти не имеет значения при набухании. В

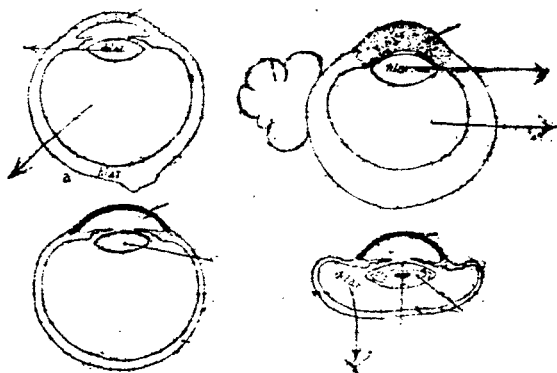


Рис 25. Набухание овечьих глаз (по М. Н. Фишер). а) левый верхний - нормальный; б) правый верхний - в  $HCl$ ; в) нижний левый— $HCl + Mg(NO_3)_2$ ; д) нижний правый— $HCl + FeCl_2$ .

слабо диссоциирующей уксусной кислоте желатина набухает значительно сильнее, чем в серной. практически диссоциирующей надело. В очень сильно диссоциирующей пикриновой кислоте происходит даже сокращение размеров желатиновой пластинки, т.е. дегидратация. Здесь, как и во многих других

физикохимических процессах, набухание регулируется не только Н—ионами, но в той же или даже еще в большей степени оно зависит от *недиссоциированных* молекул кислоты.

Рассматривая набухшие в кислоте глаза, вы заметите очень часто встречающуюся клиническую картину *глаукомы* с помутнением роговой оболочки. Вместе с набуханием глазного яблока обнаруживается интенсивное помутнение роговицы (см. рис. 25). Говоря коллоидно-химически, в последнем случае мы имеем дело с коагуляцией *блочнокоидов*, которые при выбранной концентрации не только не гидратируются, но, как раз наоборот—происходит их дегидратация и коагуляция. Подобный двойной эффект вполне понятен, так как ткани являются смесью весьма различных коллоидов. По мнению *Мартина Фишера*, многие случаи *нефрита* сопровождаются такими же процессами набухания и коагуляции <sup>147</sup>). На коллоидно-химическом действии солей основано *терапевтическое* лечение подобных случаев введением соляных растворов, с большим успехом практиковавшееся после исследований *Фишера*. Как и в пробирке, эти соли уничтожают набухание и коагулирующее действие кислоты на ткани.—Мне придется дать только самый краткий перечень других применений коллоидной химии в медицине. *Воспаление* так же разрабатывается как коллоидно-химическая проблема. Неизвестные вещества, образующие *зоб*, несомненно, находятся в коллоидном состоянии <sup>148</sup>). В реакциях *иммунитета* перед нами необозримая область приложений, где главную роль играют взаимная адсорбция и осаждение. Эти процессы протекают между иммунными телами, а также между последними и тканями или их составными частями. Так называемые «*коллоидные реакции*» серума и *цереброспинальной* жидкости на неорганические коллоиды, например, на сол золота (реакция *Ланга*), на берлинскую лазурь или на сол мастики являются весьма ценными диагностическими приложениями коллоидной химии.—Блестящий успех ждет в будущем коллоидно-химическую теорию наркоза <sup>149</sup>). Очень важно коллоидное состояние желчных солей, мочевой кислоты и ее солей при этиологии подагры, желчных камней, камней в мочевом пузыре; сюда же относится замечательное свойство белковых растворов содержать эти соли в большей концентрации, чем это возможно в чистой воде. (*H. Schade, Wo. Pauli, H. Beschold*). В новейшее время получила развитие *адсорбционная*

терапия, т.-е. лечение болезней разнообразными адсорбирующими веществами в роде угля, болуса и т. д., а в медицинских журналах обстоятельно развивается мысль, что коллоидно-химическая точка зрения помогает выяснить процесс заживления ран (*W. von Gaga*) <sup>151)</sup> и т. д. и т. д. Вы видите, насколько длинен только один перечень тех отделов, где уже теперь сказалось плодотворное влияние коллоидной химии на медицину. Я хотел бы еще указать, что очень много неорганических коллоидов применяется для терапевтических целей. Так коллоидная сера применяется при кожных болезнях, коллоидная ртуть и ртутные соли при сифилисе, коллоидный никкель при столбняке. Совершенно особенное применение имеет коллоидное серебро в хирургии для антисептического лечения ран, а также во внутренней медицине против инфекционных болезней в роде гонорреи, бленнорей и т. д. При лечении глазных болезней коллоидное серебро почти совершенно вытеснило ранее применявшуюся азотнокислую его соль. Особенно интересно, что при сравнительном изучении различных дезинфицирующих веществ, коллоидные ртутные препараты обнаружили необыкновенно энергичное воздействие на самые разнообразные виды бактерий, а по новейшим исследованиям *Фриден탈ла* (*H. Friedenthal*) коллоидный препарат ртути является самым сильным дезинфицирующим средством <sup>152)</sup>. Хорошо известное и очень важное врачебное средство *сальварсан* в водной среде находится в коллоидном разделении; это уже давно было найдено автором при помощи ультрамикроскопических исследований, и новейшие работы снова подтверждают указанный факт. Наконец, несколько лет тому назад много говорили об интересном применении гидрата закиси палладия, в виде средства против ожирения. Лечение заключается в подкожной местной инъекции препарата в части тела, которые желают привести в нормальный вид, при чем операция сопровождается очень приятными ощущениями <sup>153)</sup>. К сожалению, ничего не слышно о дальнейших успехах этого метода. Быть может, сейчас и не очень подходящее время для его применения. Иногда слишком расширяют область приложений коллоидной химии в практической медицине и в синтезе врачебных средств. В Англии, например, внезапно началась энергичная пропаганда за преимущество коллоидных лекарств. Эта грубая шумиха может только огорчить честного, хотя и увлекающегося коллоидо-



химика. В теории также не следует, может быть, заходить столь далеко, как это делает, например, *Траубе (B. J. Traube)*, который в многочисленных очень важных и интересных работах энергичнее всех других современных исследователей записывает приложение коллоидно-химической точки зрения в медицине <sup>155</sup>). Но все же остается несомненным, что степень дисперсности и сольватации играет здесь очень важную роль; наряду с химическим составом лекарств, несомненно очень важное значение имеет их физическое состояние, на что до сих пор не обращали внимания.

Здесь я должен прервать перечисление приложений коллоидной химии в различных областях научного знания. Вы видите, как мало можно сказать в один час о бесчисленных приложениях нашей науки. Каждый из вас тотчас же укажет ряд вопросов из своей специальности, не затронутых мною и в то же время доступных коллоидно-химической обработке. Но, повидимому, теперь уже трудно одному человеку охватить все богатство научных приложений коллоидной химии даже и в самых общих чертах.

## V.

### **Технические и практические приложения коллоидной химии.**

#### **(Заключение).**

В этой последней лекции мне предстоит сделать обзор технических, промышленных и практических приложений коллоидной химии. У вас может возникнуть вопрос—насколько вообще целесообразно тратить время на изложение технических применений этой науки. Ведь самое понятие коллоида только в последние годы стало понемногу прививаться в практике. Быть может коллоидная химия с успехом приложима только в отдельных технических специальностях, и позволительно ли поэтому говорить об ее *общем* значении для техники. Насколько ли важны и так ли многочисленны приложения коллоидной химии, чтобы стоило посвящать этой теме целый час, да еще с намерением коснуться ее лишь в самом общем очерке?

Господа! Посмотрите внимательнее на окружающие вас предметы:

Ваше платье—шерстяное ли оно, бумажное или шелковое—сделано из типичного животного или растительного *же*ла. Оно окрашено красками, которые в большинстве случаев являются *коллоидными* красящими веществами, как напр., индиго и многие черные краски. В крашении, как и следует ожидать, большую роль играют сорбционные и другие капиллярные и капиллярно-химические процессы между коллоидным веществом волокна и коллоидным раствором красящего вещества. Кожа вашей обуви опять таки животный жел, весьма близкий к прототипу коллоидов—желатине. Кожа выдублена веществами, большая часть которых, как танин, хромовая *про*-трава и т. д., коллоидные растворы, а самое дубление связано с целым рядом многочисленных коллоидных явлений, как процессы сорбции и дегидратации. Стул, на котором вы сидите, построен из дерева, а главная составная часть *де*рева—целлюлоза почти во всех своих видоизменениях коллоидна; я рассказывал уже вам, что еще древние египтяне пользовались коллоидным процессом набухания сухого дерева для раскалывания каменных глыб. Деревянные части вашего стула связаны клеем или металлическими скреплениями. Вы уже знаете, что клей коллоидное вещество, но вы, вероятно, будете удивлены, когда узнаете, что коллоидная химия находит многочисленные приложения в металлургии, и что сталь—твердый коллоидный раствор. Мы еще вернемся к этому позже. Бумага, на которой вы делаете заметки, состоит главным образом из целлюлозы, т.-е. опять таки из коллоида. Она «проклеена», т.-е. обработана «растворимым стеклом», смоляной эмульсией и т. д. Эти вещества также коллоидные растворы или близки к ним. Но ведь и чернила в ваших автоматических перьях могут быть коллоидными чернилами из чернильных орешков; равным образом и эбонит ручек этих перьев приготовлен из общезвестного коллоида каучука—и т. д., и т. д.

Я мог бы без конца продолжать это обозрение и указывать вам на бесчисленные коллоиды, которые мы встречаем вокруг себя, на каждом шагу среди предметов нашей обыденной жизни. Может быть, вы подумаете или думали уже после вчерашней лекции, что я страдаю какой-то коллоидоманией, ибо везде и во всем вижу коллоиды. *И, действи-*

тельно, везде вижу коллоиды, но не считаю себя душевно больным. Из всех предметов, которые мы знаем, коллоиды принадлежат к самым распространенным, самым обыкновенным и повседневным вещам. Это—факт, с которым нельзя не соглашаться. Стоит нам только взглянуть на небо, на землю, на самих себя, чтобы найти коллоиды или близкие к ним вещества. Вы начинаете свой день умываньем—чрезвычайно интересным коллоидно-химическим процессом и можете завершить его также коллоидом—чашкой чая или кофе, которые хотя отчасти коллоидны. Если день кончается стаканом пива, то ведь и оно не что иное, как коллоидная система. Я могу констатировать это с полнейшей серьезностью и всегда готов демонстрировать коллоидную природу названных веществ.

Итак, можно не сомневаться в богатстве и разнообразии технических и практических приложений коллоидной химии. Естественно, что обилие материала затрудняет его целесообразный выбор. Я бы хотел вкратце указать еще на два обстоятельства прежде, чем начать изложение. Коллоидная химия, как систематически разработанная наука, еще очень молода, и сознательное применение научной коллоидной химии не так распространено в технике, как это могло бы казаться. Многие техники и фабриканты до сего дня еще не знают, что им приходится ежедневно работать с коллоидами и что они могут пользоваться выводами научной коллоидной химии для различных своих целей. Коллоидо-химик почти всегда наблюдает это, вступая в разговор с практиками (что каждый научный работник должен делать возможно чаще). Мне вспоминается, напр., разговор с одним фабрикантом, который жаловался, что две пробы глины, несмотря на свой практически одинаковый химический состав, давали черепицу различных качеств. Я высказал ему предположение, что это зависит от различного коллоидного состояния глины. Он удивился: «Коллоид!? Что это такое?»—Естественно, наш разговор перешел на общие свойства коллоидных веществ. Наш фабрикант проявил живой интерес к коллоидной химии, после того как впервые услышал об одном из важнейших свойств материала, которым пользовался в течение десятка лет. Во всяком случае, он выписал после этого специальный журнал по коллоидной химии.

Во многих областях промышленности и техники, где могла бы найти применение коллоидная химия, делаются еще только первые шаги: устанавливается коллоидная природа употребляемых материалов и изучаются коллоидно-химические процессы, связанные с данной технической проблемой. Элементы технических процессов вновь определяются при помощи коллоидно-химических понятий, и это во всяком случае не простое обозначение старого по новому. Если я говорю, что каучук или целлюлоза твердые коллоиды, или что такой то технический процесс есть процесс коллоидный, то, естественно, я разумею при этом, что названные вещества обнаруживают все главные свойства коллоидного состояния, а предполагаемый сорбционный процесс подчиняется общим законам, установленным для этого класса явлений. Подобная характеристика не так легка и проста, как это, может быть, кажется и далеко еще не во всех областях техники проведена до конца. Я прошу вас вспомнить это замечание, когда в дальнейшем изложении мне придется указывать вам: вот здесь мы имеем дело с технически интересным коллоидом, о чем можно судить по тем или иным его свойствам, а здесь сталкиваемся с коллоидно-химическим процессом, имеющим значение для обработки этого коллоида. Только еще в небольшой части технической коллоидной химии возможен исчерпывающий коллоидно-химический анализ и точное разграничение коллоидно-химических и близких к ним процессов. Здесь предстоит особенно много интересной и практически ценной работы.

Еще одна оговорка. Я не могу дать вам обзор технических приложений коллоидной химии в строго систематическом порядке. Это зависит от двух обстоятельств. Во-первых, еще не установлена рациональная систематика различных отраслей техники, во-вторых, успехи коллоидной химии весьма неравномерно распределяются по различным специальностям. Я прошу извинения за произвольную иногда последовательность в дальнейшем изложении. После всех этих немного затянущихся замечаний позвольте перейти теперь к обзору неорганических коллоидов—применяемых в технике. Прежде всего мы остановимся на нескольких примерах коллоидных элементов, применяемых в технике.

Во многих отношениях интересен американский технический препарат коллоидного элемента, так называемый «Эйконт»-пра-

*graphit* (*Acheson-graphit*)<sup>156</sup>) Я уже имел случай показать вам этот препарат распыленный в воде—«аквадаг» и распыленный в минеральном масле—«ойльдаг». Эти два препарата готовятся в исключительно больших количествах и применяются как смазочные вещества. При ближайшем исследовании они оказываются типичными коллоидами. Так например, разбавленный раствор аквадага дает превосходную ультрамикроскопическую картину и свертывается от прибавления электролитов, напр. кислоты или поваренной соли. Вы видите, что произошло с раствором, куда около часа назад было добавлено несколько кубиков соляной кислоты. Я указывал вам уже раньше, что черная дисперсная фаза подвижна в электрическом поле и т. д. Этот технический коллоидный препарат может служить также иллюстрацией к ранее высказанному мной замечанию, что часто коллоиды применяют в практике, совершенно этого не сознавая. *Эйксон*, готовя свой препарат, вовсе не думал получить коллоидный графит. Из его интересных сообщений по этому вопросу видно, что он только впоследствии, изучая свойства полученного вещества, установил его коллоидную природу.

Благодаря своей интенсивной окраске, и легкому получению, аквадаг особенно пригоден для демонстрации элементарных коллоидных явлений (диффузия, диализ, фильтрация и т. д.). Но этот препарат очень интересен и в другом отношении. Прежде всего интересен способ его получения. *Эйксон* пишет, что нашел его в Библии, где имеются записи о приготовлении особо доброкачественной черепицы по способу древних египтян. Для получения очень тонко разделенной и однородной глины они пользовались отваром из соломы и другими растворами содержащими танин. *Эйксон* также применил технические растворы танина и смог получить при размалывании графита чрезвычайно высокодисперсный, а главное весьма стойкий и концентрированный препарат. Здесь танин действует также, как и в случае коллоидного золота, т. е. является типичным защитным коллоидом. Высоко дисперсные коллоидные частички, получившиеся от размалывания графита, тотчас же обволакиваются сильно гидратованным танином и таким образом, защищаются от слияния в более грубые комплексы. Большая стойкость танина по отношению к электролитам позволяет взбалтывать смесь полученных дисперсоидов в пасту, а затем этот

защитный коллоид может благоприятно влиять и при техническом применении препарата, когда возможна опасность прикосновения его с электролитами.

Значительный интерес представляет также зависимость между *смазывающим действием* графита и степенью его дисперсности. Оказывается, оно возрастает вместе с последней. Известно, что обыкновенный грубо дисперсный графит является хорошим смазочным материалом, но его действие может быть значительно улучшено уже после первого размола (так называемый *«гредэг»*—образец которого вы имеете перед собой). Коллоидный графит далеко превосходит все эти препараты. Здесь мы опять встречаем возрастание интенсивности свойства с увеличением степени дисперсности, по крайней мере, до коллоидных размеров. Присутствующим здесь техникам, вероятно, известно, что мы еще очень мало знаем о *теории смазки*, о причинах, вызывающих в веществах способность уменьшать трение в малых частях. Быть может, ближайшее изучение отношений между эффектом смазки и степенью дисперсности *гетерогенных* смазывающих веществ, прольет некоторый свет на причины, сообщающие те же свойства и некоторым *гомогенным* жидкостям. — Теперь имеется немецкий препарат коллоидного, т. е. высокодисперсного графита не уступающего по качеству графиту Эйксона: во время войны он сыграл выдающуюся роль в сбережении смазочных материалов.

Другие коллоидные технически применяемые элементы мы находим, главным образом, среди металлов. Очень интересно, технически уже устарелое, *применение коллоидных металлов для изготовления волосков электрических лампочек накаливания*. Как известно, осветительная техника стремится довести светящее тело до возможно высокой температуры, так как высокая температура изменяет отношение между видимыми и невидимыми или тепловыми лучами в сторону благоприятную для видимых лучей. Поэтому уже давно пытались заменить трудно летучими металлическими нитями, напр., из вольфрама, тантала и т. д. сравнительно легко испаряющийся угольный волосок. Но недостатком этих металлов является хрупкость, не позволяющая вытягивать их в достаточно тонкие нити. Поэтому металлы применяются в возможно тонко разделенном типично коллоидном порошке, который затирается в пасту гидра-

тованным органическим коллоидом и выдавливается через узкие отверстия в чрезвычайно тонкие нити, подобно тому, как это делается при фабрикации искусственного шелка. Я имею возможность показать вам несколько образцов таких тончайших вольфрамовых нитей <sup>157</sup>).

Особенно интересен коллоидно-химический метод получения таких коллоидных металлических порошков или паст, найденный *Кузелем* (Kuzel). Продолжительное интенсивное механическое дробление дает уже несколько процентов коллоидного порошка—я кладу на фильтр немного такого вольфрамового порошка и наливаю дистиллированной воды. Вы видите, фильтруется черная жидкость, — но вместе с тем такой способ простой механической дисперсии очень продолжителен и дорог. Наиболее простым и дешевым способом получается металлический ил, если по *Кузелью* повторно обрабатывать металлический порошок кислотами и щелочными жидкостями с промежуточным обильным промыванием дистиллированной водой. Предполагается такое теоретическое объяснение этого метода «*травления*». В разбавленных кислых растворах растворяется поверхностный слой грубо дисперсных частиц, и поэтому получаются более мелкие зерна. Часть зерен достигает при этом коллоидного размера. Если действие кислоты будет более продолжительным, то эти коллоидные частички растворятся и исчезнут. Поэтому кислоту следует отмыть или нейтрализовать, а образовавшуюся коллоидную часть отделить отмучиванием или фильтрованием от грубо дисперсной части. Как видите, многократным повторением этих операций постепенно весь порошок можно перевести в коллоидное состояние.

Но как я уже говорил, теперь научились придавать этим металлам вязкость, сплавляя их с другими металлами, или же подвергая определенной термической обработке, так что изложниный выше коллоидный способ заменен уже более простыми методами.

Коллоидные металлы и их коллоидные соединения очень часто применяют в виде *красящих веществ*. *Рубиновое стекло* обязано своей красной окраской коллоидному золоту. Я могу показать образцы, представляющие твердые растворы золота трех различных степеней дисперсности <sup>158</sup>). Первым препарат—почти прозрачная слабо желтоватая стеклянная масса. Здесь сплавлена со стеклом твердая соль золота, и полу-

чился *молекулярно-дисперсный*, следовательно, ультрамикроскопически пустой раствор. Второй образец представляет собой известное уже вам рубиновое стекло, в котором золото находится в *коллоидном* состоянии. Третий образец оказывается темно-голубым в проходящем свете и оранжево-коричневым—в отраженном, при чем явно заметно помутнение стекла. Этот образец получился от неправильной плавки; повидимому, от продолжительного накаливания произошла коагуляция красных частиц золота в сравнительно грубо дисперсный голубой коллоид; процесс протекает точно так же, как при известной коагуляции кислотой красного танинно-золотого сола в водной среде. Из этой последовательности окрасок можно видеть, как мало влияет на цвет коллоида дисперсионная среда и как велика его зависимость от степени дисперсности. Коллоидное *серебро* дает в стеклянном плаве желтый и коричневый цвета, *селен*—великолепный красный, фиолетовый и т. д. Сплавы с коллоидными гидроокисями металлов также очень сильно окрашены и применяются для получения *искусственных драгоценных камней*. Искусственный рубин окрашен, вероятно, коллоидным соединением хрома; точно так же искусственный *александрит* и т. д.

Особенно интересен для нас *ультрамарин*, окраска которого зависит, повидимому, от цвета элемента в коллоидном состоянии. Давно уже ведется чрезвычайно многоречивая дискуссия о причинах окраски этой смеси различных силикатов, боратов, и т. д. с серой или с соединениями, богатыми последней. Как раз в новейшее время предпринята сомнительная попытка дать «структурно-химическое» объяснение этой окраски. Эти усилия мне кажутся напрасными, так как количественное отношение составных частей ультрамарина изменяется в очень широких пределах, а в зависимости от условий термической обработки могут возникнуть: бесцветный, серый, желтый, красный, голубой, зеленый ультрамарины, образцы которых вы можете здесь видеть. Если следовать господствующей «конституционно-химической» теории, то для каждого цвета надо было бы принять особую структуру. С подобным же неудобством мы столкнулись, когда разбирали вопрос о фотогоалогенидах.

Затем известно, что сера дает голубые, зеленые, красные и др. растворы, если вводить ее в расплавленную поваренную соль, в перл-буры, в жидкий аммиак, в различные нагретые орга-



мические жидкости, напр., в глицерин и т. д. <sup>158</sup>). или еще проще — восстанавливать тиосульфат фосфорной кислотой, как я показывал во второй лекции. Все эти факты противоречат конституционно-химическому пониманию цвета ультрамарина, поэтому в последнее время склоняются к более правильному взгляду. Предполагают, что здесь, как и в других указанных случаях, имеет место *растворение* высокодисперсной серы, при чем степень дисперсности может колебаться в пределах молекулярных и коллоидных измерений <sup>159</sup>); различные же цвета ультрамарина соответствуют различным степеням дисперсности элементарной серы. Полная аналогия способов получения ультрамарина, рубинового стекла, голубой каменной соли как-будто подтверждает правильность такого предположения. Сперва сплавлением смеси солей и серы при высокой температуре, получается так наз. «маточный ультрамарин» и только потом следует уже настоящий ультрамариновый обжиг, заключающийся, как и при получении рубинового стекла во **вторичном**, и иногда и многократном осторожном накаливании. Здесь также можно считать первый плав молекулярно-дисперсным раствором, частички которого затем конденсируются и достигают коллоидной величины. Особо интересным доказательством правильности такого понимания может послужить один минералогический пример. Известен минерал *гаюн*, силикат сложного состава с большим содержанием серы, который также бывает бесцветным, зеленым и голубым. Теперь установлено <sup>161</sup>), что бесцветная модификация приобретает голубой или зеленый цвет, если нагревать ее с серой в запаянной трубке; другими словами, если создать такие же условия, при которых металлический натрий окрашивает каменную соль в голубой цвет. Наконец, имеются основания предполагать, что цвет *серных красок*, получающихся сплавлением с серой в присутствии щелочей разнообразнейших органических соединений, обуславливается подобными твердыми растворами серы различных степеней дисперсности <sup>162</sup>). Попытки конституционно химического объяснения цвета и здесь пока оказались безрезультатными. Надо еще добавить, что щелочь увеличивает дисперсность в органических и неорганических высоко дисперсных сернистых системах, т.-е. она действует пептизирующим или стабилизирующим образом.

Наконец, хорошо известно, что *природные желы* напр., вод-

ные и обожженные желы гидроокиси железа (терра-де-сиенна, умбра, желтая и красная охры и т. д.) непосредственно применяются как краски.

Я мог бы присоединить здесь еще указание на многочисленные приложения коллоидной химии в различных способах *графической репродукции в фотографическом* производстве. Для составления печатных красок применяются коллоидные связывающие вещества в каждом случае различной оптимальной консистенции; в разных способах репродукции, как напр., в *светокопировании*, в *пигментном печатании*, в так называемой *стагматипии* и т. д. работают с желатиной и другими коллоидными смесями. В фотографии играют большую роль не только уже упоминавшиеся фотогоалогениды, но мы встречаемся также с коллоидно химическими процессами при изготовлении пластинок напр., при созревании эмульсии, когда вследствие уменьшения дисперсности получается оптимальная «зернистость», а также при различных способах проявления, ослабления, усиления, копирования и т. д. Интересующихся подробностями этих отношений между фотографией, техникой репродукции и коллоидной химией я отсылаю к многочисленным работам *Люппо-Крамера*, *Лизеганга* и друг. <sup>163</sup>). Как я уже упоминал, многие чернила, напр., старинные чернила из чернильных орешков, и китайская тушь также являются коллоидными растворами.

Из дальнейших отделов неорганической индустрии, где коллоиды играют важную роль, я хотел бы особенно выделить *керамику* и производство *гидравлических связывающих веществ*. Ведь глины в значительной своей части состоят из типичных желов, главным образом, из желов силиката алюминия и гидроокиси железа, к которым присоединяются еще органические коллоиды в роде гумусовых кислот и проч. *Пластичность* керамической массы, несомненно, зависит от содержащихся в ней коллоидов; подготовка глины «гноением», добавление к ней настоя соломы, по примеру древних египтян, обработка ее аммиаком и т. д., как оказывается имеют в виду или увеличить в массе содержание коллоидного вещества, или же сильнее цементировать или гидратовать существующий жел. Согласно новым исследованиям, именно *щелочь* чрезвычайно сильно влияет на свойства керамических масс и особенно на свойства глины. Целесообразное применение щелочи «вызвало целую революцию в технике керамического производства», как выразился один из

авторитетных представителей этой промышленности. Особенно важно для техники «разжижающее» действие щелочи на глину. Оказывается, густое тесто из глины превращается в капельную жидкость, если замешать его с определенным количеством щелочи, которая может содержать также и другие соли. Сухую глину добавлением относительно небольшого количества жидкости можно превратить в жидкую или хорошо формующуюся массу, если вместо воды взять щелочной раствор. Большое техническое значение этого явления заключается в том, что оно позволяет работать с чрезвычайно малым содержанием воды; это с одной стороны, ускоряет сушку перед обжигом, а затем ограничивает возможность появления трещин и деформаций во время высушивания. Такая щелочная глиняная масса может быть применена для отливки более крупных вещей, в роде ванн, что также имеет существенное техническое преимущество перед ранее употреблявшимися методами формования.

Коллоидно-химическое объяснение этого влияния щелочи немного запутано. Здесь одновременно имеют место несколько коллоидно-химических процессов. Прежде всего глина, являющаяся электро-отрицательным коллоидом, пептизируется определенными небольшими концентрациями щелочи, т. е. переходит в состояние большей дисперсности и одновременно стабилизируется. Другие отрицательные коллоиды, напр., соли металлов и т. д. дают тот же эффект. Во-вторых, частицы силиката алюминия начинают набухать в присутствии щелочи; этот процесс достигает своего оптимума при повышенных концентрациях щелочи и, кроме того, требует известного времени. В-третьих, щелочь действует на органические коллоиды, гумусовые кислоты, танин и т. д., всегда находящиеся в техническом материале. Они также пептизируются небольшими концентрациями щелочи, а более крепкие щелочи не только выщелачивают их, но, вероятно, переводят в молекулярно дисперсное состояние. Тогда эти коллоиды теряют свое благоприятное действие, которое во всяком случае очень близко к упоминавшемуся ранее защитному действию гидратованных эмульсиондов. Эти три процесса налагают друг на друга и, если принять во внимание еще фактор времени, то создается довольно сложная картина действия щелочи на техническую керамическую массу. Если щелочь действует недолго, то с увеличением степени пептизации вязкость уменьшается, глиняное тесто, взболтанное с

водой, требует наибольшего времени для отстаивания, оно дает наиболее устойчивую муть и является в то же время наиболее жидким. При более длительном действии щелочи и соответственно большем набухании уже не сохраняется этого параллелизма, которым часто пользуются в практике для аналитических целей <sup>154</sup>).

Технически чрезвычайно важный процесс *схватывания гидравлических связывающих веществ* (цементов и проч.) химически определяется как реакция между известью и кремневой кислотой, при чем одновременно связываются значительные количества воды. Во всяком случае, во всех гидравлических процессах, независимо от различного состава связывающих веществ, эта реакция является самой важной; она имеет место и в обыкновенном известковом цементе из извести и песка. В гидравлических цементах присоединяются еще гидроокиси алюминия и железа. В нашу задачу не входит критика различных химических взглядов на процессы гидравлического схватывания взглядов, приведши к допущению разнообразных, частью кристаллических соединений (моно-, ди-, три-кальциевы, силикаты, алит, белит, целит и т. д.). Я хотел бы только обратить внимание на невозможность *исключительно* химического объяснения процесса, который так резко характеризуется физически. И многие другие вещества способны к аналогичным химическим реакциям с одновременной гидратацией, однако, продукты этих реакций не обладают характерными физическими свойствами гидравлических связывающих веществ. А priori кажется необходимым, что при схватывании цементного или известкового раствора имеет место еще некоторый иной процесс, кроме химического, проявляющийся в физических особенностях этой реакции. Новейшие исследования выяснили уже физическую картину процесса схватывания. Оказалось, здесь также мы имеем дело с явлением коллоидно-химического порядка <sup>155</sup>). Прежде всего из микроскопического изучения процесса схватывания было известно, что при смешении, напр., цемента с водой вокруг каждой цементной частички возникают многочисленные игольчатые кристаллы, вероятно, из моносилката кальция; затем между частичками найдены были большие и малые кристаллики (вероятно, трикальций алюминат и гидрат окиси кальция). Затем наблюдалось образование новой структурной составной части, замеченное гораздо раньше, но только в новей-

шее время обратившее на себя подобающее внимание. *Вокруг каждого цементного зерна образуется студень силиката кальция*, объем которого при схватывании все увеличивается и, наконец заполняет не только промежутки между кристаллическими иглами, но и пустоты между отдельными зернами цемента. Несомненно, это образование желя характерно для процесса схватывания и объясняет физическое своеобразие этого

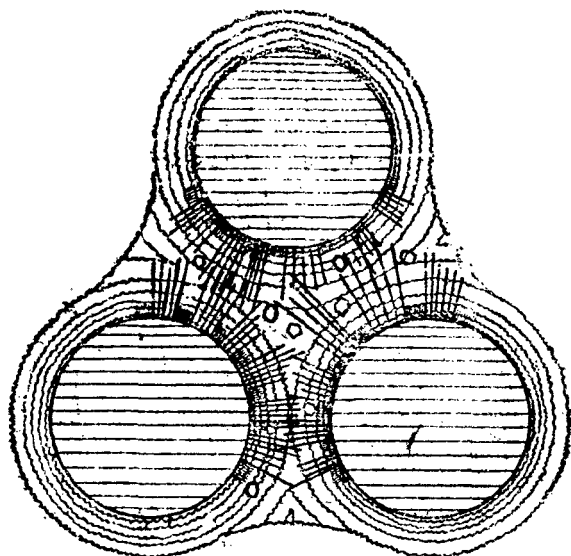


Рис. 27. Схема процессов при схватывании цемента по *Михаэлису*. Зигзагообразные линии изображают студень силиката кальция.

явления. Жел связывает между собой не только кристаллические иглы одного цементного зерна, но и соседних частичек; кристаллы как бы вонзаются в общую оболочку из студнеобразного вещества (рис 27). Этот факт и объясняет выдающуюся крепость цемента, которая была бы мало понятна, если бы кристаллические иглы только перепутывались между собой. Наконец, крепость повышается еще вследствие продолжающейся гидратации желя, отнимающего, или как бы отсасывающего воду из *внутренних* слоев цементного зерна. Этот студень очень хорошо выделяется среди остальных частей цемента, если подкрасить его, напр., раствором антрапурпурина.

Может быть, вас заинтересует фотография *ультрамикроскопической* картины процесса схватывания, на которой особенно хорошо видны игольчатые кристаллы, пронизывающие массу жёла (рис. 28).

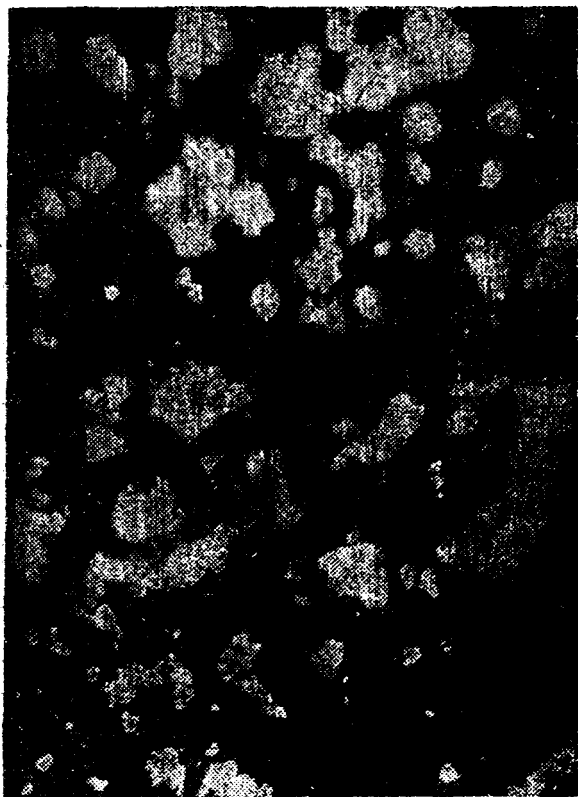


Рис. 28. Ультрамикрофотография процесса схватывания  
по Н. Ambrogn'y.

Если вместе с В. Мигалисом мы будем считать образование такого жёла характерным признаком процесса схватывания, то сейчас же становится понятным целый ряд технических особенностей цемента. Естественно, образование жёла будет наиболее полным в присутствии достаточного количества воды, и мы знаем, что для получения максимальной крепости цементных проб им дают затвердевать под водой. Далее особенно важно

для техники регулировать время схватывания. Схватывание замедляется, если добавить органических набухающих коллоидов, например, клея. Очень простое коллоидно-химическое объяснение заключается в том, что часть имеющейся воды связывается клеем и только *постепенно* отдается образуемому желе силиката. Обратно, схватывание ускоряется добавлением органических кислот, наприм., уксусной; с коллоидно-химической точки зрения это значит, что названная добавка способствует быстрому образованию желя.

Особенно интересно, что даже такой простой процесс, как гидратация гипса, протекает в полном согласии с коллоидно-химической теорией гидравлического схватывания и по исследованиям А. Кивацци, Ю. Траубе, мной и П. Вольского<sup>166)</sup> может быть причислен к коллоидно-химическим процессам. Трех-, четырех-процентная суспензия гипса обнаруживает изумительно равномерное возрастание вязкости; таким образом является возможность количественно изучать процесс схватывания в разбавленной суспензии, подобно процессу желатинирования типичного эмульсионного коллоида. Электролиты действуют согласно ряду Гофмейстера: замедляют или облегчают течение процесса; добавление только 0,2% клея настолько сильно задерживает схватывание, что вязкость разбавленной суспензии с течением времени вообще не изменяется.

Я перехожу теперь к особенно важной области приложений коллоидной химии, к применениям ее в *металлургии*.

Я должен оговориться—в настоящее время использованы далеко еще не все возможности коллоидно-химического объяснения многочисленных проблем металлургии. И если я все же решаюсь указать вам на несколько случаев их решения коллоидно-химическим методом, то делаю это в твердом убеждении, что коллоидно-химический или дисперсионно-химический метод будет играть в металлургии совершенно исключительную роль.

С некоторыми явлениями коллоидно-химического порядка мы встречаемся уже при *обогащении руды*. Известно, например, что золото с чрезвычайно большими затруднениями может быть выделено из глинистых и глинисто-песчаных пород. В них металл находится в высокодисперсной форме, а, главное, он так прочно связан с гидроокисями и силикатами алюминия и железа или даже заключен в них, что обычные методы выде-

ления металлов не дают удовлетворительных результатов. Эти гидратованные коллоиды как бы «маскируют» золото подобно тому, как железо маскируется некоторыми органическими соединениями. В их присутствии, или входя с ними в сорбционное соединение, железо совершенно не дает обычных аналитических реакций и может быть открыто только после разрушения органического вещества. Такая руда могла бы быть использована, если бы удалось разрушить упомянутые неорганические коллоиды, или же разделить как-нибудь—адсорбционный комплекс. Эта коллоидно-химическая проблема, повидимому, пока еще не нашла удовлетворительного решения. Впрочем, и относительно чисто-коллоидное золото не поглощается, например, при взбалтывании с ртутью; надо думать, коллоидные частички недостаточно тесно соприкасаются с ее поверхностью.

В последнее время открыта целая группа чрезвычайно важных способов обогащения руды, которые могут быть названы способами «флотации». Я думаю, на простейшем опыте флотации лучше всего выясню вам сущность этого способа. В этой ступке приготовлена смесь из белого каолина и тонко измельченного угля (вместо последнего можно взять также графит). Когда я такую смесь, изображающую измолотую сырую руду, взболтаю с водой, получится черновато-серая суспензия, в которой уголь или графит—«ценная руда» смешаны с «пустой породой»—каолином. Теперь перед нами техническая проблема—выделить уголь или графит из смеси. Для этой цели можно применить чрезвычайно простой и изящный прием. В эрленмейерову колбу с серой суспензией я приливаю несколько куб. см. ксилола, бензола, или других несмешивающихся с водой углеводородов, напр., керосина, и сильно взбалтываю всю смесь 1—2 минуты. Сперва образуется эмульсия, которая скоро разлагается. Но технически интересно, что одновременно с этим *капельки углеводорода, всплывая, увлекают с собой частички угля (или графита), отделяя их от каолина.* Вы видите, наверху образуется чисто черный слой, между тем, как каолин—«пустая порода»—выделяется на дне в виде серовато-белого порошка. Таким образом, мы произвели желаемое разделение.<sup>167)</sup> Особенно хорошо отделяются таким способом сернистые руды. Иногда даже искусственно сульфировать рудную мелочь, чтобы применить способ флотации и добиться лучшего обогащения руды.



Как же теоретически объяснить это явление? На этот вопрос я также отвечаю опытом. У меня здесь шесть полосок бумаги площадью в 2—4 кв. см., вырезанных из объявлений иллюстрированного журнала. Три из них белые без текста, и три черные—текст густо напечатан на них, но с одной только стороны. Все шесть листочков я взбалтываю теперь с обыкновенной водой, пока они не освободятся от воздуха и не погрузятся на дно. Теперь я приливаю несколько куб. см. ксилола и быстро встряхиваю еще раз. Грубая эмульсия разделяется. Бумажные листочки распределяются теперь неравномерно. Три белые еще плавают внизу в воде, а три черные находятся наверху, на границе между водой и ксилолом, и черное «лицо» их обращено к ксилолу<sup>188</sup>). Почему? Очевидно потому, что затертая на масле печатная краска легче смачивается ксилолом, чем водой. Отделение слоя печатной краски от смачивающего ее ксилола требует довольно значительной работы. Этим и объясняется ясно выраженный эффект прилипания кусочков бумаги. Соответственным образом уголь, графит, сульфиды и т. д. лучше смачиваются углеводородами, чем водой.—Поднимающиеся капли углеводородов увлекают их с собой в силу этого прилипания. Вот в немногих словах объяснение одной из главных причин явления «флотации».

При электролитическом осаждении металлов мы также встречаемся с коллоидно-химическими явлениями. Известно, что структура осажденного электролизом металла находится в значительной зависимости от прибавления минимальных количеств органических коллоидов в роде желатины, белка, декстрина и т. д. В определенных концентрациях эти коллоиды сильно повышают степень дисперсности электролитического осадка. Вместо рыхлого макро-или микроскопического осадка возникают чрезвычайно плотные слои тонкой структуры с своеобразным блеском, отчего способ этот называется также «*глянцевой гальванизацией*»<sup>189</sup>). Коллоидно-химическое объяснение здесь несложно, если припомнить, что все названные коллоиды принадлежат к гидратованным эмульсидам или очень близки к ним. Подобно тому, как танин (или желатина) благоприятствует высокой дисперсности золота, выделяющегося при химическом восстановлении, так и названные добавки действуют в том же смысле при электролитическом осаждении, которое также является процессом конденсации. Здесь можно кратко

упоминуть, что получение *серебряных зеркал* есть совершенно аналогичный дисперсионно-химический процесс<sup>179</sup>).

Но самое важное свое применение коллоидная и дисперсионная химия находит в *металлургии сплавов* и особенно в *металлургии железа и стали*. Новизна взглядов в этой области и важность предмета разрешают мне, кажется, быть здесь несколько более подробным.

Вам хорошо известно, что *металлические сплавы*, например, различные сорта *железа и стали* на ряду с различным химическим составом обладают также неодинаковой *структурой*. Всякий видел грубый излом, обыкновенного чугуна и микроскопическую или даже субмикроскопическую структуру некоторых сталей. Известно также, что при постоянстве *химического состава* один и тот же сплав может обладать весьма различной структурой в зависимости от той или иной термической обработки (закалывания, отпуска). Изменения в структуре могут также вызываться различными механическими влияниями и возникать в своеобразном процессе старения металлов. Другими словами, вы можете получать из одного и того же сплава *железа с углеродом* целую серию дисперсионных различных степеней дисперсности, от грубо кристаллической смеси до почти однородного микроскопически «твердого» раствора. Эта серия дисперсионных, возможная и для других сплавов, совершенно аналогична серии дисперсионных серы, поваренной соли и особенно минералов из кремневой кислоты и воды, которые я вам показывал раньше.

Этот простой и общеизвестный факт существования технических сплавов металлов с различной величиной зерна, т.-е. по нашей номенклатуре с различной степенью дисперсности, приобретает, с точки зрения учения о дисперсных системах, фундаментальное значение. Дело в том, что не только существует различие в степени дисперсности металлических сплавов, одинаковых по составу и отличающихся только обработкой, но оказывается несомненной глубокая зависимость между техническими и физико-химическими свойствами металлов и величиной зерен в сплаве. Грубо структурные сплавы всегда ломки и неэластичны, между тем, как («говоря словами известного металлурга В. Гюртлера»), «возможно тонкая зернистость материала и отсутствие какой-либо ясно выраженной, определенной структуры характеризуют механически цен-

ный продукт». Теперь эти отношения между степенью дисперсности и техническими свойствами пользуются всеобщим признанием, но все же в научной металлургии до сих пор еще недостаточно выявлено то важное значение, какое они имеют, по мнению некоторых новых авторов, к которым я желал бы причислить и себя. Как вы знаете, до сих пор еще в этой науке главную роль играют два других физико-химических принципа: правило фаз и понятие о твердых растворах в смысле *Вант-Гоффа* <sup>171)</sup>, а отношению между величиной зерен и физическими свойствами уделяется значительно меньше внимания. Само собой разумеется, что этим столь ярко выраженным отношениям посвящены многочисленные работы, однако, гораздо больше исследований имеется по вопросу о зависимости химических свойств металлов от их структуры. До сих пор не было, однако, ясных представлений о величине этого влияния, об относительной независимости его от собственно химического состава отдельных структурных частей. Отсутствовало, короче говоря, обобщающее сравнение с аналогичными явлениями в других областях, где те же самые отношения проявляются в более простых и общих формах. Как раз учение о дисперсных системах и коллоидная химия блестяще выполнили такое обобщение и понятно почему. *Ведь учение о дисперсных системах есть ни что иное, как учение об отношениях между величиной частиц и физико-химическими свойствами, а коллоидная химия изучает специальную область внутри этих отношений.* И разве мы не нашли, что степень дисперсности является фактором, вызывающим несомненно более радикальные изменения в свойствах, чем наблюдаемое, например, различие двух сортов стали? Коллоидная химия показывает, что изменение величины частиц может вызвать не только вторичные изменения физико-химических свойств. Различная степень дисперсности является *главным моментом*, разделяющим и вместе с тем связывающим такие различные системы как молекулярный раствор и грубая суспензия. Коллоидная химия учит, что влияние степени дисперсности в металлургии, особенно в настоящее время, не может быть переоценено, так как и для значительно более серьезных изменений физических свойств найдутся параллели в лучше исследованных коллоидах с жидкой дисперсионной средой. Коллоидная химия показывает, что отношение между величиной частицы и свойствами принадлежит к *самым важным и самым распростра-*

ненным отношениям, которые мы только знаем в новейшей физической химии <sup>172</sup>).

Если бы мы попытались расположить различные структурные составные части соединений железа с углеродом в порядке их степени дисперсности, то нам пришлось бы исходить из трех «метаралов»: *железа* или *феррита* во многих аллотропных модификациях, *карбида железа* (цементит) и, наконец, *углерода*. Что касается последней составной части, углерода, то он даст такую дисперсионную серию: *графит*, *углерод отжига*, *углерод закала*. Эти три формы углерода как раз соответствуют трем главным типам степеней дисперсности; графит грубо дисперсен, углерод закала дисперсен в чрезвычайно высокой степени и по господствующим взглядам является твердым молекулярным раствором, а углерод отжига по степени дисперсности и по физико-химическим свойствам занимает среднее место. «Аллотропия» этих форм углерода оказывается *аллотропией дисперсности*. Впрочем, углерод закала также не вполне молекулярно-дисперсен, но стоит на границе между коллоидными и молекулярными твердыми растворами. По моим еще не опубликованным исследованиям, так называемый раствор *Эггерца* (получаемый растворением стали в разбавленной азотной кислоте) содержит углерод закала в явно коллоидном состоянии; он не диализирует совсем или диализирует очень плохо, гетерогенен ультрамикроскопически и т. д. Карбид железа или цементит также встречается в очень разнообразных формах дисперсности, в виде *первичного цементита*, *сегрегат-цементита*, *перлитного цементита*, *цементита отпуска* и т. д. При этом первичный цементит грубо кристаллический, а цементит отпуска в зависимости от условий может достигать «почти молекулярного разделения» (*Гюртлер*). Естественно, что степень дисперсности чистого железа, феррита также непостоянна, хотя здесь отношения значительно сложнее, так как доказано существование многочисленных форм железа, аллотропных в нормальном смысле этого слова.

Эти первичные структурные элементы вступают между собой в бесчисленное множество комбинаций. Особенно важны смеси углерода с ферритом, а также феррита с цементитом. Из многих возможных комбинаций здесь следует указать на особенно интересную группу дисперсоидов, важную не только по своему значению для технологии стали, но и по тому дисперсионно-

химическому анализу, который был произведен над ней шведским исследователем *Бенедиксом*. (C. Benedicks) <sup>173</sup>). Бенедикс исследовал структуру составных частей, дающих в зависимости от быстроты охлаждения серию дисперсоидов: *аустенит*, *мартенсит*, *тростит*, *осмондит*, *сорбит* и *перлит*. Аустенит, мартенсит и возможный в исключительных случаях *гарденит* представляют собой высокодисперсные молекулярные смеси, образующиеся при быстром охлаждении. Медленное охлаждение дает *перлит* с очень характерными пластинчатыми образованиями цементита микро- и даже макроскопических размеров, т.-е., иначе говоря, происходит выделение грубодисперсных частиц <sup>174</sup>). Между этими двумя крайностями, мартенситом, с одной стороны, и перлитом с другой, — иногда в стадиях *непрерывного перехода* помещаются другие названные метаралы: тростит, осмондит, сорбит. Бенедикс сделал отсюда совершенно очевидное заключение, что эти промежуточные формы между молекулярными и грубо дисперсными смесями являются *коллоидными твердыми растворами*. Тростит следует признать коллоидным раствором цементита в феррите, а перлит — грубодисперсной стадией коагуляции этого цементит-ферритового *зола*. Существование таких коллоидных промежуточных форм не только вероятно, но и необходимо, если признать, что молекулярно дисперсные и грубо-дисперсные метаралы в своем непрерывном изменении должны пройти через коллоидное состояние, и вопрос только в том, как фиксировать эту промежуточную стадию. Твердая дисперсионная среда и малое противодействие металлических сплавов даже очень слабым внешним влияниям значительно облегчают решение этого вопроса. Так, тростит чаще всего возникает на поверхности при осторожном подогревании или «отпуске» сталей вследствие происходящей при этом конденсации растворенных в мартенсите или аустените молекулярных частиц углерода или цементита. Здесь наблюдается полная аналогия образованию коллоидов золота, натрия, серы при нагревании их твердых молекулярных растворов. Вообще в металлургии широко пользуются осторожными изменениями температуры, для достижения тончайшей зернистой структуры.

Особенно важно отношение между различным дисперсным состоянием метаралов <sup>175</sup> и техническими, а также и физико-химическими свойствами металлов. Как уже указал Бенедикс,

издавна стремились получить *возможно большую эластичность и вязкость технических сплавов железа, переводя по возможности все составные части их в коллоидную степень дисперсности*. «Хорошо приготовленная пружинка карманных часов состоит из тростита; желательны, чтобы железнодорожные рельсы заключали в себе главным образом сорбит; самые вязкие сухожилия техпиков, стальные проволоочные канаты, обладают коллоидной структурой, подобно сухожилиям человеческого тела. При этом не следует забывать, что дисперсионная среда определенно кристаллична, и уже издавна стремились получить ее в возможно малых кристаллических зернах» (Бенедикс).

Особенно интересно, что многие технические свойства металлических сплавов достигают своего оптимума опять-таки при средних, т. е. коллоидных степенях дисперсности, а не при максимальном, т. е. молекулярном разделении. Так, *твердость*, повидимому, непрерывно возрастает с увеличением степени дисперсности, однако, быстро охлажденная аустенитная сталь приобретает хрупкость, которая ставит предел дальнейшему увеличению твердости чистых углеродистых сплавов. Эластичность, вязкость, сопротивление изгибу, способность составных частей окрашиваться иодом, пикриновой кислотой и т. д., скорость растворения в разбавленных кислотах и т. д. и т. д.—все эти и многие другие свойства достигают своего максимума как раз в средней области дисперсности, характерной для коллоидных металлов, углерода отжига, тростита, сорбита и т. д. Здесь наблюдается полнейший параллелизм изменениям пластичности, помутнения, вязкости, что особенно интересно в данном случае. Эти свойства также находят свой максимум в средних коллоидно-дисперсных областях. Коллоидохимику хорошо знаком вид кривой, изображающей скорость растворения серии: мартенсит, осмондит, тростит, перлит—с максимумом для средних членов. Для него не будет новой также форма кривой, показывающей, что максимум крепости чугуна на изгиб соответствует графиту в виде углерода отжига, когда степень дисперсности достигает некоторой средней величины <sup>176)</sup>.

Коллоидно-химические параллели можно найти и для некоторых других металлургических явлений. Некоторые сорта стали в расплавленном состоянии обнаруживают весьма интересное проявление *максимума* вязкости немного ниже 1700°. При этих температурах сталь не вытекает непрерывной струей,

как бы следовало ожидать, вязкость ее все увеличивается, хотя затем вновь происходит внезапное разжижение массы <sup>177)</sup>. Аналогичное явление мы можем наблюдать при коллоидном разделении гидратованных эмульсоидов, в критических смесях жидкостей, в кристаллических жидкостях, при плавлении серы, и легко поэтому можем прийти к выводу, что и в стальном плаве при указанных температурах имеет место коллоидно-дисперсное разделение, при чем дисперсность системы грубеет. при более низких температурах. Может быть, так наз. псевдоэвтектоидные состояния таких жидких дисперсоидов стали соответствуют коллоидной степени разделения <sup>178)</sup>, подобно коллоидным растворам в расплавленных *солях*, так наз. *пиросолам*, открытым *Р. Лоренцом*. Дальнейшую аналогию мы находим в том факте, что, например, серый чугун плавится при температуре более низкой, чем температура его затвердевания <sup>179)</sup>. Ведь то же самое явление мы наблюдаем в каждом студне желатины. В обоих случаях во время затвердевания и после него происходит агрегация в более грубые частички, разжижающиеся при значительно более низкой температуре, чем частички высокодисперсные; мы указывали на это обстоятельство еще во второй лекции. Заметим еще, что при содержании углерода около 0,45%, резко меняется *структура металла* <sup>180)</sup>. При более высоком содержании углерода преобладает *сетчатая структура*, при более низком возникает *зернистая структура*. Вполне аналогичное различие в структуре наблюдается при желатинировании концентрированных и разведенных желатиновых растворов, содержащих немного алкоголя <sup>181)</sup>.

Этот очерк коллоидно-химических отношений в металлургии, являющийся лишь очень поверхностным и неполным эскизом неисчерпаемых возможностей, я хотел бы закончить еще одним замечанием. Всевозможные процессы старения, «усталости» металлических сплавов обычно протекают в направлении *уменьшения степени дисперсности*, что характеризует, как вы знаете, явление старения коллоидной системы. И для стали также характерны, такие внутренние изменения состояния под влиянием незначительнейших обстоятельств. В стали также, как и в органическом коллоиде, нет покоя.

Мы переходим теперь к не менее важным и не менее разнообразным приложениям коллоидной химии в области *органических производств*. Некоторые из них с полным правом мо-

гут быть названы *коллоидными производствами* или *отраслями коллоидной техники*. Наиболее важными в этом отношении оказываются *крашение и дубление* <sup>189</sup>). Ближайшее рассмотрение этих производств обнаруживает множество коллоидно-химических деталей, но здесь я могу дать только самый краткий их очерк. Прежде всего не следует думать, что крашение и дубление являются всегда и исключительно коллоидно-химическими процессами. Они представляют собой ряд сложных технических операций, имеющих в виду определенный результат. Заранее никто не заботится об единстве способов, ведущих к желаемому техническому эффекту. Другими словами, эффект крашения и дубления может быть достигнут многими, в том числе и не коллоидными, процессами. Конечно, коллоидно-химический процесс всегда имеет место, если дубятся или краятся вещества коллоидной природы. Практически другие случаи редки, так как и текстильные волокна, и животная кожа являются типичными желями или смесями их. Как в любой химической реакции с участием коллоидного компонента обнаруживаются особенности, называемые коллоидно-химическими, так и в «чисто химических» методах крашения и дубления (крашение перманганатом калия и дубление формальдегидом) свойства субстрата играют некоторую роль. Но очень часто красильная ванна или дубильные соки также оказываются коллоидными растворами. Многие органические красящие вещества коллоидны в своих технических ваннах; коллоидное состояние свойственно также большинству дубильных веществ. Таковы танины и всевозможные растительные дубильные экстракты, минеральные дубильные вещества: гидроокись хрома, коллоидная сера и т. д. Следовательно, в этих наиболее часто встречающихся случаях реакция протекает между двумя или даже несколькими коллоидами, как это имеет место в протравном крашении, где в коллоидную реакцию входит еще, напр., танин—органический коллоид, или гидроокись алюминия—коллоид неорганический. Обычно в таких коллоидных реакциях чисто химический процесс играет подчиненную роль сравнительно с процессами адсорбции и всеми сопровождающими ее вторичными реакциями, с которыми вы познакомились в одной из предшествующих лекций. Как в простейших случаях адсорбции, так и в случаях поглощения красящих и дубильных веществ мы наблюдаем различные силы, координиро-



ванные между собой. В одном случае реакция может вызываться электрическим взаимодействием между субстратом и адсорбентом, в другом—влиянием поверхностного натяжения, возможна также адсорбция и вследствие химических отношений. Поэтому встречаются в литературе электрические, механические, химические и друг. теории крашения и дубления, при чем очень часто делают ошибку, противопоставляя их друг другу. Рассматривая явления адсорбции, мы убедились, что эффект ее может быть достигнут различными путями, при чем каждый адсорбционный принцип равноценен со всеми другими.

В процессах крашения, кроме адсорбции, т.-е. поглощения красящего вещества, большую роль играет *фиксирование* его на волокне. Красящее вещество должно быть связано необратимо. Очень часто встречается неверное рассуждение: говорят, что процессе адсорбции никогда не может дать прочных окрасок, т. к., согласно определению, этот процесс обратим. При этом забывают о полноте поглощения красящего вещества, об интенсивности адсорбции. От нее зависит обратный переход адсорбированного красящего вещества в дисперсионную среду в процессе промывания. Если адсорбция настолько интенсивна, что *все* красящее вещество выбирается из красильной ванны—очевидно, это наиболее экономический способ крашения,—то, разумеется, адсорбированное красящее вещество не перейдет обратно в чистую воду. Итак, адсорбция сама по себе может дать прочные к мытью окраски, но, несомненно, возможны и многие другие случаи, когда сопровождающие адсорбцию вторичные процессы полимеризации, адсорбционного разложения, непосредственного химического соединения между волокном и красящим веществом также ведут к получению прочных окрасок <sup>133</sup>).

Точно также и процесс дубления не исчерпывается адсорбционным поглощением дубильных веществ. Также и здесь поглощение дубильных веществ есть только часть технического процесса, регулирующего дальнейшие изменения состояния коллоидного субстрата. Если спросить коллоидо-химика о главном различии между выделанной и сырой кожей, то он отметил бы следующее: та и другая являются прежде всего желами *определенной структуры*, т.-е. скоплениями желов клея и других белковых желов волокнистой формы в том своеобразном порядке, который дается прежде всего анатомической структурой

невыведанной кожи. В недубленой коже эти волокна желатина склеены между собой и содержат много воды. В коже дубленой они в оптимальной степени изолированы друг от друга и в то же время сильно дегидратованы или коагулированы, что в данном случае одно и то же. Если мы рассмотрим вкратце важнейшие стадии и отдельные операции дубления с такой коллоидно-химической точки зрения, то мы найдем, например, что подготовка сырой кожи «бучением» в кислотах (предпочитают органические кислоты), очевидно, имеет целью возможно лучше расправить, разрыхлить волокна кожи. Вещество, склеившее высохшие волокна, смачивается, набухает, частью может быть, даже гидролизуются и переходит в раствор. Одновременно этим разрыхлением облегчается доступ дубильным веществам, и увеличивается поверхность, их адсорбирующая. А для успешного дубления как раз необходимо, чтобы все фибриллы соприкасались с дубильным веществом. Набухание отдельных волокон благоприятствует последующему поглощению дубильных веществ подобно тому, как *мерсеризация*, т.е. разрыхление волокон от набухания в щелочи, облегчает поглощение красящих веществ хлопковым волокном. Вторая группа изменений состояния в процессе дубления заключается в коагуляции волокон желатина, т.е. в переходе их в более грубую дисперсную форму при одновременном отделении воды. Искусство дубления и заключается, между прочим, в том, чтобы коагуляция эта не привела к склеиванию изолированных волокон, что часто случается, например, при дублении *железными солями*; с другой стороны, она не должна заходить настолько далеко, чтобы волокна потеряли связь между собой и образовали передубленную, ломкую кожу. Очевидно, что это коллоидно-химическое определение дубления как *«коагуляции волокон кожного вещества»*, разрыхляющей их до определенного предела, подходит и к таким «физическим» способам дубления, как *дубление замшевое*. Здесь волокна изолируются друг от друга механическим введением в кожу жиров и масел, а затем коагулируются и обезвоживаются или механическим вытеснением, или коллоидно-химическим действием всегда присутствующих продуктов окисления жиров.

Подлинно коллоидные производства мы находим среди производств, перерабатывающих *целлюлозу*. Чистая целлюлоза является типичным желом с прекрасно выраженным ультра-

микроскопическим строением, с типичными явлениями набухания; переведенный в раствор жел целлюлозы дает весьма вязкие растворы нормального гидратованного эмульсоида, осаждаемого из этих растворов нейтральными солями или дегидратирующими веществами в роде алкоголя и проч. Наряду с обыкновенными обратимыми явлениями набухания чистой целлюлозы особенно интересны некоторые явления, основанные на необратимых изменениях состояния ее жела. Я говорю о процессе образования *пергамента* и *мерсеризации*. Прежде всего целлюлоза, например, в виде фильтровальной бумаги или хлопка, подобно желатине или фибрину, много сильнее набухает в кислотах и щелочах средней концентрации, чем в чистой воде. Но в целлюлозе такая обработка вызывает чрезвычайно сильное изменение. После промывки и сушки жел принимает более высоко-дисперсную разрыхленную форму *пергамента* или *мерсеризованного хлопка*, в которых на ряду с изменением коллоидного состояния заметны также особые оптические и механические свойства. Типичные коллоидные явления показывают также различные производные целлюлозы и твердые ее растворы в других веществах. Наиболее замечательны производные целлюлозы, применяющиеся для получения *искусственных прядильных волокон*, *искусственного шелка* и *пластических масс*. Так, щелочная целлюлоза дает (подобно щелочной желатине) с сероуглеродом весьма интересное соединение, получившее название вискозы. В настоящее время из этой целлюлозы готовится главная часть искусственного шелка, годичное производство которого оценивается свыше миллиарда марок. Согласно названию, вискоза очень вязка, а ведь вязкость особенно характерна для гидратованного эмульсоида. Как и следовало бы ожидать, весь процесс получения вискозного шелка проникнут коллоидно-химическими явлениями. Свеже-приготовленные растворы должны «стареть» или «вызревать»; скорость этого внутреннего изменения зависит от разнообразных прибавок; жидкие в первый момент нити должны быть коагулированы, при чем патентная литература дает такое множество различных способов, что процесс коагуляции вискозы принадлежит к наиболее хорошо изученным процессам коагуляции коллоидов этого типа; затем должны быть задержаны дальнейшие внутренние изменения состояния, вызывающие ломкость нитей; по возможности

должно быть устранено набухание волокон в воде или паре, и тем повышена прочность нитей. Таким образом, все производство представляет собой непрерывный ряд коллоидно-химических процессов. Следует еще упомянуть, что и другие соединения целлюлозы и растворы ее могут быть использованы для той же цели; взять, например, целлюлозу, растворенную в аммиачном растворе окиси меди; из желатинового раствора также получается шелк, для чего, естественно, опять необходимы другие методы коагуляции. Эфиры целлюлозы применяются для получения прозрачных, например, аэропланых лаков и, затем, для составления всякого рода пластических масс<sup>184</sup>).

Наиболее замечательной пластической массой является *целлулоид*, своеобразный и еще мало исследованный научно твердый раствор целлюлозы и камфоры, разнообразное применение которого всем хорошо известно. Вследствие его легкой воспламеняемости, в новейшее время появились в продаже другие многочисленные пластические производные целлюлозы, напр., *целлон* (уксусный эфир целлюлозы).

Я мог бы указать еще целый ряд искусственных, пластических масс, также являющихся коллоидными желями. Первым можно назвать *галомит*, представляющий не что иное, как коагулированный *казеин*, благодаря особой обработке нечувствительный к набуханию. Коллоидно-химически интересна также другая пластическая масса — *бакелит*, продукт конденсации фенолов и формальдегида в присутствии щелочи. Он может быть получен любой степени твердости: от мягкого студня до твердой, хрупкой, как стекло, смолы. В данном случае с коллоидно-химической точки зрения интересно, что здесь мы имеем дело с типичным *изокolloидом*, т.-е. дисперсоидом, в котором дисперсная фаза и дисперсионная среда полимеризуют между собой. Мы еще встретимся с подобным и, может быть, еще более интересным случаем.

Следующим типично коллоидным производством является производство *каучука*<sup>185</sup>). Уже при изготовлении сырого каучука мы встречаемся с множеством коллоидно- и дисперсоидно-химических процессов. В виде млечного сока каучук представляет собой микроскопические текуче-вязкие капельки взвешенные в водной, содержащей белок сыворотке. По аналогии с животным молоком здесь также предполагается, что этот белок окружает шарики каучука адсорбционной оболочкой так называемой

гаптогенной мембраной. Это белковое вещество по новейшим исследованиям играет очень большую роль не только при коагуляции млечного сока, но от него зависят также и механические свойства готового каучука, напр., его «нерв». Повидимому, оно является особым видом глобулина, так как млечный сок особенно хорошо коагулируется углекислотой и дистиллированной водой, а эти способы коагуляции типичны для глобулина. Насколько известно, и все другие весьма разнообразные способы коагуляции каучука пригодны для осаждения белковых веществ. Таким образом, коагуляция последних является главным моментом в процессе переработки млечного сока<sup>186</sup>). Сырой каучук в свежем состоянии показывает ясно выраженное явление «синерезиса»; он отделяет богатую белком сыворотку, что очень важно, так как задерживает рост бактерий. В органических растворителях сырой каучук обнаруживает уже показанное вам типичное явление набухания. Но только при повышенной температуре и особенно при механическом воздействии большая часть его переходит в капельно-жидкий раствор. Это явление в значительной мере обуславливается остающимися белковыми веществами, облекающими тончайшей оболочкой отдельные частицы каучука, и задерживающими свободное их растворение. Эти растворы каучука во всех отношениях ведут себя как типичные сольватованные эмульсоиды. Они показывают ненормально высокую вязкость, быстро возрастающую с концентрацией и в разнообразных процессах вызревания. Следы белковых веществ еще более усложняют отношения. Повидимому, их присутствием объясняется быстрое падение вязкости каучукового сола от прибавления кислот<sup>187</sup>). Вязкость каучукового сола играет важную роль в определении эластичности твердого каучука. А именно, оказывается, что относительно большей вязкости соответствует особенно эластичный каучук. При определенных условиях эта связь приобретает количественный характер, так что между «числом вязкости» и механическими свойствами, например, крепостью каучука на разрыв, можно установить прямую пропорциональность<sup>188</sup>).

Особую важность представляют процессы *вулканизации*, т. е. физико-химические изменения, возникающие при нагревании каучука с серой или сернистыми соединениями и сообщаящие ему ценнейшие технические свойства. В этих явлениях вулканизации следует различать по меньшей мере три процесса. Во-

первых, поглощение серы или сернистых соединений, во вторых, фиксирование их и, в третьих, изменения состояния каучука одновременно с двумя первыми процессами. Природа первого процесса, процесса поглощения серы, до новейшего времени является предметом оживленных споров. С одной стороны высказывается предположение, что здесь мы имеем дело с типичным процессом адсорбции; между тем, как другие совершенно отрицают возможность такого явления. Как далеко здесь расходятся мнения, можно видеть хотя бы из того факта, что в двух почти одновременно появившихся работах автор одной из них считает адсорбционный процес в каучуке чем-то совершенно очевидным; между тем, как автор второй работы не находит ни одного соображения, говорящего в пользу такого понимания процесса вулканизации. Так как я первый внес адсорбционные представления в теорию вулканизации—хотя ни в коем случае не считаю такое понимание «само собою разумеющимся»,—то, естественно, я придерживаюсь взгляда, утверждающего, что поглощение серы является фактически адсорбционным процессом. Это вытекает не только из найденной зависимости между концентрацией и количеством *связанной* серы, но также из опытов экстракции Д. Спенса (D. Spence), установившего обратную зависимость для свободной серы, и т. д.<sup>100</sup>). После поглощения серы путем адсорбции возможно и химическое ее соединение с одновременным изменением коллоидного состояния каучука, о чем будет еще речь впереди.

Теперь же позвольте сказать мне несколько слов о «*синтетическом*» *научке*, являющемся самым юным детищем органико-химической техники. Как вам, может быть, известно, он получается при *полимеризации* изопрена, бутадиена и родственных им углеводородов, при чем в процессе этой полимеризации возникают последовательно все стадии от слабо вязкой жидкости до твердого хрупкого продукта. В одной из средних стадий мы получаем продукт, весьма похожий на естественный каучук. Его можно отделить алкоголем от мономерного исходного продукта в виде желеподобной массы, являющейся вместе с тем примером *изоколлоида* или *изодисперсоида*. В первых стадиях полимеризации дисперсионная среда состоит из мономерного псходного продукта, а в средних и высших, повидимому, происходит превращение в том смысле, что мономерный компонент включается в виде капелек в общую структуру *желе*

полимерной формы. В большинстве случаев искусственный каучук не обладает эластичностью и способностью к вулканизации естественного продукта; зная, какое важное значение имеют белковые вещества в природном каучуке, пытаются улучшить механические свойства искусственного продукта, вводя в него белки и подобные им коллоиды, правда, до сих пор без особого успеха<sup>100</sup>).

В новейшее время интерес к синтетическому каучуку несколько упал вследствие ненормального понижения цен на естественный продукт; мне кажется это не совсем правильным. Я думаю, что задача нынешнего дня не в замене естественного каучука, а, скорее, в том, чтобы дать рынку значительно *лучший* продукт. Здесь наблюдается полная аналогия с металлическими сплавами. Ведь смеси металлов также не применяются в том виде, как они получаются простым сплавлением руд, а только разнообразная обработка с добавлением других веществ дает современные «благородные» сплавы, изготавливаемые для различных целей. Не исключается возможность, что для синтетического каучука необходима примесь второго химическо-гетерогенного тела, напр., белка, так же, как для железа необходим углерод. Для меня эта аналогия между каучуком и сталью гораздо больше простого формального сопоставления. Аналогичным построением синтетического *благородного каучука* открывается возможность создать продукт, представляющий не только известное техническое достижение, но в то же время вполне доступный для рынка.

Какие же коллоидно-химические процессы связаны с переходом сырого продукта в вулканизованный? Возможно ли и здесь, как при дублении, найти что-нибудь общее? Очевидно, при решении этих вопросов надо иметь в виду и природный и естественный каучуки, так как оба они вулканизируются, хотя и с неодинаково благоприятным техническим эффектом. Коллоидо-химику оба каучука представляются изокolloидом, желаем, в своей структуре объединяющим полимерные молекулы с мономерными или, может быть, лучше с «*эномерными*» частицами. В природном каучуке сюда присоединяется еще второй вид неоднородности, которая вызывается внутренними дисперсными примесями белковых веществ, смол и т. д. Сера адсорбируется поверхностью первичных шариков млечного сока, плотно склеенных между собой подобно волокнам кожи. Эти шарики

разрыхляются от нагревания при горячей вулканизации или же от веществ, способствующих набуханию в случае холодной вулканизации, совершенно аналогично разрыхлению кожных волокон в процессе бучения<sup>191)</sup>. Вулканизация и, главным образом, поглощение серы сдвигает равновесие между составными частями различной степени полимеризации в сторону увеличения *высокополимеризованного* продукта. Процесс вулканизации можно представить себе как постепенное отвердевание капелек млечного сока, в которых полимеризованы только внешние слои, а внутренность может оставаться жидкой.

Для физического эффекта вулканизации не так уже важно, происходит ли при этом полимеризация в химическом смысле этого слова, или же имеет место соединение коллоидно-химического типа, «конденсация», наблюдаемая, напр., при осаждении каучукового сола двуххлористой серой. Аналогично дублению, этот процесс может также зайти слишком далеко. Может получиться «перевулканизация», дающая ломкий продукт. Итак, подобно дублению, вулканизация оказывается коагуляционным процессом. Некоторые особенности связаны с тем, что здесь происходит коагуляция изоколлоида. Вместо дегидратации здесь имеет место коллоидно-химическая *конденсация*, т.-е. увеличение более вязкой, грубо дисперсной части, при чем так же, как и в коже, здесь сохраняется определенная механическая структура жела. Как известно, от продолжительного вальцевания (мертвое вальцевание) каучук постепенно теряет свою эластичность<sup>192)</sup>.

Из новейших интересных способов вулканизации я мог бы еще упомянуть о вулканизации лучистой энергией, напр., ультрафиолетовым светом<sup>193)</sup>. Явление это аналогично коагуляции многих белковых веществ, вызываемой светом, и *фотополимеризации стирола в метастирол*<sup>194)</sup>. Следует затем упомянуть о так называемой *вулканизации «без серы»*, напр., помощью окиси свинца или тринитробензолом (*Остромысленский*)<sup>195)</sup>. Сырой каучук, несомненно, изменяется этими веществами в смысле вулканизации, хотя техническая ценность получаемых продуктов незначительна<sup>196)</sup>. С коллоидно-химической точки зрения было бы весьма удивительно, если бы только сера коагулировала каучук; напротив, в будущем нас ожидает такое же разнообразие методов вулканизации, какое имеется в способах дубления. В заключение я упомяну еще об *эластификаторах* и *акцелераторах*, о так



назыв. *ускорителях вулканизации*, в последние годы получивших большую известность и значительное техническое применение. Эти вещества состоят главным образом из нейтральных и основных азотсодержащих соединений в роде, напр., диметиламина или гексаметилентетрамина, употребляемого под названием «уротропина» от подагрических болей. Добавление этих веществ даже в небольшом проценте не только сокращает на  $\frac{1}{4}$  и более продолжительность вулканизации, но улучшает также механические свойства продукта, значительно повышая их стойкость. Только благодаря таким прибавкам, мы сумели переработать наш немецкий синтетический каучук на технически пригодный продукт. Мало известно, что я (вместе с моим братом Вальтером Оствальдом) впервые предложили добавление таких соединений и еще в 1908 году взяли на это патент<sup>186)</sup>. Что касается коллоидно-химической роли этих прибавок (химическое их действие выражается в замедлении окисления), то пока еще остается невыясненным—содействуют ли они частичной деполимеризации, как тепло и некоторые вещества, вызывающие набухание, разрыхляют ли только структуру или же коагулируют каучук.

Мыловаренное производство<sup>187)</sup> также оказывается типично коллоидным процессом. Соли жирных кислот и особенно их технически важные высшие гомологи по своей вязкости, способности к желатинированию, набуханию являются эмульсионными коллоидами. Особенно интересно и поучительно для коллоидохимика техническое высаливание мыла. Как известно, полученный в процессе изготовления ядрового мыла густой мыльный раствор—клей—от добавления поваренной соли разделяется на два жидких слоя: верхний содержит много мыла и мало воды, нижний—на ряду с глицерином—много воды и мало мыла. Этот процесс коагуляции есть не что иное, как типичнейшее осаждение гидратованного эмульсида в большом масштабе. Оно показывает, что действительно в таких растворах две жидкие фазы распределены одна в другой.—Вспоминая о процессе мытья, я только упомяну здесь, что различные коллоидно-химические процессы и, в особенности, явления адсорбции, конечно, играют здесь очень большую роль<sup>188)</sup>.

Само собою понятно, что производства крахмала, клея, проклеивающих и аппретурных средств также полны коллоидно-химическими процессами. В производстве крахмала мы на ка-

ждом шагу встречаемся с применениями дисперсионной химии. Вся операция технического получения крахмала состоит ведь не в чем другом, как в последовательном отделении частичек вполне определенной величины. Крахмальные зерна, с одной стороны, отделяются от грубо-дисперсных частей, а с другой, от сопровождающих азотсодержащих коллоидов, молекулярно-дисперсных солей и т. д. — В начале сегодняшней лекции я уже касался отношений между коллоидной химией и действием *смазочных веществ*.

Особенно видное место занимает коллоидная химия в *химии питательных веществ*, вся важность которой так отчетливо выявилась во время войны. Я позволю себе остановиться несколько подробнее на этом приложении коллоидной химии, так как здесь мы имеем дело с явлениями, наблюдаемыми ежедневно; как раз в этой области особенно поражает необъятная важность прикладной коллоидной химии<sup>199</sup>).

Каждый думает, что он кое-что смыслит в химии питательных веществ. И это справедливо, поскольку дело касается внешних явлений данной науки. Но, с другой стороны, еще *Карл Фойт* и *Юстус Либих* изумлялись, как поразительно мало у нас научных знаний о таких обыкновенных и в то же время важных предметах, как наши пищевые вещества; и совсем недавно *Пауль* (*Theodor Paul*) снова повторил эту жалобу<sup>200</sup>). До сего дня научные исследования в химии питательных веществ очень часто ограничиваются отдельными главами этой науки: занимаются, напр., распознаванием фальсификации, определением достоинства и тому подобными вопросами. Наиболее обширная область этой науки — учение о приготовлении пищи на научных и хозяйственных основаниях, или «*Броматика*», как назвал его *Т. Пауль*, пока еще только начинается. Происходит это отчасти потому, что изучение основ поваренного искусства многим кажется ненаучным занятием. Каждый желает иметь дешевую питательную и вкусную пищу, но никто не считает важным делом искание лучших методов для достижения этой цели, и обычно все эти заботы предоставляются кухарке. Широкая публика, несомненно, имеет некоторое понятие о физиологии питания, т.-е. о судьбе пищи в человеческом организме, но научное исследование этой пищи перед введением в организм, в самом процессе приготовления кажется несерьезным. Такая низкая оценка встречается даже

в научных кругах. Имеются многочисленные учебники и справочники о свойствах выделений человеческого организма; соответствующая литература о вводимых продуктах, о наших питательных веществах в приготовленном виде, сравнительно, очень бедна. Для изучения первого вопроса существуют многочисленные лаборатории; самостоятельное учреждение, изучающее второй вопрос, создано в Германии только во время войны.

Итак, в дальнейшем я намереваюсь говорить о применениях коллоидной химии в науке, которой почти еще нет. В таком, быть может, несколько смелом предприятии меня поддерживает сознание, что как раз в этих «отсутствующих» главах химии питательных веществ *коллоидная химия играет главную роль*, и это не только мое личное убеждение. Таким образом, эти замечания могут содействовать заполнению имеющихся пробелов. Конечно, богатство материала заставляет ограничивать изложение. Мы возьмем только три самых важных питательных продукта: молоко, хлеб, мясо и попытаемся показать на них применимость и плодотворность коллоидно-химических идей. При этом неизбежно на первый план выдвигаются общие вопросы, а специальные будут лишь едва затронуты.

Химик описывает молоко, как смесь жира, различных белков, сахара, солей и растворенных газов в большом количестве воды. Как характеризовал бы молоко коллоидо-химик? Согласно определению своей науки он прежде всего обращает внимание на разделенное состояние названного вещества. Для него молоко — полидисперсонд, т. е. смесь в различной степени разделенных веществ в одной и той же разделяющей водной среде. — Как выяснил Г. Вигнер в целом ряде многозначительных работ, в молоке содержатся все три типичных формы раздробления, изучаемые в коллоидной химии. Мы имеем прежде всего большую часть микроскопические капельки жира, или выражаясь коллоидно-химически — грубо-дисперсную фазу, далее белковые вещества: казеин, лактальбумин и т. д. в типично коллоидном состоянии и, наконец, молочный сахар и соли в максимальном, молекулярно-ионно-дисперсном разделении. Грубо-дисперсная фаза молочного жира содержится в ненабухшей, не сольватованной форме, а коллоидная фаза белковых веществ оказывается в набухом или гидратованном состоянии. Очевидно, коллоидо-химик интересуется совершенно другими свойствами молока, чем, напр.,

химик аналитик. Его занимают форма и степень разделения, степень набухания и тому подобные вещи. Возникает сейчас же вопрос, насколько плодотворна такая точка зрения. Быть может, мы обращаем внимание на внешние побочные свойства молока.—Оказывается, коллоидо-химик может уже сделать несколько очень важных заключений, основываясь только на приведенной дисперсоидхимической характеристике молока. Коллоиды и осевшие им дисперсоиды известны непостоянством своих свойств, своей чувствительностью к малейшему изменению условий. Отсюда следует, что, исходя из своего основного положения, коллоидо-химик прежде всего может теоретически разложить молоко на две фракции: на относительно нестабильную фракцию, заключающую коллоидную и близкую к ней по дисперсности часть, и другую относительно стабильную фракцию, содержащую молекулярно-и ионно дисперсные части. Коллоидо-химик предположит, что именно в первой фракции возможны многочисленные изменения, обуславливающие нестойкость молока; с другой стороны, с самого начала он может указать на большую устойчивость свойств молекулярно-дисперсной фракции.

Опыт, несомненно, подтверждает это заключение. Например, содержание в молоке электролита, измеренное понижением температуры замерзания, отличается удивительным постоянством, а с другой стороны известно, что качество и количество жиров и белков далеко непостоянно даже в молоке одного и того же животного. О качественных изменениях жира и белков мы еще поговорим. Количественная сторона этого дисперсоидхимического разложения молока на две фракции находит выражение в важном правиле *Корнальба и Визнера* <sup>201)</sup>, по которому массы отдельных составных частей молока варьируют тем меньше, чем выше дисперсность веществ, содержащихся в молоке. Итак, наибольшего разнообразия явлений мы в праве ожидать в грубо-дисперсной и коллоидной части молока. Замечательно, что существует целая глава науки молоковедения, которая, напротив, главным образом интересуется стабильной частью молока. В этой главе разбирается вопрос о лучших методах открытия молока, фальсифицированного *добавлением воды*. Далеко не так просто обнаружить эту фальсификацию, как это может показаться на первый взгляд. Определение содержания жира еще не обеспечивает точных результатов, вслед-

ствие упомянутого непостоянства этого фактора. В последние годы всеобщее признание и распространение получил *хлоркальциевый метод*. На чем основан этот метод и почему он дает надежные результаты? Метод заключается в практическом разложении молока на две фракции, которое мы только что произвели теоретически, исходя из основных коллоидно-химических положений. Жир и белки—изменяющаяся часть молока—отделяются и выбрасываются, а часть постоянная—серум—служит для измерения. И только в том случае можно говорить о фальсификации, если эта последняя стабильная часть окажется измененной.

Исследуем теперь немного подробнее нестабильную фракцию молока с коллоиднохимической точки зрения. Как вы видели во второй лекции, в коллоидной химии особенно важную роль играет точное измерение степени дисперсности вещества. Сказываются ли также и в молоке эти деликатные колебания в степени разделенности?

Прежде всего следует припомнить, что капельки жира неодинаково тонко разделены в молоке различных организмов. Тончайшее разделение жира мы находим в женском молоке. Насколько важна мельчайшая разделенность для усвоения молока организмом, известно не только практически, но это вполне соответствует также очень важному в коллоидной химии закону *Венцеля* о зависимости скорости химической реакции от величины реакционной поверхности. В коровьем молоке искусственно можно получить более тонкое разделение капелек жира путем так называемой гомогенизации и тем значительно изменить его свойства. Такое высокодисперсированное молоко совершенно не отстаивается и не выделяет жира при центрофугировании, вследствие чрезвычайно возросшего внутреннего трения.

В коллоидной части молока, особенно в казеине, также непостоянен размер частичек, непостоянна и способность набухания. Женское молоко дает под микроскопом опять таки самые мельчайшие, молоко овечьё—самые грубые частички казеина. С нагреванием частички увеличиваются; кислоты, основания, а также и поваренная соль вносят разнообразные изменения в величину набухания соответственно правилам коллоидной химии. Эти влияния могут быть изучены ультрамикроскопическим и вискозиметрическим путем.

Адсорбционные явления также играют в молоке некоторую роль, наряду с дисперсностью и набуханием. Мы определили адсорбционный процесс, как скопление вещества на ограничивающих поверхностях. Такое скопление очень часто ведет к образованию пленки. Нам хорошо знакомо возникновение пленки при кипячении молока. Вероятно, подобными же причинами обуславливается легкое «убегание» молока. Но адсорбционные явления имеют место не только на внешних, но и на внутренних ограничивающих поверхностях, т.-е. на границах соприкосновения капелек жира с остальным молоком. Образование этой так называемой «адсорбционной оболочки» вокруг капелек жира вполне естественно для коллоидо-химика, знающего из других исследований, что при взбалтывании, например, минерального масла с белковыми растворами из них полностью адсорбируется белок. Так долго обсуждавшийся вопрос о твердой или жидкой природе этой адсорбционной оболочки очень просто решается для коллоидо-химика, который отнесет ее к классу студней, обладающих свойствами и твердого и жидкого тела. Большое значение принадлежит адсорбционной оболочке в процессе изготовления масла. Она делает невозможным полное и быстрое извлечение молочного жира взбалтыванием с эфиром, что вполне соответствует известным в коллоидной химии неудачным попыткам амальгамировать ртутью коллоидное золото.

Кроме адсорбции, однородность может нарушаться седиментацией или отстаиванием. Удельно более тяжелое вещество, например, ртуть будет седиментировать, удельно легкий жир будет отстаиваться, всплывая вверх. Скорость отстаивания точно также зависит от коллоидно-химических факторов: от степени дисперсности, набухания казеина, вязкости среды и т.д.

Наконец, надо сказать несколько слов о третьей группе коллоидных явлений, связанных с процессами коагуляции, происходящими в молоке. Образование масла заключается в объединении капелек жира в более грубые образования, в хлопья, комки. С другой стороны процесс объединения коллоидных частичек казеина в более грубые комплексы известен как процесс скисания молока.

Оба коагуляционные процесса, образование масла, скисание молока и многочисленные процессы, связанные с производством сыра, сопровождаются множеством коллоидно-химиче-

ских явлений. Приведем только некоторые из них. Прежде, чем капельки смогут объединиться в процессе коагуляции, должна быть разрушена или сильно изменена адсорбционная оболочка со студнеобразными свойствами; как известно, это достигается умеренным квашением сливок. Адсорбционная оболочка приобретает тогда иные свойства, не мешающие слипаться капелькам жира. Меняется или степень дисперсности, или степень набухания «мицелл» оболочки. *Кирхнер* в своем «Учебнике молочного хозяйства» выдвигает первое предположение, *Флейшманн* допускает возможность второго процесса. Для коллоидохимика всего вероятнее комбинация обоих процессов, так как оба они почти всегда протекают одновременно при изменениях состояния коллоидов этого типа. Зависимость скорости образования масла и его качества от степени кислотности сливок, от температуры, концентрации и величины капелек жира—все это проблемы, которым найдутся аналогичные вопросы в чистой коллоидной химии.

При коагуляции казеина, т.-е. при скисании молока, особенно важно коллоиднофизическое состояние коагулята. Свертывание молока от самозакисания и свертывание его сычужным ферментом дают казеиновый жел с совершенно различными механическими свойствами. Для сыра требуется казеиновый жел определенной средней крепости, достаточно пластичный, чтобы можно было получить равномерно распределенные пузырьки газа, так назыв. «глазки». Изучение этих механических свойств желя в зависимости от различных факторов относится к чрезвычайно интересной области физики желов.

Из множества относящихся сюда коллоидных явлений я укажу еще только на одно, наиболее для нас интересное. Как известно, уже при простом закисании молока и особенно при сычужном свертывании его вся система застывает в однородный студень. Но этим процесс не заканчивается, казеиновый жел скоро сжимается, выделяя зеленовато-желтую сыворотку, молоко «отсекается». Этот процесс самопроизвольного сжатия с одновременным выделением жидкости, очевидно, представляет собой нечто иное, как поясненное ранее явление *синерезиса*, для которого мы здесь нашли яркий практический пример.

В технологии хлеба коллоидохимик найдет не меньше случаев приложения своей науки, чем в молочном деле. Мы начнем

с коллоидно-химического определения главных материалов и главных процессов.

С коллоидно-химической точки зрения мука оказывается грубой дисперсией трех высушенных гидрожелов: жела растительного белка, жела углевода (крахмал) и жела целлюлозы. Этот грубо-дисперсный порошок содержит еще молекулярно-дисперсные части: соли, сахар, кислоты и воду. Тесто опять-таки является полидисперсоидом коллоидно-химически сходной структуры с молоком. В тесте молекулярно-дисперсны, кроме декстрина, сахара и алкоголя,—соли, кислоты и газы; коллоидны растворенные растительные альбумины между тем, как набухшие крахмальные зерна, пузырьки газа, клетки дрожжей, масляно-кислые бактерии образуют грубо-дисперсную часть.

Хлебное тесто весьма интересным образом совмещает одновременно свойства жидкого и твердого тела. Как жидкость, оно принимает форму любого сосуда, хотя и не очень быстро. Образование пузырьков газа в процессе брожения указывает, что оно, подобно жидкости, обладает поверхностным натяжением. С другой стороны, тесто режется, как твердое тело; при быстром растягивании оно разрывается на куски с неравномерно оборванными краями и т. д. Как мы видели раньше, такая чрезвычайно интересная комбинация жидких и твердых свойств особенно характерна для большого класса студней сольватованных эмульсоидов высшей концентрации.

Что происходит при печении теста? Химическим составом печеный хлеб очень мало отличается от теста. Но зато в процессе печения возникают радикальные коллоидно-химические изменения. Грубо дисперсные зерна крахмала во время печения становятся более дисперсными и одновременно сильнее гидратируются, происходит оклейстерование крахмала. Напротив, коллоидный альбумин коагулирует, т. е. переходит в менее дисперсное и более бедное водой состояние. Особенно важно отношение газов и образующихся при нагревании водяных паров. Большая часть их выделяется при печении. Но тесто задерживает их еще в дисперсном состоянии, подобно тому, как твердый продукт реакции в присутствии защитного коллоида фиксируется в тончайшем разделении. Благодаря этим маленьким пузырькам газа, связанная масса оклейстерованного крахмала и свернувшегося белка получает своеоб-



разную пористую структуру, столь характерную для выпеченного хлеба. Если они выделяются слишком энергично, в грубо-дисперсной форме, они скопляются в массе хлеба, образуя пустоты и скважины, два наиболее известных недостатка плохо выпеченного хлеба. Таким образом, готовый хлеб оказывается желом губчатого или пенистого строения, по своим дисперсоидно-химическим свойствам подобным пемзе или взбитым сливкам, а по своим механическим свойствам хлебный жел занимает среднее место между названными системами.

Коллоидно-химические свойства муки, от которых зависит получение доброкачественного хлеба, называют пекарной способностью муки. Это понятие очень важно для практики, но до сих пор мы не можем указать никакого лабораторного метода для количественного определения этой способности. О технической пригодности муки до сих пор еще должны судить по пробному печению, выпекая образцовый хлеб. В древности, когда еще не существовало никакого анализа, так поступали при получении металлов. Чтобы узнать, содержит ли порода металл, ее подвергали пробной плавке. Не окажет ли коллоидная химия и здесь некоторую помощь, так как может считаться доказанным <sup>202)</sup>, что пекарная способность зависит не от различного химического состава муки, но от физико-химического состояния ее частей.

И действительно, новейшие исследования дают указание на такой лабораторный метод определения названной способности <sup>203)</sup>. В других коллоидных производствах, например, в производствах каучука и искусственного шелка вязкость разбавленного жела оказывается прекрасным индикатором физико-химических свойств жела концентрированного, т.е. окончательного технического продукта. Точно также, исследуя вязкость разжиженного теста, нашли, что на нее особенно сильно влияют те же самые факторы, от которых зависит пекарная способность муки. Из нашей тонко измолотой военной муки, хлеб получается, как известно, хуже и плотнее, чем из муки мирного времени, более грубого размола; точно так же вязкость разжиженного теста колеблется в зависимости от степени измельчения муки. Пшеничная и ржаная мука дают при выпечке неодинаковый эффект. Вискозиметр так же обнаруживает значительное различие между ржаным и пшеничным тестом. Известно, что определенная средняя степень кислотности благо-

приятно влияет на процесс печения так же, как и на процесс образования масла. Эту наиболее подходящую степень кислотности также можно найти вискозиметрическим путем. Произведенные до сих пор исследования показали, что как раз среди сортов муки с плохой пекарной способностью особенно часто встречается незначительная вязкость. Этот метод настолько чувствителен, что им можно установить влияние жесткой и мягкой воды на пекарную способность муки. Все приведенные исследования уже достаточно убедительно доказывают, что коллоидная химия, действительно, может решать практически очень важные вопросы.

Совсем кратко коснусь я старой, всем известной проблемы черствения хлеба, до сих пор не находившей удовлетворительного решения. Явление это наблюдалось каждым; на белом хлебе особенно ясно видны механические признаки этого процесса, т. к. черствея хлебный жел начинает сильно крошиться. Менее известно, что черствение не зависит от высыхания. Хлеб черствеет в железной капсуле, в запаянной трубке, т.-е. даже в пространстве, насыщенном водяными парами. Аналитическое исследование свежего и черствого хлеба не обнаружило между ними никакой разницы. Но коллоидо-химик найдет значительное различие, напр., в способности к набуханию свежего и черствого хлеба. Он заметит, что процесс этот частично обратим (особенно для жела крахмала), как известно, кратковременное подогревание вновь возвращает хлебу первоначальную свежесть; он найдет затем, что черствение протекает при  $0^{\circ}\text{C}$  быстрее, чем при других более высоких и более низких температурах, и т. д. В общем коллоидо-химик скажет, что в основе этого явления лежит процесс, с которым мы познакомились уже, изучая свертывание молока. То же самое явление синерезиса, сжатия жела с вытеснением жидкости, очень отчетливо наблюдается у обыкновенного крахмального клейстера. К чему же ведет такой синерезис губчатообразного крахмального жела, содержащегося в хлебе? Легко видеть, что эта губчатая масса, частью состоящая из тонких пластинок, частью из угловатых кусочков, приходит в напряженное состояние и разрывается от сокращения, сжатия, вызываемого синерезисом. Этим объясняется легкое образование крошек. Вытеснение жидкости также имеет место, хотя и не в очень большом размере. Как известно, в первой стадии черствения ощущается

влажность хлеба и не только на содержащей декстрин корке, но и во внутренних его частях а также и в крошках. Таким образом оказывается, что и здесь, коллоидо-химик смог принять деятельное участие в разрешении старой и интересной проблемы <sup>283a</sup>).

В немногих словах я коснусь еще мяса—третьего наиболее важного питательного вещества. Сможет ли и здесь сказать что-нибудь коллоидохимик? Мускулы мяса гистологически состоят из мускульных волокон и соединительной ткани, а биохимически—из миозина и коллагена. Миозин является типичным коллоидным белковым веществом. Коллаген не только дает клей (по-латыни «colla»), но и вся коллоидная химия получила от него свое название. Таким образом, имеется достаточно оснований предвидеть коллоидно-химические процессы при получении, приготовлении и сохранении мяса. Например: свежее убитое мясо, как известно, жестко и трудно переваривается. Только после «завешивания, созревания» оно приобретает желаемые свойства. Какими процессами сопровождается вызревание мяса? Непосредственно после убоя мясо переходит в своеобразное состояние окоченения, не меньше, чем через 24 часа, наступает противоположное изменение, окоченелость пропадает. Только с этого момента мясо пригодно для употребления и получает постепенно нежность, сочность, удобоваримость, какие мы так ценим в хорошем мясе.

Основное явление: окоченелость и ее исчезновение, несомненно, зависит от коллоидно-химических изменений мускульного коллоида, которые в общем могут быть характеризованы как процессы набухания, и тотчас же после смерти в мускулах образуются кислоты и, главным образом, молочная кислота. Как уже часто упоминалось, из всех других электролитов кислота особенно содействует поглощению воды клеем или соединительной тканью. Фибриллы мускулов набухают за счет воды, содержащейся в мускульной плазме, что вызывает их сокращение, окоченелость. Некоторые авторы, напр., *Фюрт* и *Ленк*, объясняют новый переход от окоченения к расслабленному состоянию дальнейшим действием кислоты и изменением другого мускульного коллоида миозина. С увеличением концентрации кислоты он свертывается и это вызывает омертвление, расслабление мускулатуры. Быть может, здесь мы имеем случай самопроизвольного изменения состояния, си-

перезис, встречавшийся нам много раз. Тут не место более подробному изложению этих различных теорий<sup>36)</sup>. Важно ведь только показать, что перед нами многие коллоидно-химические возможности для решения таких важных практических вопросов.

Способность к набуханию, например, в разбавленных растворах поваренной соли может служить очень важным вспомогательным средством при исследовании мяса. Измеряя степень набухания, можно различить мясо различных животных, можно сразу узнать свежее и давно заготовленное мясо, можно определить, было ли мясо заморожено или высушено. При этом набухание растет параллельно с удобоваримостью. Так, особенно легко перевариваемое телячье мясо обладает особенно большой набухаемостью. Этот метод дает также указания для суждения о различных методах консервирования и заготовок. По опытам Юнга сухосоленое мясо набухает больше, чем мясо, сохранявшееся в рассоле. Из различных сортов мяса особенно выделяется свинина. Она чрезвычайно мало меняет свою способность набухания после варки или высушивания. Обработка кислым молоком и слабым уксусом для приготовления излюбленного тушеного мяса также имеет в виду коллоидный процесс. Мясо набухает в этих растворах и притом соединительная ткань сильнее, чем мускульная плазма. Достигается двойной эффект: прежде всего мясо обогащается водой, т. е. приобретает сочность; затем многочисленные пленки соединительной ткани, сильно разбухая, образуют рыхлую оболочку вокруг каждого волокна; мясо делается «дряблым» и переваривается легче.—Теория варки и жарения мяса также имеет свои коллоидно-химические основания.

Разумеется, коллоидная химия применима не только к молоку, хлебу и мясу. Например, *желатина*, применяемая для изготовления *пломбира*, являясь защитным коллоидом, удерживает лед в довольно высокой степени дисперсности, и продукт получает желаемую консистенцию. Изготовление *майонеза*, разных *соусов* также связано с коллоидно-химическими процессами. Явление адсорбции мы наблюдаем, когда слишком соленый мясной бульон исправляется добавлением несоленого риса, или когда хозяйка пытается вернуть вкус пересоленому супу, коагулируя в нем яйцо. Поваренное искусство оказывается, таким образом, искусством коллоидным. *Кофе* и *чай*<sup>36)</sup> также являются коллоидными растворами, и первый из

них с успехом может применяться для демонстрации диффузии, диализа, электрофореза, ультрамикроскопии, коагуляции, адсорбции и т. д. Как коллоидные растворы, во многих отношениях интересны также вино и пиво<sup>206</sup>). Коллоид пива, напр., заряжен положительно, содержанием коллоида объясняется пенистость и вкус пива. В новейшее время как раз в Америке особый интерес возбудила специальная, чисто коллоидно-химическая проблема о пиве. Так как американцы имеют обыкновение употреблять этот напиток при температуре около 0°, то пиво очень часто оказывается мутным, потому что белковые вещества выпадают в осадок при этой температуре. Добавлением гидратующих веществ, напр., молочной кислоты или небольших количеств протеолитического фермента, удастся так сильно гидратовать частички белков, что они не образуют осадка при указанной температуре.

*В производстве сахара* коллоидно-химическая проблема возникает при отделении сахара от сопровождающих его коллоидных веществ, при диализе, диффузии и т. д. Решение этой задачи, как мне рассказывали, может дать особенно здесь, в Америке, целое состояние. Сахарная патока с поразительно большим содержанием сахара продается на корм скоту, быть может, только потому, что до сих пор не могут освободить этот сахар от коллоидных примесей. Предполагают адсорбционное соединение между пектиновыми веществами, и коллоидно-химическая проблема заключается в разрушении этого соединения<sup>207</sup>). Коллоидно-химические методы употребляются также для *открытия фальсификации* пищевых веществ. Я упоминал уже о серебряной пробе *Лей* на искусственный и естественный мед. Доказательство примеси агарагара к мармеладу и фруктовому желе основано на ясном изменении структуры и формы колец *Лизеганга* от такой добавки к студням<sup>208</sup>). В производстве маргарина значительный коллоидно-химический интерес возбуждают способы эмульгирования и стабилизации полученных эмульсий.—Я, быть может,—утомил вас бесконечным перечислением фактов, связывающих коллоидную химию и химию питательных веществ. Но разве я виноват в таком тесном и очевидном родстве обеих дисциплин, что коллоидохимик в каждой умелой стряпнухе должен приветствовать своего коллегу по специальности.

Какие же *успехи* ожидают нас при сознательном и методи-

ческом приложении коллоидной химии к химии питательных веществ? Высказываются сомнения в плодотворности такого приложения. Говорят, что мы и без изучения коллоидной химии можем печь хлеб, готовить сыр и масло. Даст ли практические результаты приложение коллоидной химии? В состоянии ли она улучшить наше питание? Второе возражение носит другой характер. Коллоидно-химическая обработка вопроса в силу необходимости, начинается с переименования, с нового определения давно знакомых явлений новыми терминами коллоидной химии. Это создает у некоторых товарищей впечатление, что здесь мы имеем дело с ходячей истиной в новом философском наряде. Действительно ли коллоидная химия только повторяет старое на новом языке, или она в состоянии создать новые научные ценности?

Что касается первого возражения, то мы готовы признать, что коллоидная химия, действительно, не в силах делать икру из брюквы; не является она также какой-то панацеей, исцеляющей все затруднения в химии питательных веществ. Однако можно указать и на практические результаты приложения коллоидной химии. Так, например, в некоторых городах Голландии, несмотря на запрещение ночной выпечки хлеба, продаются утром свежие булки, благодаря тому, что Катц (J. K. Katz), детально изучавший коллоидную химию черствения хлеба, нашел способ сохранять их свежими до следующего дня. Но, независимо от таких непосредственно практических результатов, коллоидохимик вполне бы удовлетворился более глубоким изучением процессов уже известных в химии питательных веществ. Изучение настоящего укажет путь в будущем, когда возникнут новые затруднения, новые проблемы, когда потребуются изменить, улучшить современные способы получения, приготовления и сохранения питательных веществ.

Относительно второго пункта я мог бы заметить следующее: в каждой новой науке совершенно произвольно возникает новая терминология. Но это вовсе не простое собрание новых названий. Если, например, муку определяют, как смесь трех гидрожелов, из которых два (белок и крахмал) лиофильной природы, то это определение не только новое название. Этим обозначением указывают, что мука, т.-е. ее составные части обладают способностью набухания, что это свойство в крахмале и

белке выражено определеннее, чем в слабо лиофильном желе пеллюлозы и т. д. Вообще говоря, указывается, что для составных частей муки справедливы правила и законности, установленные коллоидной химией для всех веществ, обладающих этими особыми свойствами. Кто даст такое коллоидно-химическое наименование или определение тот этим самым ручается, что все общие правила и закономерности справедливы и для вновь определенных случаев. Он высказывает уже нечто новое или, по крайней мере, делает возможными новую постановку проблемы и приложение новых экспериментальных методов для пересмотра давно известных явлений. Таким образом это очень серьезная работа, а не игра в новую терминологию<sup>309</sup>). Однако я не стану отрицать, что иногда эта работа по коллоидно-химическому определению производилась очень поверхностно и с весьма малым сознанием ответственности. Но если отвлечься от таких промахов, почти неизбежных при быстром росте науки, то не может быть никакого сомнения, что коллоидная химия и теоретически, и практически незаменима для химии питательных веществ, как вспомогательная наука. Несомненно, что коллоидная химия еще только начала проникать в область питательных веществ; впереди очень много работы, и это прекрасно; *laboremus*.

Я спешу кончить. Исходным пунктом для всякой промышленной деятельности является вопрос о сырье и энергии. По тяжелому опыту мы знаем теперь лучше, чем раньше, что *топливо* не только вспомогательный материал; оно является основным условием всякого промышленного предприятия, не располагающего водяной силой. Также и в этой области кое-что может сказать коллоидная химия. Рассмотрим сперва твердое топливо. Возьмем фундаментальный вопрос о содержании влаги, гигроскопичности и т. д. Почему, например, свежее выгруженный кокс содержит воды больше (максимум), чем кокс полежавший. Мне кажется, что здесь мы опять имеем дело с синерезисом, с переходом высоко-дисперсной твердой системы в состояние более грубого разделения. Возможно, что кокс и каменный уголь являются как указывал Винтер<sup>310</sup>), высоко-дисперсными, близкими к желям системам, особенно если принять во внимание историю их происхождения и их родство с бурым углем, лигнитом, торфом, древесной и т. д. Почему экономически недопустимо удалять воду из торфа только

механическим путем и тем добиться, например, рентабельной газофикации? Все дело в том, что главная масса воды, как вы знаете из прошлой лекции, удерживается *набухшим* желом, и для ее отделения нужно давление многих атмосфер. Проблема рационального обезвоживания торфа—одна из величайших и богатейших по результатам проблем, но как бы не решалась она в настоящем и будущем, всякий способ должен иметь в виду отделение этой *коллоидно связанной* воды от торфяного жела. Безразлично, достигается ли это добавлением коагулирующих реактивов, или нагреванием в автоклаве до 180° (*способ Экеберга*), или, наконец, долгой лежкой, так как торф прекрасно воспроизводит явление синерезиса, отдавая свою дисперсионную среду при старении и высыхает за лето на воле, хотя и смачивается при этом дождями. Но, конечно, время стоит особенно дорого. Быть может, мимоходом следует упомянуть, что сено также обнаруживает явление синерезиса; снаружи совершенно сухое—оно *потеет* при лежании<sup>211</sup>).

Как известно, топливо никогда не должно сжигаться непосредственно, т. к. при этом теряются содержащиеся в нем «*побочные продукты*». При коксовании, газофикации и, особенно, при получении дегтя мы встречаемся с бесчисленными дисперсными системами в виде суспензий, эмульсий, туманов и т. д. Их регулирование, разрушение или устранение принадлежит к важным и трудным задачам этих производств. Мы можем закончить *жидким топливом*. Добыча и переработка нефти связаны с целым рядом коллоидных проблем. Как показал Хольде<sup>212</sup>), в сырой нефти и в некоторых ее погонах содержится, напр., асфальт в типично коллоидном разделении. Основные операции обезвоживания сырой нефти заключаются ни в чем ином, как в коагуляции эмульсии из воды и нефти. Осветление и очищение масла при помощи твердых адсорбирующих веществ, напр., флоридской земли или электро-фореза—точно так же явление коллоидное. При сжигании жидкого топлива в двигателях обычно раздробляют его в газовой среде при помощи остроумных аппаратов—распылителей. Наконец,—здесь я буду краток,—в странах, говорящих по английски, было очень много толков о «*коллоидном угле*». Так называют высоко-дисперсную суспензию угольной пыли в горючих маслах. Эта суспензия не должна заметно седиментировать, сохраняя коллоидную степень



дисперсности. Таким образом открывается возможность использования *угольной пыли* для двигателей Дизеля и пр. Конечно, вопрос еще настолько пов, что пока ничего нельзя сказать о практическом его значении.

Фабрика поглощает сырье и топливо, выпуская готовые фабрикаты и продукты отброса—*сточные воды, шлам и грязь, пыль, дым*; с пылью и дымом, конечно, следует бороться дисперсно-химическими способами, ибо сами они являются дисперсными системами. Еще около 100 лет тому назад учитель математики Лейпцигской Томасовской школы *Гольфельд* (Hohlfeld) указывал <sup>213</sup>), что, может быть, с дымом следует бороться применением электрофореза, открытого *Рейсом* (Reuss) в 1809 г. Американцу *Коттреллю* (E. Cottrell) принадлежит дальнейшее развитие этой мысли. Были выработаны не только вполне пригодные способы борьбы с этим злом, но явилась возможность использовать *пыль из цементных печей* для получения калия, в котором некоторые штаты испытывали нужду во время войны. Когда в заключение вы услышите, что большая часть загрязнений в *сточных водах*, (в городских водах напр. до 50—60% твердого остатка) находится в коллоидном состоянии и для своего удаления требует коллоидно-химических методов, вам останется сделать один вывод: все кончается коллоидной химией.

Здесь оканчивается и наш очерк технических приложений коллоидной химии, а вместе с тем завершается и весь цикл бесед об этой новой науке и ее применениях. Я надеюсь, что вы усвоили себе по крайней мере, следующие особенности чистой и прикладной коллоидной химии, которые я старался выделить возможно отчетливее: новизну точек зрения, богатство содержания и неисчерпаемое множество приложений. Я думаю, что эти три особенности дают нам право говорить о коллоидной химии, как о самостоятельной науке, систематическая разработка и преподавание которой обещает значительные технические и научные успехи.

Но может быть, подводя итог своим впечатлениям, вы подумаете следующее. Коллоидная химия—наука чрезвычайно богатая разнообразием явлений, идей и их приложений (я льщу себя надеждой, что впечатления ваши будут именно таковы), но почему же до сих пор не существовало коллоидной химии? Почему эта наука, затрагивающая часто явления самые обы-

кновенные и повседневные стала разрабатываться систематически так недавно? Почему коллоиды так поздно привлекли к себе внимание ученых?

Я думаю, что ответ может быть такой: До недавнего времени физика и химия занимались с одной стороны свойствами материальных тел, кристаллами, большими массами жидкостей, с другой же стороны они имели дело с самыми малыми элементами материи—молекулами и атомами. Мы довольно много знаем о свойствах крупных объектов и во всяком случае много говорим об особенностях атомов и молекул. Согласно историческому развитию нашего естествознания, мы привыкли свойства всех тел рассматривать или с точки зрения нашего познания о материи в массе, или же с точки зрения наших молекулярных и атомистических теорий. До недавнего времени мы не видали, что между материей в массе и материей в молекулах существует еще целый мир замечательных явлений, не наблюдающихся в сплошных массах и молекулах. Мы не знали, что существует такое промежуточное царство с чрезвычайно многочисленными представителями, и мы не знали, наконец, что степень дисперсности оказывает значительное влияние на свойства, что многие из свойств, как раз в области коллоидной дисперсности, достигают своего максимума или минимума. Только теперь мы знаем, что каждое тело приобретает особые свойства и показывает своеобразные явления, когда частички его больше размеров молекул, но все же еще так малы, что их нельзя различить в микроскоп. Только теперь для нас стало ясным особое значение *коллоидных* размеров.

### **Мир обойденных величин**

так могли бы мы назвать это промежуточное царство коллоидов.

Если что либо в моем изложении покажется Вам неполным или неясным, прошу не винить в этих недостатках коллоидную химию, а приписать их лично мне. Наука может быть совершенной,—ее служители—никогда.

## ПРИМЕЧАНИЯ.

### I.

<sup>1)</sup> Автор имел в своем распоряжении целый ряд твердых коллоидных препаратов в „растворимой“ форме, полученных при помощи защитных коллоидов. Простым растворением нескольких крупинок удастся получить великолепные и стойкие растворы для демонстрации. Такие препараты металлов, металлоидов, хромовокислой ртути, перекиси марганца и т. д. изготавливаются, например, фирмой *фон-Гейден*. Можно найти в продаже: коллоидную гидроокись железа (*Ferrum oxydatum dialysatum*), коллоидный углерод в водной дисперсионной среде и в минеральном масле (тушь, „аквадаг“ и „ойльдаг“ по *Эйксону* (*Acheson*), а также соответствующие немецкие препараты графита), затем многие коллоидные краски, как конго красное, бензопурпурин, ночная голубая, щелочная голубая и т. д. Очень легко приготовить все коллоидные сульфиды металлов, работая с разбавленными растворами в присутствии следов желатины. Точно так же нетрудно получить коллоидную берлинскую лазурь, иодистое серебро ( $KJ + AgNO_3$ ) и кремневую кислоту (силикат натрия +  $HCl$ ). Простым растворением, иногда при подогревании, можно получить так называемые гидратованные эмульсоиды типа желатины: агар-агар, крахмал, гумми-арабик, серум альбумина, казеин (растворение в разбавленной щелочи), каучук и т. д.

Также легко получить или достать коллоиды, вискозу и т. д. О простом способе получения красного и голубого коллоидного золота — см. дальше в тексте. Подробности о демонстрационном материале см. в *Kl. Praktikum der Kolloidchemie, Abschn. XI*.

<sup>2)</sup> „Молочная“ коллоидная поваренная соль была получена по способу *C. Paal*'я (см., напр., *The Svedberg, „Herstellung kolloider Lösungen“*, Dresden, 1909, стр. 346). Много проще и

быстрее метод *L. Karczag'a* (*Biochem. Zeitschr.* 56, 117, 1913), дающий особенно хороший студенистый коллоид поваренной соли. По опытам автора проще всего брать хлористый тионил и салицилат натрия, которые дают поваренную соль и сложный летучий тионилловый эфир. В пробирку с несколькими кубиками хлористого тионила вносят твердый, хорошо высушенный салицилат натрия и растворяют при осторожном подогревании. При 3—5 грам. соли и около 5 куб. см. жидкости через час—два получается великолепный стеклянноподобный и твердый студень, в котором можно наблюдать так называемый цвет *Христиансена*. Студень, напр., кажется зеленым в отраженном и красным в проходящем свете. В закрытой трубке эти студни почти не изменяются несколько недель, но при разбавлении бензолом, лигроином и т. д. коллоид очень скоро разрушается, выделяя кристаллический  $\text{NaCl}$ .

\*) Ср. *Wo. Ostwald*. *Grundriss d. Kolloidchemie*, 5 Aufl. 1918, стр. 133; подробные указания литературы—там же.

\*\*) *H. Sandqvist*, *Koll.-Zeitschr.* 19, 113, 1916.

\*) По *Мальфутано* для получения коллоидной гильзы чистую пробирку погружают в коллодий, вращением (как при работе на паяльной горелке) разравнивают толщину слоя жидкости и стаскивают высохшую пленку; точно также, обливая коллодием *Эрленмейеровскую* колбочку, можно получить диализаторы и т. д. Каждый, проделывавший эти опыты, знает, что это довольно деликатная операция с целым рядом особых технических приемов. Пергаментные гильзы Шлейхера и Шюлля, хотя вполне применимы для коллоидно-химических целей (они иногда дают кислую реакцию, а потому их следует прокипятить перед употреблением), но довольно дороги. Много проще и дешевле упомянутое в тексте пропитывание фильтровальных гильз коллодием, так как они могут быть приготовлены любой величины и относительно дешево, обладая достаточной прочностью. Между прочим, они пригодны и для *осмометра*. Дальнейшее улучшение, облегчающее диализ, заключается в применении способа, описанного автором для изготовления так называемых „самодействующих ультрафильтров“ (см. *Koll.-Zeitschr.* 22, 72, 143, 1918; затем прим. 22).

\*) Фактически новейшее понятие о квантах энергии разных видов и сочетаний в значительной степени соответствует представлению дисперсной системы с тем единственным различием,

что „кванты“ понимаются, как максимально-дисперсные единицы.

6) Расширение коллоидной химии до химии дисперсионной иногда объясняют только соображениями номенклатурного характера. Автор ввел „вполне целесообразные обозначения“ дисперсной системы, дисперсионной среды, степени дисперсности и т. д. Но, быть-может, эта книга, напр., ее первая и вторая главы убедят читателя, что важна не номенклатура, а внутреннее содержание новейшего развития коллоидной химии вследствие установления общего учения о дисперсидах.

7) Разумеется, докладчик не будет каждый раз вновь писать или показывать эту и последующие схемы, но постепенное развитие этой самой общей систематики приводит к тем же самым диаграммам на доске.

8) См. *J. Amann*, *Koll.-Zeitschr.*, 8, 197 (1911).

9) Различие между «конденсационным» и «дисперсионным» методами получения коллоидных растворов установил *The Svedberg*.

10) Описанный метод получения красного устойчивого золотого сола замечателен тем, что удастся всегда, если работают с нейтрализованным хлорным золотом и при достаточно большом разведении. Если при подогревании, особенно при кипячении, тотчас же не появляется красная окраска, то нужно добавлять или раствора таннина, или хлорного золота, что не влияет на окончательную красную окраску. Надо еще указать, что горячий раствор не следует тотчас же разбавлять холодной водой, так как при этом часто вишнево-красный цвет переходит в фиолетовый. По охлаждении разбавление весьма мало влияет на цвет. Этот надежный метод получения красного золотого сола (автор чрезвычайно часто и с успехом применял этот метод с самыми различными препаратами, иногда даже в водопроводной воде), кажется, еще не описан в литературе. Успех его основывается на том, что таннин является не только восстановителем, но и действует, как защитный коллоид.

11) Этот метод тоже всегда удастся; маленький кристаллик, растворенный в 20 куб. см. воды, дает раствор, обладающий сильными восстановительными свойствами. О других методах получения см. *Wo. Ostwald*, *Kl. praktikum d. Kolloidchemie*, 1920, стр. 2 и след.

<sup>11)</sup> Для демонстрации особенно пригоден большой цилиндр или стакан для биологических препаратов с параллельными стенками, который освещается сзади лампой накаливания, просвечивающей через белое стекло или бумагу.

<sup>12)</sup> Так как насыщенный раствор железистосинеродистого калия содержит гораздо меньше соли, чем соответствующий раствор хлорного железа, следует к 10 куб. см. раствора цианида по каплям добавлять около 2 куб. см. раствора хлорида. Приливают хлорное железо к цианиду, но не наоборот.

<sup>13)</sup> Смолтр. П. П. Веймарн, К.-З, 2 [1907, 1908], затем „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, Dresden und Leipzig. 1914. Издание Th. Steinkorpp'a. Не все осадки были воспроизведены на лекции; разумеется, доклад сопровождался всевозможными диапозитивами.

<sup>14)</sup> Описанное выше приспособление было предоставлено в распоряжение докладчика из лаборатории проф. Dr. J. Stieg-litz'a (Университет в Чикаго).

<sup>15)</sup> Синтез коллоида действием лучистой энергии: Wo. Ostwald, Grundr. 1 Aufl. 1909, 302. The Svedberg, К.-З. 6, 129, 238 [1910]; быстрым охлаждением расплавленной ванадиевой кислоты; E. Müller, К.-З. 8, 302 [1911]; о получении коллоидов растиранием, ср., напр., Wo. Ostwald, Grundr. 1 Aufl., стр. 292 [1903]; C. Benedicks Koll.-Beih. 4, 260 [1913] (получение коллоидного золота растиранием уже в 17 веке); главн. же образом G. Wegelin К.-З. 14, 65 [1914].

## II.

<sup>17)</sup> Смолтр. монографию: S. Odén (Der Kolloide Schwefel, Upsala 1913).

<sup>18)</sup> О некоторых наблюдениях над высоко-дисперсными пенами смолтр., напр., Wo. Ostwald, К.-З, 1, 333 [1907].

<sup>19)</sup> Обычно автор демонстрировал броуново движение одновременно с демонстрацией ультрамикроскопа в конце лекции.

<sup>20)</sup> До сих пор в литературе почти не обращалось внимания на двойное и взаимно-противоположное действие нейтральных солей, алкоголя и т. д. на гидратованные коллоиды. Прежде всего такие прибавки вследствие дегидратации повышают степень дисперсности, и только потом она пони-

жается аггломерацией частиц. По неопубликованным исследованиям автора эти два процесса совершенно отчетливо разделяются во времени и объясняют многие явления. Теперь понятно, почему раствор белка диффундирует в разбавленный раствор соли легче, чем в дистиллированную воду (литература см. Wo. Ostwald, Grundr., 5. Aufl., стр. 275); понятно, почему коллоидные краски, в роде конго красного, сперва желтеют при добавлении соли и только перед осаждением принимают красную и фиолетовую окраску. Выясняется также, почему необходимо присутствие значительных количеств нейтральных солей для кристаллизации белковых веществ: соли уменьшают степень дисперсности гидратованных коллоидов. Вероятно, кристаллизующие или векториальные силы частичек находят лучшие условия для своего проявления, когда им не мешает связанный растворитель.

<sup>21)</sup> Смотр. *The Svedberg* (Zeitschr. f. physikal. Chem., 67, 105 [1909]).

<sup>22)</sup> О простом ультраfiltре смотр. Wo. Ostwald, K.-Z., 22, 72, 143 [1918], затем Kl. praktikum, стр. 24—Способ приготовления удобного для демонстрации самодействующего ультраfiltра, т.-е. работающего своим собственным гидростатическим давлением: обыкновенный гладкий фильтр плотно укладывается в чистую воронку, смачивается водой, и оставшаяся вода сливается через край; 20—30 куб. см. осторожно подогретого 4% раствора коллодия вливается в сырой еще фильтр, и вращением воронки на нем наносится первый коллоидный слой (так наз. «губчатый слой»). Избыток коллодия тщательно сливается. На дне фильтра не должно оставаться ни капли раствора: оставляют сохнуть на воздухе 5—10 минут, при чем затвердевший фильтр вынимают на время из воронки. Затем таким же количеством коллоидного раствора второй раз споласкивают фильтр (второй слой); опять обратить внимание на тщательное удаление избытка коллодия. После 5—10 минут сушки на воздухе фильтр погружается в дистиллированную воду; приблизительно через полчаса он готов к употреблению.

<sup>23)</sup> Серум крови по F. Bottazzi в свежем состоянии оптически пуст, смотр. Wintersteins Handbuch der vergleichenden Physiologie, 1, 145.

<sup>21)</sup> Раствор кремневой кислоты без заметного конуса *Тиндалля* наблюдал, напр., С. О. Weber, Chemistry of India Rubber, 3 изд., 1909, 74.

<sup>25)</sup> О возможности конуса *Тиндалля* в ультрафиолетовых и других лучах с еще более короткими волнами смотр. Wo. Ostwald (K.-Z., 13, 121 [1913]).

<sup>26)</sup> Подмеченная автором очень высокая чувствительность фотографического исследования явления *Тиндалля*, повидимому, дает возможность объяснить противоречие между утверждениями W. Kangro (Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 257 [1914]) и известными опытами *Спринга*. Различными путями последнему удалось получить воду и некоторые растворы солей, оптически пустые для человеческого глаза, что, впрочем, может подтвердить каждый ультрамикроскопист. Фотографические исследования первого исследователя только частично подтвердили результаты наблюдения *Спринга*.

<sup>27)</sup> Краткий обзор таких переходных свойств концентрированного раствора тростникового сахара смотр. Wo. Ostwald и K. Müндler, K.-Z. 24, 11, 1919.

<sup>28)</sup> Смотр. M. Le Blanc и P. Wolski, Ber. d. sächs. AK. d. Wiss. 72, 24, 1920; P. Wolski, Koll. Beih. 1920. Автор может подтвердить экспериментальные результаты этих исследований, так как он участвовал в их организации.

<sup>28a)</sup> M. von Smoluchowski, Bull. Acad. Cracowie 1916, стр. 218; смотр. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Vieveg'sche Samml. Heft. 48, 1920, стр. 61.

<sup>29)</sup> Полученные P. Wolski'м оптически вполне чистые концентрированные растворы тростникового сахара, лимонной кислоты и т. д. обнаруживают явления, совершенно несвойственные разбавленным растворам или воде. Они много говорят в пользу существования оптической неоднородности в этих системах. Если при ультрамикроскопическом наблюдении нарочно ввести в раствор пылинки, то вокруг них появляется удивительно большой голубовато белый рассеянный ореол, никогда не наблюдаемый в воде и т. д., и он настолько интенсивен, что освещает иногда значительную часть видимого поля. Можно представить себе, что здесь мы имеем дело с „вторичным эффектом *Тиндалля*“, когда источником света является свет, излучаемый пылинками.



<sup>29a)</sup> *Wo. Ostwald, K.-Z. 13, 121, 1913.* Между прочим, там говорится: „Теперь надлежит изучить диффракцию рентгеновых лучей не только в определенных структурах, каковыми являются пространственные решетки кристаллов (это проделано *M. Laue* и его сотрудниками), но следует тот же метод применить для исследования определенно не направленного, диффузного излучения в гомогенных жидкостях, молекулярных растворах и т. д. Можно предполагать, что применение рентгеновых лучей значительно расширит область явлений излучения и помутнения дисперсных систем, чем исследование последних даже в ультрафиолетовых лучах. Конус *Рентгена-Тиндалла*“ дал бы возможность оптически изучить более высокие степени дисперсности, недоступные наблюдению при помощи ультрафиолетового конуса *Тиндалла*, нормального конуса *Тиндалла*, ультрамикроскопа и микроскопа. Экспериментальное углубление этого вопроса было бы чрезвычайно интересно“. — Замечательно ценные работы *P. Debye*'я и *P. Scherrer*'а, развивших эти мысли в применении к бензолу, не зная об упомянутой работе, появились только в 1916 году в *Physik. Zeitschr.*

<sup>30)</sup> Подробности смотр. у *F. Rinne*'а, *Die Naturwissenschaften 1916*, тетр. 17 и 18, 1917, тетр. 4.

<sup>31)</sup> Даже в самое последнее время делают ошибку, заключая о мелекулярно дисперсных свойствах раствора на основании отрицательных результатов ультрамикроскопического исследования.

<sup>32)</sup> После этой лекции [автор всегда демонстрировал ультрамикроскопические изображения. Естественно, в зависимости от количества и разнообразия доступных препаратов, а также и от числа интересующихся, объем этой демонстрации был не одинаков. Более подробное изображение ультрамикроскопической картины читатели найдут в учебниках коллоидной химии.

<sup>33)</sup> Игра цветов в благородном опале, повидимому, только отчасти зависит от опалесценции, частью же основана на интерференционных цветах тонких пластинок.

<sup>34)</sup> Подробности о цветах *Христиансена* и родственных явлениях читатель найдет в монографии автора „*Licht und Farbe in Kolloiden*“.

<sup>34)</sup> Эти и некоторые другие последующие препараты были подарены автору Dr *Lüppo-Cramer*'ом и *R. Liesegang*'ом; автор и здесь выражает им свою сердечную благодарность.

<sup>35)</sup> См. *Lüppo-Cramer* (K.-Z. 8, 240, 1911).

<sup>37)</sup> Лучше всего этот опыт производить с большими количествами красного алкогольного золота (см. Kl. Pr. стр. 2) помещенного в двух измерительных цилиндрах. Не следует сразу приливать много  $\text{BaCl}_2$ , так как иначе тотчас же последует грубо-дисперсное осаждение, и нельзя будет ясно заметить переход в голубой цвет.

<sup>38)</sup> Подробнее об этом правиле цветов различных степеней дисперсности смотр. *Wo. Ostwald*, *Kolloidchem. Beih.* 2, 409 [1911], и упомянутую монографию автора „*Licht und Farbe in Kolloiden*“.

<sup>39)</sup> Смотр. *R. Auerbach*, *Polychromie des Schwefels*, K.-Z. 26, 1920. — Смесь особенно пригодная для демонстрации: 15 куб. см.  $0,05 \text{ N}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8 + (0,1 \text{ куб. см. } \text{H}_3 \text{ PO}_4; d=1,70; + 4,9 \text{ куб. см. } \text{H}_2 \text{ O})$ . Полный цикл цветов от желтого до голубовато-зеленого требует около 20 минут. Толщина кюветы ок. 1 см. Возможно интенсивное освещение.

<sup>40)</sup> Смотр. *The Svedberg*, K.-Z. 4, 168 [1909]; 5, 318, [1909].

<sup>41)</sup> Смотр. *The Svedberg*, l. c., а также многочисленные работы в K.-Z. и *Zeitschr. f. phys. Chem.*

<sup>42)</sup> По кривым, изображающим поглощение света растворами индиго, различных степеней дисперсности, нельзя отчитывать прямо удельную интенсивность цветности, ибо концентрация коллоидов равнялась лишь приблизительно половине концентрации молекулярного раствора.

См. *The Svedberg*, *Die Existenz der Molekule*, S. 51.

<sup>43)</sup> *E. Navassart*, K.-Z. 12, 97 [1913]; *Kolloidchem. Beih.* 5, 299 [1914]; *Jnaug. Diss.* Лейпциг.

<sup>44)</sup> *Wo. Ostwald*, K.-Z. 1, 291, 331 [1907]; затем *Grundr.* 1 изд. 1909. Насколько известно автору, здесь не только впервые указывалось на важность исследования этих переходных явлений, но были даже даны кривые изменений физикохимических свойств в зависимости от степени дисперсности. Появившиеся через два года после этой работы исследования *The Svedberg*'а и его учеников точно также придерживаются направления, в первый раз указанного в l. c.

<sup>47)</sup> Вместо указанных коллоидов, пригодны также берлинская лазурь или коллоидный графит (отрицательный), или ночная голубая и щелочная голубая (положительн. и отриц.).

<sup>48)</sup> Так как скорость электрофореза в первом приближении пропорциональна разности потенциалов, рекомендуется применение сильного напряжения при слабом токе. При демонстрационных опытах следует особенное внимание обратить на чрезмерное разогревание и связанные с ним неприятности.

<sup>49)</sup> Для этого опыта особенно хороша концентрация 0,2% ночной голубой и 1,0% щелочной голубой.

<sup>48)</sup> Опыт с коллоидным графитом в лигроине может показаться не вполне убедительным, так как фильтровальная бумага может относительно лигроина заряжаться иначе, чем по отношению к воде. Описанные отношения получают полную ясность только в том случае, если предположить, что графит в масле сохраняет свой отрицательный заряд, что далеко не очевидно, как это следует из опытов *G. Quincke* над зарядами измельченной серы в скипидаре и в воде (*Wiedemanns Annalen* 113. 513 [1861]). Было бы очень желательно более глубокое исследование как этих отношений, так и капиллярного метода *Fichter'a-Sahlbom'a*, так как в некоторых случаях наблюдается несоответствие с результатами других методов, усложняющее простую схему, данную в тексте; смотр. *A. W. Thomas* и *J. D. Garrard*, *Chem. Zentr.* 1918, 1114; *Wo. Ostwald*, *Koll. Beih.* 10, 197 1919; *R. Keller*, разл. работы в *K.-Z.* 1920 и т. д.

<sup>49)</sup> В настоящее время чрезвычайно мало обращается внимания на то обстоятельство, что не только величина, но и знак электрического заряда дисперсной системы является таким же изменчивым фактором, как и степень ее дисперсности; срав. *Wo. Ostwald*, *K.-Z.* 22, 79 (1918).

<sup>50)</sup> См., наприм., *B. H. Freundlich*, *Kapillarchemie*, Лейпциг 1909, стр. 233. Смотр. также относящиеся сюда новые соображения *G. von Hevesy* (*K.-Z.* 21, 129, 1917).

<sup>51)</sup> Подробнее о разнице в отношениях коллоидных и нормальных электролитических ионов смотр., например, у *Wo. Ostwald'a*, *K.-Z.* 7, 132 (1910). Однако, приведенные там на стр. 152 рассуждения о сходстве коэффициентов диффузии неправильны, так как при определении последних была сделана ошибка в измерении.

<sup>52)</sup> Сравн. предыдущее замечание.

53) Смотр. И. И. Косоногов. К.-З. 7, 129 [1910], а также заключительные примечания автора к этой работе.

54) Подробности об этом примере, а также дальнейшие примеры смотр. у автора Grundr., 4 изд., стр. 98 и 112.—Сравн. также новую работу. T. Glowczynsk'ого (Koll. Beih. 6, 147, 1914), которая только частично подтверждает результаты Stas'a.

55) В первом приближении можно приять, что понижение температуры замерзания дисперсона пропорционально его внутренней удельной поверхности, т. е. частному из величины поверхности дисперсной фазы (на единицу веса) и объема дисперсионной среды. Молярное понижение температуры замерзания,  $\Delta_{\text{мол}} = 1,84^\circ$ , оказывается тогда капиллярной депрессией *максимальнодисперсной* системы (молекулы и ионы), содержащей в литре воды 1 моль дисперсной фазы. В таких *максимальнодисперсных* системах отношения несколько упрощаются, так как вместо удельной поверхности можно взять концентрацию, т. е. число частиц в объеме, потому что все частички практически одинаковы по величине. Как известно, это справедливо только в соответствующих крайних случаях, напр. при „бескопечном“ разведении и т. д., но не в концентрированных растворах и тем более не в присутствии полимерных, ассоциированных и особенно коллоидных частичек, которые в молярных растворах дают *меньшее* понижение температуры замерзания. Чтобы и в этих случаях получить нормальное значение  $\Delta$ , как известно, приходится брать больше этих более крупных частиц в одном и том же объеме.

Если прослуты ради приять простую пропорциональность между удельной поверхностью и понижением температуры замерзания, то удельная поверхность молекулярных частиц со средним диаметром в 0,1 мк. ( $Q_m$ ) будет относиться к удельной поверхности ( $Q_k$ ) коллоидных частиц диаметром в 100 мк, как  $5 \cdot 10^8 : 5 \cdot 10^5$  (см. Grundr., 3 изд., стр. 30), т. е. как 1000:1, допуская шаровидную форму частиц. Таким образом, чтобы получить одну и ту же удельную поверхность, приходится сосредоточить в том же объеме коллоидных частиц в 1000 раз больше, чем молекул.

Для нормального, т. е. максимального понижения температуры замерзания в воде мы должны *молекулярно* растворить, напр., 197,2 гр., приблиз. 200 гр. золота в 1000 куб. см. во-

ды. Следовательно, *молярный* раствор молекулярно дисперсного золота содержит около 20% металла. Раствор коллоидного золота с *такою же удельной поверхностью* должен содержать  $\frac{200 \times 1000}{1000}$ , т. е. 200 частей золота на 1 часть воды,

другими словами, только золотой шлам с 99,5% золота и около 0,5% воды дает понижение температуры на 1,84°. Шлам золота из частиц величиной в 100  $\mu$  и около 5% воды дает  $\Delta$ —около 0,1°; такое же значение получается для части в 10  $\mu$  с 33% воды. Обратное, 2% сол золота, обычно применяемый для наблюдения, даст депрессию в 0,00018° при величине частиц в 100  $\mu$  и в 0,00184°, если частицы будут в 10  $\mu$ , т. е. изменение будет касаться только третьего знака. Величины тех же порядков получаются в результате экспериментальных исследований, особенно если принять в расчет влияние загрязнений, повышающих значение  $\Delta$ .

Примем теперь, что капиллярное понижение температуры замерзания не зависит в первом приближении от химического состава дисперсной фазы, как это ведь предполагает и классическая теория растворов. Тогда дисперсоид, для которого, как для сырой фильтровальной бумаги  $\Delta=0,1^\circ$ , а диаметр пор по Г. Бехгольду около 1  $\mu=1000 \mu$ , обладает «концентрацией» в 99% твердого вещества и около 1% воды. Точно также дисперсоид в виде глиняного шара (Бахметьев), которому, согласно опытам с фильтровальными свечами, соответствует величина пор максимум 200  $\mu$  и для которого  $\Delta=0,7^\circ$ , должен обладать «концентрацией» в 99,3% и содержать около 0,7% воды. В действительности, в обоих последних случаях содержание воды было значительно выше, хотя теоретически рассматриваемые явления должны быть наиболее интенсивными при незначительном содержании воды. Отсюда следует, что, по крайней мере, часть пор и пустот в фильтровальной бумаге и в глиняном шаре мельче, чем это указано выше. Этому заключению, повидимому, соответствуют и действительные отношения. Естественно, что постоянно присутствующие загрязнения также повышают значение  $\Delta$ .

Эти замечания должны только указать на принципиальную возможность капиллярной теории этих и других родственных явлений; полная теория предполагает прежде всего количественные исследования в грубодисперсных системах, капил-

ларах и т. д. Здесь можно только упомянуть, что такие измерения могут послужить и для вычисления констант молекулярно-дисперсных систем, подобному тому, как это имело место в исследованиях *J. Perrin'a*.

\*) *П. Павлов*, К.-З. 7, 37, 1909; там же более развита работа.

\*) *F. Meissner*, Zeit. f. anorg. Chem. 110, 169, 1920.

\*) *M. Raffo и A. Pieroni*, К.-З. 7, 158 [1910].

\*) Смotr. *St. Rusznyak*, Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 681 [1913].

\*) Так как в последнее время эти выводы неоднократно приписывались *П. П. фон-Веймарну*, позволено будет указать, что они сделаны автором; Oppenh. Handb. d. Biochemie 7, 853, 1908; затем Grundr., 1 изд. 1909.

### III.

\*) Насколько автору известно, он впервые отметил, что изменения состояния согласно определению должны познаваться, как кинетический процесс вместо обычной характеристики их «точками», т. е. концентрацией, температурой, временем и т. д. Смotr. Grundr., 1 изд., стр. 267 [1909]; затем К.-З. 12, 218 [1913], там же 246; затем: Die neuere Entwicklung der Kolloid. Chemie (Dresden, 1912), 18. Позже такой точки зрения придерживались в своих работах *H. Paine*, *H. Freundlich*, *N. Jshizaka* и друг.; сравн. К.-З. 11, 115 [1912]; К.-З. 12, 230 [1913]; Kolloidchem.-B. 4, 24 [1912]; более подробная литература в указанных работах.

\*) Смotr. К.-З. 12, тетр. 5 [1913].

\*) Следующие примеры у *W. Döhle*, К.-З. 12, 73 [1913].

\*) Сравн. главным образом *E. Hatschek*, Z.-K. 7, 81, 301 [1910]; 8, 34 [1911]; 11, 280, 284 [1912]; 12, 283 [1913]. 13, 68 [1913].

\*) На аналогию между критической смесью жидкостей с коллоидными растворами, повидимому, впервые обратил внимание *Д. Кеновалов* (*Drudes Ann.* 10, 378 [1905]); независимо от него и не будучи знаком с этой работой, автор характеризовал эту систему в 1906 г., как эмульсоид; сравн. К.-З. 1, 335 [1907]; затем Grundr., 1 изд. [1909], 102; затем *W. von Lepkowski*, Zeit. f. phys. Chem. 75, 608 [1910].

<sup>66)</sup> См. *Wo. Ostwald*, *Grundr.*, 1 изд., 347 [1909]; указанные там ультрамикроскопические явления в действительности найдены и существенно дополнены *R. Zsigmondy*, *W. Menz*, *W. Bachmann* и т. д. (Литературу см. К.-З.)

<sup>67)</sup> Автором уже давно ставились повторные опыты с синерезисом, но он не нашел еще до сих пор времени для их обработки и опубликования. Повидимому, из литературы почти совсем исчезло как самое выражение синерезис, так и указания на это явление; ни в одном из учебников коллоидной химии ничего нельзя найти об этом явлении. Автор считает чрезвычайно важным изучение этого явления, что подчеркивается и на многих других страницах этой книги. Он видит в явлениях синерезиса не только группу изменений состояния, координирующих явления набухания и желатинирования, как две стороны одного и того же процесса, но находит и приложения этого явления в науке и технике; об этом см. главы 4 и 8 настоящей книги.

<sup>68)</sup> Автор обнаружил (в неопубликованных опытах) коллоид студня в синеретическом серуме кремневой кислоты, желатин, агар-агара, крахмала, полимеризованного метилового эфира коричной кислоты, студня поваренной соли и др. Во всех случаях степень дисперсности коллоида в серуме значительно выше его дисперсности в студне.

<sup>69)</sup> См. главн. образом, исследования *O. Bütschli* и *W. B. Hardy*, сводку их у *Wo. Ostwald'a*, *Grundr.*, 1 изд. [1909], 350 стр.

<sup>70)</sup> См. *Wo. Ostwald*, *K.-Z.* 12, 218 [1913]; *Kl. Pr.*, 1920, стр. 38. Об оптическом методе определения точки набухания см. *M. Samec*, *K. B.*, 3, 129 [1911].

<sup>71)</sup> О явлениях набухания металлов и солей в аммиаке, а также о весьма вероятной коллоидной природе этих растворов см. *Wo. Ostwald*, *K. B.*, 2, 437 [1911]; литература там же.

<sup>72)</sup> Для приготовления этих пластинок разливают возможно сильно концентрированный раствор желатин, разрезают его, высушивают и взвешивают, см. *Kl. Pr.*, стр. 82. Для демонстрации описанного опыта выбирают соляную кислоту и едкий натр. от  $\frac{n}{20}$  до  $\frac{n}{10}$ , подкислый калий около  $\frac{n}{2}$ , хлористый кальций около  $\frac{n}{5}$  и возможно сильно концентрированный, насыщенный раствор хлористого магния.

<sup>73)</sup> См. *N. Gaidukow*, *Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie in der Biologie und in der Medizin*, Jena. 1910; затем *K.-Z.* 6, 260 [1910].

<sup>74)</sup> *S. Kyroponlos*, *Zeit. f. anorg. Chem.* 99, 197, 249 [1917].

<sup>75)</sup> Смотр. *E. Hatschek*, *K.-Z.* 8, 193 [1910]; 9, 97 [1910]; 10, 77, 121, 265 [1911]; 14, 115 [1914]; затем многочисленные работы *R. E. Lisegang'a*, *E. Küster'a* и других в *K.-Z.*

<sup>76)</sup> Особенно смотр. новейшие литературные работы *E. Hatschek'a* в *K.-Z.*

<sup>77)</sup> Рецепт *R. E. Lisegang'a*, много раз с успехом применявшийся автором, заключается в следующем: готовят студень из 4 гр. желатины, 120 гр. воды и 0,12 гр. двуххромовокислого калия. Раствор азотнокислого серебра содержит 8,5 гр. твердой соли в 100 куб. см. воды.

<sup>78)</sup> По *R. E. Lisegang'y* (смотри, напр., *Prometeus* 25, 369) стеклянные пластинки покрываются слоем в  $\frac{2}{100}$ — $\frac{10}{100}$  раствора желатины и затем еще до высыхания выставляются на мороз; тончайший рисунок получается, если надолго оставить препарат на холоду. При этом лед испаряется приблиз. в течение дня. Таким образом, высушенный слой совершенно не изменяется, если внести его в комнату.

<sup>79)</sup> Не всегда и не одной только валентностью определяется осаждающая сила электролита; см. *Wo. Ostwald*, *K.-Z.* 26, 28, 69 [1919].

<sup>80)</sup> Особенно смотри работы *Wo Pauli* и его учеников в *Biochem. Zeit.*, в *K.-Z.* и *Kollochem. Beih.*, напр. *Wo. Pauli*, *K.-Z.* 7, 241 [1910]; 12, 222 [1913]; *H. Handowsky*, *K.-Z.* 7, 183, 267 [1910], а также только что появившуюся книгу *Pauli*, *Kolloidchemie d. Eiweisskörper I*. Verl Th. Steinkopff, 1920.

<sup>81)</sup> Смотр. *A. Lottermoser*, *K.-Z.* 2. дополнение 1, 4 [1907]; 3, 31 [1908]; 6, 78 [1910]; затем *Zeit. f. phys. Chem.* 62, 359 [1908] и т. д.

<sup>82)</sup> Смотр. *S. Odén* и *E. Ohlson*, *Zeit. f. phys. Chem.* 82, 78 [1913].

<sup>83)</sup> Смотр. *L. Gurwitsch*, *K.-Z.* 11, 17 [1912].

<sup>84)</sup> Автор обязан большой благодарностью профессору *J. U. Lloyd'y* за предоставление богатейшего демонстрационного материала. Препарат появится в продаже под названием: «Реактив Ллойда на алкалоиды».



<sup>85)</sup> Согласно указаниям прилагаемой брошюры, препарат Ллойда вполне сорбирует:

1 гр. солянокислого кокаина	10-ью граммами,
1 „ сернокислого стрихнина	10 „ „ „
1 „ „ „ „ цинхонина	10 „ „ „
1 „ „ „ „ цинонидина	10 „ „ „
1 „ бисульфата хинина	8 „ „ „
1 „ сернокислого атропина	8 „ „ „
1 „ „ „ „ бруцина	5,6 „ „ „
1 „ „ „ „ кодеина	5 „ „ „
1 „ „ „ „ морфина	4 „ „ „

препараты в 100—200 куб. см. воды.

<sup>86)</sup> В новейшей литературе очень часто эту функцию концентрации называют изотермой адсорбции. Это обозначение является ничем не оправданным кокетством с простейшими системами физической химии с тремя переменными, напр., с газами, когда исключением одной переменной две другие определяются однозначно. Но в случае сорбционного равновесия это ни в коем случае не имеет места, так как при постоянной температуре можно получить целую группу изотерм адсорбции вследствие, напр., изменения количества адсорбирующего вещества или же его удельной поверхности.

<sup>87)</sup> Это обобщение принципа *Гиббса* дано автором в Grundr., 1-изд., 434 и след.

<sup>88)</sup> Такие антагонистические и сложные сорбционные процессы имеют место в случае одновременного существования электрического потенциала и потенциала поверхностного натяжения в пограничных поверхностях; смотр. Grundr., 1-изд., 435.

<sup>89)</sup> Особенно сравн. работы *J. M. von Bemmelen'a*, *W. Biltz'a* и других; литература Grundr., 1-изд. [1909], 404 и след.

<sup>90)</sup> Смотр., напр., *А. Санин*, *K.-Z.* 13, 305 [1913].

#### IV.

<sup>91)</sup> Возможность приложения одной науки в другой определяется теми же отношениями между ними, которыми руководились *О. Конт* и *Вильг. Оствальд* при построении известной пирамиды наук.

<sup>92)</sup> Смотр. *J. Dopau*, *K.-Z.* 2, 273 [1908].

<sup>99)</sup> P. Ehrenberg, K.-Z., 5, 30 [1909].

<sup>100)</sup> Смotr. многочисленные статьи *Lüppo-Cramer'a* об отношениях коллоидной химии к фотографии в специальных тетрадах K.-Z., затем отдельные труды «Kolloidchemie und Photographie», Dresden, 1908 и «Kolloides Silber und die Photohaloide», Dresden, 1908.

<sup>101)</sup> Смotr. W. Reinders, K.-Z. 9, 10 [1911]; подробн. литература там же.

<sup>102)</sup> Такая мнимая хромоизомерия обнаружена, напр., у железосинеродистого калия O. Hauser'ом, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 45, 3516 [1912]; она зависит от присутствия коллоидной берлинской лазури. Автор думает, что и другие случаи хромоизомерии сводятся к подобным коллоидно-химическим явлениям. (Подробнее смотри в упомянутой работе «Licht und Farbe in Kolloiden»).

<sup>103)</sup> Ср. многочисленные статьи J. M. von Bemmelen'a в «Die Adsorption», Dresden, 1910, издано Wo. Ostwald'ом.

<sup>104)</sup> Сравни W. Mecklenburg, Zeit. f. anorg. Chem. 64, 368 [1909]; 74, 207 [1912]; реферат в K.-Z. II. 202 [1912].

<sup>105)</sup> Смotr. Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 437.

<sup>106)</sup> Понятие изоколлоида установлено и развито автором в Grundr., 2 изд., 1911, 128.

<sup>107)</sup> Некоторые теоретики, ссылаясь на теоретические условия равновесия, считают невозможным существование изодисперсоидов. Автору такое рассуждение кажется насилием над природой. Фактически существуют бесчисленные дисперсные смеси аллотропных элементов, на что указывают примеры, приведенные в других местах (Grundr., 2 изд., 1911, 128), к которым можно еще добавить многие металлы, напр., олово и цинк. Эти системы не исчезают из природы, и их научное и практическое значение не умалается, хотя они и не подчиняются учению о равновесии, т. к. очень часто они нестабильны.

<sup>108)</sup> Смotr. H. Siedentopf, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 43, 692 [1910].

<sup>109)</sup> Смotr. Wo. Ostwald, Grundr., 2-ое изд., 1911, 131; затем K.-Z. 12, 220 [1913].

<sup>110)</sup> Смotr. Koll. Beih. 2, 409 [1911]; K.-Z. 10, 97, 132 [1912].

<sup>111)</sup> Подробнее об изменениях цветности конгорубина в коллоидно-химической точке зрения можно найти в Koll. Beih. 10, 179, 1919 (печерпывающая монография); там же, 11, 74.

1919; 12, 92, 1919; K.-Z. 24, 67, 1919; затем многочисленные работы *H. Luers*, *R. Haller*, *R. Keller* и т. д. в K.-Z.

<sup>106)</sup> Смотр. K.-Z. 9, 189 [1911]; сравн. также работы *Wo. Ostwald'a* и *K. Mündler'a* в K.-Z. 24, 11, 1919, где показано, что сольватация, т.-е. набухание таких твердых желов, как каучук и желатина, подчиняются тем же общим количественным закономерностям, какие справедливы для так называемого осмотического поглощения воды растворами тростниковых сахаров и т. д.

<sup>107)</sup> Сравн. одно-до добавление к предыдущему замечанию.

<sup>108)</sup> Сравн. примечание 34.

<sup>109)</sup> Сравн. K.-Z. 8, 270 [1911].

<sup>110)</sup> Смотр. главным образом новые работы *T. Svedberg'a*, K.-Z. 16, 103 [1915]; 18, 54, 101 [1916]; 20, 73; 21, 19 [1917]; 22, 68 [1918].

<sup>111)</sup> Сравн. K.-Z. 12, 213 [1913].

<sup>112)</sup> *H. Sandqvist*, K.-Z. 19, 113 [1916].

<sup>113)</sup> Смотр. *V. von Ebner*, *Unters. üb. d. Anisotropie organisierter Substanzen*, Leipzig, 1882, 2; *O. Bütschli*, *Untersuchungen über Strukturen*, Leipzig, 1898, 31, 35; более ранние наблюдения там же.

<sup>114)</sup> Сравн. *Grundr.*, 2-ое изд., 1911, 121.

<sup>115)</sup> Смотр. *F. Paneth*, K.-Z. 13, 1, 297 [1913]; *T. Godlewski*, K.-Z. 14, 229 [1914], а также рефератную сводку по этому вопросу *F. Sekera*, K.-Z. 27, 1920.

<sup>116)</sup> Подробности смотр. *J. Perrin*, «Die Atome», немецко-2 изд. *A. Lottermoser'a*, Dresden, 1920.

<sup>117)</sup> Сравн. *J. M. Pertner*, *Denkschr. Ak. d. Wiss. Wien* 73, 301 [1901]; того же автора «*Physikalische Meteorologie*».

<sup>118)</sup> После *Wo. Ostwald'a* (K.-Z. 1, 333, 1907; эта книга 1 изд. 1915, стр. 18) и *П. Паслова* (K.-Z. 8, 18, 1911), замечавших близость «небесного дисперсоида» к исследуемым в лаборатории дисперсным системам, в новейшее время *A. Schmauss* (*Zeit. f. angew. Chem.* 32, 811, 1919; *Chem. Ztg.*, 1919, 884 и т. д.) опять занялся этой проблемой.

<sup>119)</sup> *F. Ehrenhaft* (*Phys. Zeit.* 18, 368, 1917).

<sup>120)</sup> Смотр. *Wo. Ostwald*, *Koll. Beih.* 2, 438 [1911].

<sup>121)</sup> Смотр. главным образом *C. Doelter*, «*Das Radium und die Farben*», Dresden, 1910.

<sup>122)</sup> Многочисленные работы *F. Cornu* и его сотрудников об отношениях между коллоидной химией и минералогией почти целиком входят в К.-З. том 4 [1909].

<sup>123)</sup> *W. Michaelis*, К.-З. 5, 9 [1909].

<sup>124)</sup> *R. E. Liesegang*, Geologische Diffusionen. Dresden und Leipzig, 1913.

<sup>125)</sup> Студень лучше всего вынимается, если стакан погрузить на короткое время в кипящую воду. Если применяют рецепт, данный в примечании 77, опыт лучше производить в ледяном шкафу, чтобы получить достаточно твердую консистенцию студня. Следует брать хороший жесткий желатин, примен., напр. бактериологам.

<sup>126)</sup> О дискуссии относительно коллоидных или не коллоидных свойствах гумусовых кислот, не закончившейся и до сего дня, см., например, исчерпывающий реферат *H. Brehm'a*, К.-З. 13, 19 [1913]. По *S. Odén'y* (Arkiv f. Kemi и т. д. 6. Nr. 26 [1912]; К.-З. 14, 123 [1914]; Koll. Beih. 11, 76 [1919]; литература там же) гумусовые кислоты или щелочные гуматы, обычным образом извлекаемые из торфа, не коллоидны, т. к. они диализируют, ультрамикроскопически пусты, [не осаждаются солями, трудно адсорбируются и т. д. Напротив, опыты проф. *Suzuki* в лаборатории автора над гумусовыми растворами, полученными из пахотной земли, показали типично коллоидные, свойства: только очень слабый диализ, ясно видимый конус в ультрамикроскопе, легкое осаждение даже поваренной солью, сильную сорбцию костяным углем и т. д. Отсюда следует почти само собой разумеющееся заключение, что гумусовые кислоты встречаются во всех степенях дисперсности. Таким образом долго дебатировавшийся вопрос о «коллоидности» или «молекулярности» вообще остается без ответа, и неправильна самая его постановка.

<sup>127)</sup> По *E. Hilgard'y*, *A. Atterberg'y* и друг. суспензия кварца обнаруживает явление коагуляции уже при диаметре зерен между 20 и 200  $\mu$ ; сравн. об отношениях коллоидной химии и химии агрономической *P. Ehrenberg*, К.-З., 3, 193 [1908]; 4, 76 [1909]; 5, 100 [1909].

<sup>128)</sup> Подробнее об отношениях между почвоведением и коллоидной химией см. объемистый труд *P. Ehrenberg'a*, Die Bodenkolloide, Verlag Th. Steinkopff (2 Aufl. 1918), а также, хотя и краткое, но особенно рекомендуемое сочинение *G. Wieg-*

ner'a, Boden und Bodenkolloide in Kolloidchemischer Betrachtung, Verlag Th. Steinkopf. 1918 (2-е изд. подготавливается).

<sup>129)</sup> Здесь невозможно дать хотя бы приблизительный обзор всех бесчисленных сочинений, посвященных отношениям между биологией, медициной и коллоидной химией. Для первого ознакомления можно назвать: *Die Kolloide in Biologie und Medizin*, *H. Bechold'a*, 2 изд. 1919, где имеется подробное указание литературы. Физические особенности живой материи с точки зрения коллоидной химии превосходно изображены у *L. Rhumbler'a*, «*Das Protoplasma als physikalisches System*», Wiesbaden, 1914, Verlag von J. F. Bergmann. Из более крупных трудов можно назвать: *R. Höber*, «*Physik. Chemie der Zelle und Gewebe*», Leipzig, 1912; *Н. Гайдуков*, *Dunkelfeldbeleuchtung* и т. д. in. d. Biologie, Jena, 1911; *F. Bottazzi*, *Zytoplasma* и т. д. в *Handb. d. vergl. Physiologie*, Jena. 1913; затем см. две особенно важные книги *М. Н. Fischer'a*, «*Das Ödem*» \*) и «*Die Nephritis*» (Dresden и Leipzig, 1911 и 1913), куда вошли и не медицинские коллоиднохимические вопросы биологии.

<sup>130)</sup> Сравн. *Н. Гайдуков*, прим. 73.

<sup>131)</sup> Сравн. *L. Rhumbler*, прим. 129.

<sup>132)</sup> См. также очень важную новую работу *W. von Moellendorf* (K.-Z. 23, 158, 1918), где совершенно новыми путями доказывается, что осмотические процессы (поскольку они вообще проявляются) в некоторых видах клеток играют роль только внутри их. Осмотически действующие «мембраны» в этих случаях замечены на границах соприкосновения капель гидратованного биокolloида с клеточным соком. Но такой «микроосмос» или «дисперсный осмос», повидимому, совершенно не подчиняется простым классическим законам осмоса макроскопической системы, а скорее представляет собой переходное явление к процессам набухания и гидратации.

<sup>133)</sup> Сравн. литературу, цитированную в примечании 129.

<sup>134)</sup> Сравн. прим. 129; затем многочисленные работы в K.-Z., а также рефераты и извлечения из других соответствующих работ в указателях и литературных обзорах.

<sup>135)</sup> *Martin H. Fischer* и *Wo. Ostwald*, *Pflügers. Archiv f. Physiologie* 106, 229 [1905].

<sup>137)</sup> *J. Spek*, К. В. 10, 259, 1918; 12, 1, 1920; литературные указания там же.

<sup>137)</sup> Автор надеется в другой раз уже в печати подробнее обосновать это положение (пока это сделано только в письмах).

<sup>138)</sup> Вспомнить хотя бы явление так называемого «мутного набухания» роговой оболочки глаза, заключающегося, повидимому, по исследованиям *M. H. Fischer'a*, в одновременном и противоположном действии кислоты на различные коллоиды роговой оболочки.

<sup>139)</sup> Сравн. *A. Schaper*, *Archiv f. Entwicklungsmechanik* 14, 356 [1902]; затем *Wo. Ostwald*, *Über die zeitlichen Eigenschaften der Entwicklungsvorgänge*, Leipzig, 1908, 49.

<sup>140)</sup> Сравни, напр., *M. H. Fischer* и *W. H. Strietmann*, К.-З., 10, 65 [1912]; особенно *Wo. Pauli*, К. В. 3, 361 [1912] (отдельное изд. Th. Steinkopff, Dresden), а также только что появившуюся исчерпывающую монографию *O. von Fürth*, *Ergebnisse der Physiologie*, Wiesbaden, 1920, к литературному обзору которой можно бы было только добавить, что первые количественные измерения влияния кислоты на набухание желатинны были произведены *Wo. Ostwald'ом*. *Pflügers Arch.* 106, 563, 1905.

<sup>141)</sup> Сравн. примечание 67, а также относящийся к нему текст.

<sup>142)</sup> См. главн. образ. *W. Ruhland*, К.-З., 12, 113 (1912); 14, 48 (1914); там же подробн. литературные указания, затем работы *W. Schulemann'a* и *W. von Moellendorff'a* в самых последних томах К.-З.

<sup>143)</sup> *G. Mann*, *Physiological Histology*, Oxford, 1902, см. также отзыв об этой книге в К.-З., 2, 153 [1907].

<sup>144)</sup> См. многочисленные работы *M. H. Fischer'a* и его со-трудников в К.-З. и К. В., а также цитированные в примеч. 129 книги «Ödem» и Nephritis».

<sup>145)</sup> См. *Martin H. Fischer* «Das Ödem», I. c., стр. 107, 136.

<sup>146)</sup> Сравн. цитированные работы *M. H. Fischer'a* и его со-трудников, а также новейшие работы в К. В. 4, 343 [1913].

<sup>147)</sup> Сравн. книгу того же названия *M. H. Fischer'a* I. c., а также К. В. 4, 343 [1913].

<sup>148)</sup> *A. Oswald*, *Zeit. f. exper. Pathol. u. Therapie* 8, 226 [1910]. Литерат. в К.-З., 9, 251 [1911].

<sup>150</sup>) Смотр. *E. Bircher*, Ergebnisse der Chirurgie u. Orthopädie. 5, 133; Zeit f. experim. Pathol. 9 и дал.

<sup>151</sup>) Смотр. *S. Loewe*, Biochem. Zeit. 57, 161 [1913]; смотр. там же литературу.

<sup>152</sup>) *W. von Gaza*, K.-Z. 23, 1 [1918].

<sup>153</sup>) Смотр. *G. Stodel*, Les Colloides en Biologie et en Thérapeutique, Paris, 1908; реферат в K.-Z. 4, 321, 1909; *H. Friedenthal*, Biochem. Zeit. 94, 47, 1919; *R. Eder*, Schweiz. Apoth. Ztg. 1918, № 29—33 (резюмирующий доклад).

<sup>154</sup>) *H. Bauer*, Arb. Inst. f. uper. Therapie, Frankfurt, Heft 8, 1919. Смотр. также *A. Binz* и сотрудники, Ber. d. chem. Ges. 53, 416, 1910.

<sup>155</sup>) *M. Kauffmann*, München. Med. Wochenschrift, март 1913, 525.

<sup>156</sup>) Многочисленные работы *J. Traube* опубликованы в различных органах; реф. и цитаты смотр. указатель K.-Z.; новейшая работа, специально посвященная коллоидной химии врачебных средств в Bioch. Zeit. 98, 177, 1919.

## V.

<sup>157</sup>) Автор обязан глубокой благодарностью д-ру *Эйхсону* за предоставление богатого материала для демонстраций.

<sup>158</sup>) Коллоидные нити накаливания любезно предоставлены химической фабрикой *von Heyden*.

<sup>159</sup>) Различные образцы золотого рубинового стекла получены автором от фирмы *Popper und Sons* в Нью-Йорке.

<sup>160</sup>) Смотр. K. В. 2, 449 и след. [1911],—сравн. затем *П. П. Веймарн*, K.-Z. 20, 278 [1917], а также *R. Auerbach*, K.-Z. 27, Heft 4, 1920.

<sup>161</sup>) Еще *J. Hoffmann* предположил, что ультрамаринны являются твердыми растворами элементарной серы (смотр., напр., K.-Z. 10, 275 [1912]). Но, повидимому, автором впервые высказано, что здесь мы имеем дело именно с коллоидными или близкими к ним твердыми растворами: K. В., 2, 449 [1911]; см. также K.-Z. 12, 61 [1913].

<sup>162</sup>) Сравн. K.-Z. 12, 62 [1913]; затем *Naumann-Zirkel*, Lehrbuch der Mineralogie, 665.

<sup>163</sup>) Смотр. *O. Lange*, Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung u. т. д. Leipzig, 1912, а также сообщение об этой книге в K.-Z.; затем *W. Zunker*, Zeit. f. angew. Chem 32, 49, 1919.

<sup>162)</sup> Исчерпывающие указания литературы, патентов и т. д. о щелочном способе в керамике смотр. у *F. K. Neubert'a* К.-В. 4, 261 [1918]. Очерк новейших успехов в области керамики со специальным обзором коллоиднохимической стороны даст *H. Arnold*, Chem. Ztg., 1918, 413, 426, 439. Особенно важны работы *E. Podszus'a*, К.-З. 20 65 [1917]; там же указания на более ранние работы того же автора.

<sup>163)</sup> Сравн. цитированную в предыдущем примечании работу *Joh. K. Neubert'a*.

<sup>164)</sup> Смотр. главн. образ. *W. Michaelis*, К.-З. 5, 9 [1909]; 7, 320 [1910]; *S. Keisermann*, К. В. 1, 423 [1910] (литература там же); затем многочисленные небольшие сообщения *P. Rohland'a* в К.-З.

<sup>165)</sup> Смотр. *Wo. Ostwald* и *P. Wolski*, К.-З. 27, 78 1920; там же старая литература.

<sup>167)</sup> Подробнее об этом и других опытах флотации смотр. *Ж. Пр.* стр. 110.

<sup>168)</sup> Опыт удастся хорошо только с проклеенной печатной бумагой. С непроклеенной, напр., с газетной бумагой получается неопределенный результат, т. к. масло печатной краски диффузно распределяется по всей бумаге и большей частью пробивается и на другую сторону.

<sup>169)</sup> См., например, *B. E. Müller*, Z. f. Elektrochemie, 1906, 317; подробн. реферат в К.-З., 1, 60 [1906].

<sup>170)</sup> Сравн. *V. Kohlschütter*, К.-З., 12, 285 [1912]; о других работах см. указатель К.-З. Bd. 12 и след.

<sup>171)</sup> См. *W. Gürtler*, Handbuch der Metallographie, Berlin, 1913, Bd. 1, II, 450.

<sup>172)</sup> Металлография достигла изумительных успехов, благодаря применению теории химического равновесия, правила фаз, учения Вант-Гоффа о твердых растворах, по автору трудно бывает отказаться от возражений в тех случаях, когда недостаточно обосновано приложение этих принципов. Учение о равновесии предполагает действительно равновесное состояние, к которому можно прийти с двух противоположных сторон. Но, как известно, в металлических сплавах, например, в стали, никогда не заканчивается процесс внутренних изменений, а вместе с тем отсутствуют экспериментальные основания для рассмотрения твердых смесей с точки зрения теории равновесия. Затем, автору нигде не приходилось встречать



указаний, что в большинстве случаев состав сплавов вообще не может быть объяснен правилом фаз. Правило фаз *Гиббса* предполагает равновесие таких фаз, в которых, по собственному определению *Гиббса*, можно пренебречь энергией, проявляющейся на поверхностях соприкосновения фаз, т.-е. оно предполагает макроготерогенную систему. В дисперсионных металлических сплавах и, особенно, в их technically самых важных формах, напр., в сталях, это условие выполнено так же мало, как и в обыкновенных жидких коллоидных растворах. И наконец, когда говорят в металлургии о твердых растворах в смысле Вап-Гоффа, т.-е. о молекулярнодисперсных растворах, большею частью почти не интересуются вопросом, как велика степень дисперсности, напр., смеси кристаллов. Во всяком случае, technically важнее *коллоидные твердые растворы*, на широкое распространение которых автор указывал еще семь лет тому назад и затем позже повторял не раз это указание (см., напр., статью *П. П. фон-Веймарна*, *K.-Z.*, 7, 35 [1910]). Пока еще только *C. Benedicks* сознательно стал на такую точку зрения в металлографии (см. ниже).

<sup>172a)</sup> В замечательной цит. книге *W. Gürtler*'а больше, чем во всех других учебниках металлографии, обращено внимания на эти важные отношения между степенью дисперсности и физико-химическими свойствами, хотя, по мнению автора, возможны и дальнейшие шаги в этом направлении. Сюда же относится работа *П. П. фон-Веймарна* в *Internat. Zeit. f. Metallographie*, 1911, 65, а также примечания *W. Gürtler*'а к этой работе.

<sup>173)</sup> *C. Benedicks*, *Zeit. f. phys. Chem.*, 52, 6 [1905]; *Journ. of Iron and Steel Institute* № 11, 352 [1905]; *K.-Z.*, 7, 290 [1910]. В 1909 году, изучая известный учебник сидерологии *H. von Jüptner*'а, автор пришел к коллоидно-химическому толкованию металлографических процессов, еще не зная о работах *Benedicks*'а. Полученные тогда теоретические и экспериментальные результаты приведены частью в настоящем сообщении. Только позднее, уже после целого ряда коллоидно-химических опытов, напр., с раствором Эггерца, он натолкнулся на небольшую работу *C. Benedicks*'а, частью развивавшую те же мысли в очень отчетливой форме. Автор установил тогда связь с *C. Benedicks*'ом и просил его еще раз изложить совпавшие взгляды в *K.-Z.*

<sup>174)</sup> Прекрасное изображение перлитной структуры можно найти у *C. Benedicks'a*, *K.-Z.*, 1. с. Структура живо напоминает структуру слоев *Лизеганга*.

<sup>175)</sup> Также *W. Gürtler*, 1. с., не раз после этого отмечал, что технические железные сплавы больше характеризуются определенными структурными состояниями, чем химическими или физическими отношениями; многочисленные названия составных структурных частей очень часто относятся не к отдельным структурным элементам, как таковым, а они часто только определяют состояние их разделения или смесь их между собой. Новейшая литература см. *J. Czochralski*, *Stahl u. Eisen*, 36, 863, 1916; *W. Gürtler*, *Z. f. Metallkunde*, 11, 61, 1919.

<sup>176)</sup> См. *W. Gürtler*, *Handbuch*, 1. с., 1, II, 308 (Опыты *Нойн'a* и *Leyde'a*).

<sup>177)</sup> См. *W. Gürtler*, 1. с., 131.

<sup>178)</sup> См. *W. Gürtler*, 1. с., 188 и т. д.

<sup>179)</sup> См. *W. Gürtler*, 1. с., 186 и пред.

<sup>180)</sup> См. *W. Gürtler*, 1. с., 384.

<sup>181)</sup> См., напр., *Wo. Ostwald*, *Grundr.*, 1 Aufl., 350 и след.

<sup>182)</sup> О крашении с точки зрения коллоидной химии сравн., главн. образ., книгу *J. Pelet-Jolivet*, *Die Théorie des Färbeprozesses*, Dresden, 1912, а также многочисленные сообщения этого автора в *K.-Z.* Из новых работ см. работы *K. Haller'a* в *K.-Z.* и *K. В.* О коллоидной химии дубления сравн. обзор *E. Stiasny*, *K.-Z.*, 2., 257 [1908] и *Chr. Neuner*, там же 8, 329 [1910]; 9, 65, 144 [1911]. Затем многочисленные сообщения *W. Möller'a* и друг. в *K.-Z.* и *K. В.*

<sup>183)</sup> Сравн. выше текст (глава III) о вторичных реакциях, следующих за процессом адсорбции.

<sup>184)</sup> О фабрикации пластических масс, искусственной пряжи и т. д., главн. образом, из соединений целлюлозы, см. очерк *J. G. Beltzer'a*, *K.-Z.*, 8, 177, 313 [1911].

<sup>185)</sup> Новейшие работы по коллоидной химии каучука почти все имеются в оригинале в *K.-Z.* и в *K. В.* (*Wo. Ostwald*, *F. W. Hinrichsen*, *B. Bysow*, *D. Spence*, *D. Dittmar*, *P. Schindrowitz* и т. д.).

<sup>186)</sup> Сравн. также *K.-Z.*, 13, 324 [1913].

<sup>187)</sup> *D. Spence*, *K.-Z.*, 14 тетр. 6 [1914].

<sup>188)</sup> См. *A. von Rossem*, *K. В.*, 10, 117 [1918].

<sup>120)</sup> Хотя *D. Spence* сам содействовал утверждению адсорбционной теории поглощения серы, но в новейших своих работах он склонен отрицать какое бы то ни было значение адсорбционного процесса в вулканизации, при чем некоторыми неясностями еще более усложняется вопрос. Пока еще эта и другие работы своей критикой не поколебали впервые высказанного автором предположения об адсорбционном характере вулканизации каучука. В новейшее время *C. Harries* (K.-Z. 19, 1, 1916) также пришел к заключению, что адсорбция серы по меньшей мере составляет важную часть процесса вулканизации. Сравн. того же автора „*Untersuchungen u. d. natürlichen u. künstlichen Kautschukarten*“, Berlin, 1919. Обзор различных теорий вулканизации дает также *G. van Iterson*, Koll. Beih., 12, 252, 1920.

<sup>120)</sup> Неудачные попытки придать введением белков искусственному каучуку ту же и даже еще лучшую упругость, чем свойственная естественному продукту, могут быть объяснены недостаточно тонкой, недостаточно высокодисперсной формой, в которой белок вводился в искусственный продукт. Такого разделения, быть может, проще всего достигнуть, если синтетический продукт сперва перевести в водную эмульсию, т.-е. получить искусственный молочный сок. Этот прием применяется, напр., в новом способе получения маргарина, который только в том случае дает подобный маслу продукт, обладающий его механическими свойствами (способность размазываться и проч.), если предварительно получается «искусственное молоко». Но автор хорошо знает и по своим собственным опытам, и по опытам своих коллег, что последующее стабильное и высокодисперсное эмульсирование каучука в водной дисперсионной среде—далеко не легко разрешимая задача.

<sup>121)</sup> Быть может, отсутствие таких внутренних поверхностей адсорбции также затрудняет вулканизацию синтетического каучука. Это соображение также указывает на необходимость получить каучук сперва в виде молочного сока или в одной из стадий процесса приготовления, или же готовый продукт перевести в эту форму.

<sup>122)</sup> Здесь не место подробно излагать отношение взглядов *S. Axelrod'a*, *G. Bernstein'a*, *F. Kirhhof'a*, *C. Harries'a* и друг. к очерченным в тексте коллоидно-химическим теориям

процессов вулканизации. Следует только указать, что слишком неопределенна теория этого вопроса, понимающая вулканизацию, как «деполимеризацию» с последующей за ней «полимеризацией». Довольно трудно себе представить, что одни и те же условия реакции только в зависимости от времени должны вызывать противоположный эффект во всей массе каучука. Изложенное в тексте представление значительно определеннее. Согласно ему, деполимеризация от тепла и от веществ, вызывающих набухание, имеет место только в склеивающем веществе, между первичными капельками млечного сока, точнее, на внешних пограничных слоях этих структурных элементов. Но как только эти элементы разъединятся, тотчас же сера адсорбируется их поверхностью и, вместе с тем, вновь обнаруживается полимеризующее действие. Такое понимание находится в полном согласии с открытием *D. Spence'a*, наблюдавшего, что мастикованный и не мастикованный каучук связывает одно и то же количество серы, несмотря на совершенно различные механические свойства вулканизата. Дело в том, что мастикование существенно не может увеличить внутренней поверхности, сравнительно с изменением ее вследствие изоляции элементов жёла подогреванием. Механические свойства всей системы, порядок расположения элементов жёла, их взаимная связь и т. д. также изменяются мастикованием, как меняются механические свойства желатинового студня, если измельчить его в ступке и затем вновь сжать в один кусок.

<sup>193)</sup> Смотр. *G. Bernstein*, *K.-Z.* 11, 185, 1912; 12, 273, 1913.

<sup>194)</sup> Смотр., напр., диссертацию *G. Posnjak*, *Das Metastyrol* и т. д. *Leipzig* 1910.

<sup>195)</sup> Смотр., напр., *B. E. Bunschoten*, *K.-Z.* 23, 25, 1918.

<sup>196)</sup> *D. R. P.* 221310 от 1 ноябр. 1908; 243346 от 1 дек. 1909. Здесь охранялось главн. образ. добавление азот-содержащих соединений для повышения *стойкости* резиновых товаров. *G. D. Kratz*, *Journ. Ind. Eug. Chem.* 12, 318, 1920 удивляется, почему от «обоих *Оствальдов*» ускользнуло, что эти добавки одновременно облегчают вулканизацию каучука. Так как здесь мы имеем дело, быть может, с поучительным примером судьбы одного «научного» открытия, следует вкратце изложить его историю. Идея стабилизировать каучук и защитить его от деполимеризации, окислации и т. д. возникла

после некоторых опытов с замедлением биохимической ауто оксидации, о которых до сих пор еще ничего не опубликовано. Разнообразные лабораторные опыты с пробами каучука также дали ожидаемые результаты. Так как автор не имел в своем распоряжении лаборатории для исследования каучука, чтобы воспроизвести эти опыты в технологическом масштабе, он поручил это известнейшей берлинской лаборатории по исследованию каучука с просьбой выяснить техническую ценность этих лабораторных опытов. Это авторитетное учреждение после исчерпывающей экспериментальной экспертизы дало несомненно отрицательный отзыв о практическом применении этих опытов. На основании этого отзыва изобретатели глупейшим образом не возобновили взятый уже патент. Все же они находят глубокое удовлетворение в необычном развитии способа, который они двенадцать лет тому назад могли правильно наблюдать и предвидеть.—Что касается приоритета этой мысли, то *D. Spence (Le Caoutchouc 17, 10427, 1920)* указывает, что он уже в 1910 году применял органические добавки, напр. пиперидин, т.-е. за два года до патента красочной фабрики *Friedr. Bayer.*, но все же это было уже через два года после патента автора. Верно также, что «*Diamond Rubber Company*» еще в 1909 году применяла большие количества пиперидина, но это опять-таки было спустя год после появления патента автора, а, кроме того, следует установить, не применялись ли эти «большие количества» пиперидина для регенерации уже вулканизированного каучука—соответственно, напр.. американскому патенту 805903, 1905 (регенерация пиридиновыми основаниями).

<sup>197)</sup> Смotr. главным образом общий обзор *F. Goldschmidt*'a. K.-Z. 2, 193, 227, 287 [1908]; 5, 81 [1909]; 8, 39 [1910] и *J. Leimdörfer* K. B. 2, 343 [1911], а также и другие многочисленные работы и литературные указания в K.-Z.

<sup>198)</sup> Сравн. главн. образ. *W. Spring*, K.-Z. 4, 161 [1916]; 6, 11, 101, 164 [1911].

<sup>199)</sup> Для дальнейших подробностей может быть использован доклад автора, напечатанный в сокращенном виде в Chem. Ztg. 1919, № 143.

<sup>200)</sup> *Th. Paul*, Biochem. Zeit. 93 365, 1919.

<sup>201)</sup> Смotr., напр., *B. G. Wiegner*, Z. f. Unters d. Nähr.-u. Genussm. 27, 425, 1914; там же старые работы того же автора.

<sup>102)</sup> Смотр., напр., *M. P. Neumann*, Brot u. Brotgetreide, Berlin, 1914, стр. 284; *A. Maurizio*, Nahrungsmittel aus Getreide 1, Berlin, 1917.

<sup>103)</sup> Смотр. работы *Wo. Ostwald'a* и *H. Luers'a* о коллоидной химии хлеба в *K.-Z.* 1919 и 1920.

<sup>103a)</sup> Смотр. главн. образ. работы *J. R. Katz'a* (*Z. f. Elektrochemie* 19, 663, 1913; *Z. f. physiol. Chem.* 95, 104, 1915; 96, 288, 314, 1916); в них черствение хлеба рассматривается как очень сложный процесс, и коллоидно-химическая точка зрения, напр., понятие синерезиса, проведена не везде и занимает не первое место.

<sup>104)</sup> Смотр. литературный обзор, напр., в диссертации *Amherdt'a* и *Jung'a* из лаборатории проф. *W. Frez'я* в Цюрихе.

<sup>105)</sup> *J. Alexander*, *K.-Z.* 5, 101, 1909; 6, 197, 1910.

<sup>106)</sup> О коллоидной химии пива можно найти в оригиналах или рефератах многочисленных работы *F. Emslander'a*, *A. Reichardt'a*, *H. Luers'a*, *W. Windisch'a* и *W. Dietrich'a* и друг. в *K.-Z.*

<sup>107)</sup> Смотр., напр., новейшие работы *von Peek'a*, *Intern. Sugar Journ.* 21, 70, 1919; *F. W. Zerban*, *Journ Industr. Eng. Chem.* 12, 744, 1920.

<sup>108)</sup> *E. Marriage*, *K.-Z.* 11, 1 [1912].

<sup>109)</sup> Быть может, пример из другой области несколько пояснит дело: до установления теории диссоциации знали, что азотнокислое серебро является реактивом на «растворенные» хлористые соединения. Теперь же эту соль серебра называют реактивом на «ион хлора». Никто не будет отрицать прогресса, к которому привело такое переименование со всеми своими последствиями, которые все выражены одним словом—«ион».

<sup>110)</sup> *H. Winter*, *K.-Z.* 19, 8, 1916.

<sup>111)</sup> О синерезисе сена и его роли в сенных пожарах и т. д. смотр. *G. Lauppper*, *Landwirtschaffl. Jahrb. d. Schweiz* 1920 (отд. оттиск).

<sup>112)</sup> *D. Holde*, *K.-Z.* 3 270. 1908.

<sup>113)</sup> Смотр. интересный доклад *V. Kohlschütter'a*, *Nebel, Kauch und Staub*, Bern, 1918, Verl. von Drechsel.

# О Г Л А В Л Е Н И Е

---

	<i>Стр.</i>
Предисловие редактора . . . . .	III
Предисловия автора . . . . .	VII
Гл. I. Основные явления коллоидного состояния. Коллоиды как дисперсные системы. Методы получения коллоидных растворов . . . . .	I
Гл. II. Систематика коллоидов. Физико-химические свойства коллоидов в зависимости от степени их дисперсности . . . . .	24
Гл. III. Изменение состояния коллоидов . . . . .	59
Гл. IV. Научные приложения коллоидной химии . . . . .	96
Гл. V. Технические и практические приложения коллоидной химии . . . . .	136
Примечания . . . . .	187

---

# Издание Товарищества „МИР“.

Москва, Арбат, Никольский пер., 10.

---

## Русская история в культурно-бытовых очерках.

- М. Н. Новаленский. — Путешествие Екатерины II в Крым.  
Его же. — Русский ученый XVIII в. (Страницы из жизни Ломоносова).  
Н. Д. Кожовская. — В стране великого хана.  
П. П. Нащенко. — Суд в Московском государстве.

## „Мир сказок“.

- Проф. А. Е. Грузинский. — Арабские сказки. Книга I.  
" " " " Книга II.  
" " " " Книга III.  
Р. Киплинг. — Маленькие сказки. Книга I.  
" " " " Книга II.  
Проф. Н. А. Кун. — Сказки цыган. Книга I.  
" " " " Книга II.  
М. Х. Свентицкая. — Русские народные сказки. Книга I.  
" " " " Книга II.

## Научное обозрение.

- Анад. П. П. Латарев. — Физико-химические основы высшей нервной деятельности.  
Его же. — Строение вещества.  
Проф. П. Н. Сакулин. — Наука о литературе, ее итоги и перспективы.  
М. Х. Свентицкая. — Русские народные сказки. Книга III.  
Проф. Н. А. Кун. — Что рассказывали греки и римляне о своих богах и героях. Ч. II. Герон. Книга II.  
Проф. Титченер. — Учебник психологии. Университетский курс.  
А. С. Свентицкий. — Сказание о короле Артуре.

## Техническая библиотека.

- Проф. Н. И. Шенфер. — Динамо-машин постоянного тока. Ч. I. Теоретическая. (Обмотки, коммутация и характеристики).  
Проф. В. С. Кулабанин. — Электротехнические измерения и испытания, Ч. I. Руководство к лабораторным занятиям по технике.  
Ч. II. Электроизмерительные приборы.  
Проф. Финдлей. — Химия на службе человеку. Перев. с английского. Под ред. проф. А. Е. Чичибабина.  
Проф. Вольфг. Оствальд. — Мир обобщенных величин. Современная коллоидная химия, ее научные и технические приложения. Перевод под редакцией проф. В. В. Шарвина.  
Проф. А. Е. Чичибабин. — Основания органической химии.