

541.0

С-24

СВЕДБЕРГ
THE SVEDBERG

ПРОФЕССОР ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ УПСАЛЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДОВ

(THE FORMATION OF COLLOIDS)

с 22-мя иллюстрациями

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

Н. СКАВРОНСКОЙ и М. СКАНАВИ-ГРИГОРЬЕВОЙ

41/Р
54/1
24

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ В. С. Н. Х.
ЛЕНИНГРАД
1927

СВЕДБЕРГ
THE SVEDBERG

ПРОФЕССОР ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ УПСАЛЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

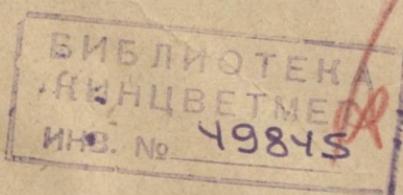
54/19
c-24

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДОВ

ководство в этом
а основной материал, за
шем, что ста
с 92-ма и
циями

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

Н. СКАВРОНСКОЙ и М. СКАНАВИ-ГРИГОРЬЕВОЙ



НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ В. С. Н. Х.
ЛЕНИНГРАД
1927

СОДЕРЖАНИЕ.

Стр.

Предисловие	3
Введение	5
Образование дисперсных систем в вакууме	11

Ультрамикроскопические пленки, полученные конденсацией металлических паров. Структура и стабильность.

Образование дисперсных систем в газах — газовая дисперсионная среда в некоторых случаях заменяется жидкой средой.	15
--	-----------

Микроскопические и ультрамикроскопические пленки, образующиеся при конденсации металлического пара в различных газах. — Чистое термическое парообразование, парообразование при посредстве каналовых лучей. Степень дисперсности и экспериментальные условия. Пропускание перегретого ртутного пара в воду. Погружение раскаленной металлической проволоки в воду. Синтез коллоидов электрической дугой. „Открытая“ Вольтова дуга (или свободная) постоянного тока в газе. Конденсация металлического пара на твердой и жидкой поверхностях. Погруженная в жидкость дуга. Продукты конденсации и дисперсии. Коллоиды, получаемые посредством открытой вольтовой дуги постоянного тока. Дуга прерывистого тока. Вольтова дуга переменного тока высокой частоты с затухающими колебаниями. Дисперсность получающихся систем. Электроды из сплавов. Общее количество продуктов конденсации и дисперсии. Чистота золей. Степень дисперсности продуктов конденсации. Коллоиды, приготовленные переменным током высокой частоты с затухающими колебаниями. Вольтова дуга тока высокой частоты с не затухающими колебаниями. Превращение в пар металлической пластинки или проволоки сильным током. Опыты прежних исследователей Конденсация пересыщенного пара при адиабатическом расширении. Изменение степени дисперсности со степенью пересыщения. Образование дисперсных систем в газах при химических реакциях. Дым. Процессы дисперсии в газах. Пена. Пыль.

Образование дисперсных систем в жидкостях и твердых телах	44
Процессы конденсации.	
Охлаждение. Понижение растворимости. Образование дисперсной фазы в пересыщенном растворе. Химические реакции. Восстановление, окисление, диссоциация, двойное разложение. Сохранение первичной степени дисперсности. Очищение. Органические коллоиды.	
Восстановление. Золи золота. Механизм восстановительного процесса и процесса конденсации. Золотое ядро зародыша. Частицы различных веществ, действующих, как зародыши, при восстановлении золота. Степень дисперсности золей золота. Влияние света при восстановлении золота. Влияние разведения. Образование золотого рубинового стекла. Опыты ранних исследователей над коллоидами золота. Золи серебра. Серебряные зеркала. Скрытое фотографическое изображение. Электролиз растворов серебра. Образование золей серебра освещением металлического серебра, погруженного в спирт или воду. Кипятиение серебра в воде. Классификация восстановительных процессов. Приготовление коллоидов других металлов восстановлением. Опыты прежних исследователей.	49
Окисление. Золи серы. Экспериментальные условия. Дробная коагуляция. Очищение. Электролитическое распыление. Опыты ранних исследователей.	71
Диссоциация. Золи серы. Золи никеля. Органические соединения. Диссоциация солей. Пирозоли. Голубая каменная соль.	77
Двойное разложение. Скорость реакций, экспериментальные условия и степень дисперсности. Концентрация реагирующих ионов. Температура. Природа реагирующих ионов. Медленно протекающие реакции. Образование золей As_2S_3 . Золи других сульфидов. Образование золей гидролизом. Золи— Fe_2O_3 . Опыты прежних исследователей. Разложение солей кислотами и щелочами. Галлоидные соли серебра. Ферроцианиды. Бензозоли натриевых солей.	80
Процессы дисперсии	92
Частичное растворение, растирание, эмульгирование. Окисление золя теллура. Пептизация. Растирание с частичным растворением. Золи циркона, вольфрама и т. д. Золи бора; опыты прежних исследователей. Образование золей простым растиранием. Растирание твердым растворителем. Два различных процесса эмульгирования. Золи ртути. Гомогенизация молока. Эмульгирование жиров и углеводородов	
Именной указатель	103
Предметный указатель	105

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Наука о коллоидах развивается за последние годы настолько быстро, что в настоящее время чрезвычайно затруднительно дать исчерпывающее и вполне современное руководство в этой области химии. Литература, содержащая основной материал, так обширна и так быстро растет с каждым днем, что становится необходимым давать обзоры химии и физики коллоидов в форме отдельных маленьких монографий по каждому важнейшему отделу этой науки. Таким путем можно легче разбираться в важнейших проблемах колloidной химии в зависимости от их значения. Кроме того, удобнее поддерживать интерес к этой науке, выпуская в виде отдельных монографий новые издания тех книг, которые касаются вопросов, развивающихся с особой быстротой.

В первой монографии я хочу дать обзор процессов, которые являются причиной образования коллоидов или гетерогенных систем с относительно большой поверхностью раздела (дисперсные системы по Wo. Ostwald'y) — короче говоря — в ней специально рассматриваются условия, которые определяют степень раздробленности образовавшихся систем. Образование гелей, как изменение состояния дисперсной системы, не будет рассматриваться в этой монографии — здесь вопрос идет, главным образом, об образовании коллоидов из неколлоидного вещества; вопрос о гелях будет разобран в одной из следующих монографий. Желая выделить основные идеи возможно яснее, я избегаю давать детальные указания относительно приготовления различных коллоидов. Такие указания могут быть найдены в моей

книге Herstellung Kolloider Lösungen, Dresden (1909) или в прежних моих статьях, на которые здесь имеются ссылки.

Пользуюсь случаем, чтобы выразить мою глубокую благодарность Emil Hafschek за любезное прочтение рукописи до сдачи ее в печать.

Свебдерг.

Упсала.

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДОВ

В В Е Д Е Н И Е

Вопрос об образовании коллоидов будет всегда тесно связан с именем Thomas'a Graham'a. Он первый указал на коллоиды, как на специальный класс химических систем, и он раньше других исследователей открыл целый ряд методов приготовления коллоидальных растворов (1). Изучение работ первых химиков показало нам, что среди них были такие, которые имели дело с коллоидальными растворами и иногда случайно высказывали правильные соображения относительно конституции коллоидов, например, Berzelius (2), Selmi (3), Faraday (4). Но никто из них не обратил внимания химиков на то обстоятельство, что можно систематически изучать коллоиды экспериментально, как это сделал Graham.

Взгляды Graham'a могут быть формулированы так: „кристаллоиды и коллоиды представляют собой две формы состояния; они уподобляются различным мирам материи“. Самое главное различие их выражено такими словами: „сущность различия между кристаллоидами и коллоидами заключена в их внутренней молекулярной структуре“. Кристалloidные и коллоидные растворы одного и того же вещества должны, согласно этому взгляду, рассматриваться, как содержащие две аллотропические модификации вещества. Изучение коллоидов за последние два десятилетия значительно изменили эту точку зрения. Что коллоидные растворы являются гетерогенными системами, доказано, главным образом, работами Einder и Picton (5) и особенно Zsigmondy (6). При соответственных условиях каждое вещество может быть получено в коллоидальном состоянии, без какого-либо изменения в его интра-молекулярной конституции. Современные исследования рассматривают кол-

лоиды и кристаллоиды, как два мира, с точки зрения экстра-молекулярной, а не интра-молекулярной. Коллоиды суть гетерогенные системы, но благодаря их тонкой структуре и огромной относительной или специфической поверхности, они значительно отличаются от таких систем, которые прежде рассматривались, как гетерогенные. В действительности они как бы образуют границу между этими последними и кристаллоидными растворами. W. Ostwald назвал коллоиды „миром обойденных величин“, потому что раньше они не вызывали к себе особого интереса и изучать их стали сравнительно очень поздно (7). Если система заключает в себе две или больше фаз, одна из которых непрерывна (отвечающая растворителю в обычных растворах кристаллоида), эта непрерывная фаза называется дисперсионной средой; другая же фаза, одна или несколько (соответствующая растворенному веществу в растворах кристаллоидов) называются дисперсными фазами (8). Graham ввел термин „золь“ для коллоидных растворов. Когда вода является дисперсионной средой, мы имеем гидрозоли, когда спирт-алкозоли и т. д.

Коллоидные или дисперсные системы образуются двумя способами, в принципе различными: конденсацией или дисперсией, (9). В первом случае частицы высоко раздробленного тела соединяются друг с другом, образуя меньшую поверхность раздела, чем исходная; во втором случае—тело раздробляется так, что специфическая или относительная поверхность его увеличивается. Во многих случаях различные системы образуются комбинированием обоих процессов—конденсации и дисперсии. Часто при поверхностном наблюдении процесс может быть принят за процесс дисперсии в то время, как более глубокий анализ явления показывает, что в указанных условиях происходит процесс конденсации, который и является непосредственной причиной образования дисперсной системы (10). Примеры таких „процессов ложной дисперсии“ мы имеем в большинстве случаев электрического распыления металлов. Так, обыкновенное распыление металлов электрической дугой есть процесс парообразования металла с последующей конденсацией его в дисперсную систему. В случае электролитического распыления металл часто растворяется в форме химического сое-

динения, затем редуцируется и в то же самое время конденсируется в дисперсную систему. Если принять во внимание состояние системы в период, непосредственно предшествующий образованию дисперсной системы, то может быть точно установлено разграничение процессов образования ее на процессы конденсации и дисперсии.

Процессы конденсации гораздо многочисленнее и распространеннее, чем процессы дисперсии, и совершенно ясно, что в действительности так и должно быть. Так как всякое уменьшение поверхности сопровождается освобождением энергии и обратно, и так как отрицательное поверхностное напряжение не известно, становится ясным, что конденсация есть процесс самопроизвольный, а дисперсия—вынужденный процесс. Конечно, первый процесс происходит много легче, чем последний.

Первым условием для конденсации является существование системы более высокой дисперсности, чем желаемая. Если такая система, чаще всего молекулярная, получается из конденсируемого вещества, это обыкновенно означает возникновение вынужденного процесса (например, распыление металла в электрической дуге). Только в таком случае может затем начаться самопроизвольный процесс (конденсация пара металла в металлический порошок). Вторичным условием для получения посредством конденсации более или менее устойчивой дисперсной системы является нарушение или замедление процесса конденсации—после уменьшения поверхности системы до нужной степени.

Первым условием для дисперсии является наличие конденсированных систем, более низкой степени дисперсности, чем та, которая должна быть получена. Такая низкая степень дисперсности может всегда быть достигнута путем самопроизвольного процесса. Вторым условием для получения хоть сколько-нибудь устойчивой дисперсной системы является нарушение или замедление самопроизвольно протекающего процесса, обратного диспергированию.

Одной из наиболее важных задач при исследовании вопроса об образовании дисперсных систем — является необходимость установить отношение между условиями опыта и степенью дисперсности образующихся систем.

Различие должно быть сделано между первичной степенью дисперсности (11), которая имеется непосредственно после процесса образования коллоидов, и вторичной степенью дисперсности, которая чаще всего появляется очень быстро, вследствие агрегации первичных частиц, т. е. при коагуляции. Далее нужно рассмотреть третичную степень дисперсности, которая появляется в результате процесса, очень медленного в сравнении с двумя первыми, именно,—процесса кристаллизации. В случае конденсации первичная величина частичек определяется числом центров конденсации, на которых осаждается вещество будущей дисперсной фазы, причем первичная величина частичек регулируется запасом вещества в различных центрах конденсации. Если, например, центры зарождались или вводились в системы в продолжение самого процесса, то те центры, которые возникли позднее, получают меньше вещества, чем те, которые образовались раньше, и таким образом они формируются меньшими, чем первые (12). Происхождение центров конденсации может быть различно: I. Они могут присутствовать в системе прежде, чем начнется процесс конденсации, или могут быть введены в нее независимо от процесса, который вызывает конденсацию, например, конденсация пара на ионах в опытах С. Т. Р. Wilson (13) над адиабатическим расширением, осаждение золота на маленькие частицы золота согласно Zsigmondy (14). II. Они могут быть образованы процессом конденсации или в непосредственной связи с ним—(например, обыкновенное превращение золота в коллоидальное золото).

Первый случай, конечно, более прост, и его легко контролировать. Кроме числа центров и переноса вещества к ним, т. е. времени конденсации для каждого отдельного центра, нужно принять во внимание и природу центра или зародыша. Было показано, что некоторые зародыши способны производить конденсацию при высокой степени пересыщения, при низкой же нет, между тем, как другие виды зародышей распространяют свое действие на более низкие степени пересыщения. В таком случае степень дисперсности возрастает с пересыщением.

Во втором случае, где зародыши образуются исключительно, или, главным образом, процессом конденсации, необходимо знать, как они образованы, для того, чтобы установить зависимость между экспериментальными условиями и степенью дисперсности. В этом отношении наше знание еще очень несовершенно. Повидимому, первичная степень дисперсности всегда возрастает с пересыщением и, следовательно, обычно с концентрацией (15). Если, однако, процесс, посредством которого доставлялось вещество для конденсации, протекает недостаточно быстро, может случиться, что пересыщение не повышается, но падает с концентрацией (16). Во многих случаях, где падение степени дисперсности происходит с возрастанием концентрации, оно может быть вызвано тем, что здесь наблюдается не первичная, но вторичная или даже третичная степень дисперсности.

Библиография.

- 1) *Graham*, Phil. Trans., 151, 183 (1861).
- 2) *Berzelius*, Lehrb. d. Chem. Aufl., 3, 65 (1861); 5 Aufl., 2, 269 (1844).
- 3) *Selmi*, Nuovi Ann. di Scienze Natur, Bologna (2), 8, 404 (1847). Cf. Koll-Zeitschr., 8, 113 (1911).
- 4) *Faraday*, Phil. Trans., 147, 145 (1857).
- 5) *Linder and Picton*, Jouru. chem. Soc., 61, 114, 137 and 148 (1892); 67, 63 (1895).
- 6) *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena (1905).
- 7) *Wo. Ostwald*, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, Dresden (1915).
- 8) *Wo. Ostwald*, Koll. Zeitschr., 1, 291 (1907).
- 9) *Svedberg*, Nova acta, Upsala (4), 2, No. 1. p. 3 (1907).
- 10) *Svedberg*, Herstellung kolloider Lösungen, Dresden, p. 1 (1909). *Kohlschütter*, Die Erscheinungsformen der Materie, Leipzig. p. 180 (1917).
- 11) Cf. *Mecklenburg*, Zeitschr. anorg. Chem., 74, 262 (1915). *Odén*, Arkiv för kemi, Stockholm 7, No. 26, p. 4 (1920).
- 12) *Zsigmondy*, Kolloidchemie, 2te Aufl., Leipzig, p. 144 (1918).
- 13) *C. T. R. Wilson*, Phil Trans., A 189, 265 (1897), A 192, 403 (1899).
- 14) *Zsigmondy*, Zeitschr. phys. chem., 56, 65 (1906).