

541.1
Хол.

БІБЛІОТЕКА

Видан. № 3847.

ЧИТАЛЬНИК ФОНД

В

ФІЗИЧЕСКІЙ ОТДѢЛЪ.

ОТДѢЛЪ ПЕРВЫЙ.

КОЛЛОИДАЛЬНЫЙ СЕЛЕНЪ.

П. И. ХОЛОДНАГО.

Многоуважаемыи
Георг Георгиевич
Бе - Мозу
отъ автора

Введеніе.

Коллоидальный растворъ какого-нибудь вещества обыкновенно не бываетъ чистымъ. Присутствіе въ растворѣ веществъ постороннихъ коллоиду такъично, что у нѣкоторыхъ изслѣдователей возникаетъ даже вопросъ о необходимости ихъ присутствія для удержанія коллоида въ растворѣ¹⁾.

Не входя въ разсмотрѣніе того, насколько активна роль примѣсей въ процессѣ растворенія, ограничимся лишь указаніемъ, что коллоидальные растворы болѣе, чѣмъ часто, бываютъ загрязнены или кристаллоидами, или веществами коллоидальной природы, или тѣми и другими вмѣстѣ, и попытки получить чистый растворъ даже такимъ классическимъ пріемомъ, какъ діализъ, приводятъ къ отрицательнымъ результатамъ: часть кристаллоидовъ остается, для удаленія же коллоидовъ этотъ пріемъ и не примѣняется²⁾.

Наблюденія надъ нечистыми растворами, очевидно, не могутъ дать удовлетворительного матеріала для выясненія вопросовъ о природѣ коллоидовъ, такъ какъ данные непосредственнаго опыта будутъ искажены вліяніемъ примѣсей. Отсюда исна необходимость подвергнуть это вліяніе количественному учету. Если мы изъ нечистаго коллоидального раствора удалимъ только коллоидъ, оставивъ нетронутыми сопровождающія его вещества, то получимъ растворъ примѣсей. Такой растворъ въ дальнѣйшемъ будемъ называть ра-

¹⁾ Ed. Jordis. Zeitschr. für Elektrochemie. 10, p. 509—515. 1904.

²⁾ Помимо того, что діализъ не доводить до конца очистки коллоида, онъ обладаетъ и другими недостатками: такъ нѣкоторые мало устойчивые растворы не выдерживаютъ медлительности этого процесса и выдѣляютъ въ осадокъ растворенное вещество.

створителемъ. Соответственное изслѣдованіе растворителя и поможетъ намъ исправить тѣ неточные данные о свойствахъ растворенного коллоида, которые получаются изъ наблюдений надъ нечистыми растворами.

Я уже однажды имѣлъ случай ¹⁾ пойти указаннымъ путемъ изслѣдованія. Мною былъ выдѣленъ растворитель серебряныхъ растворовъ и затѣмъ опредѣлена плотность коллоидального серебра; она оказалась равной плотности серебра металлическаго. Такимъ образомъ выяснилось, что способность растворяться принадлежитъ обыкновенному серебру, а не его аллотропическимъ видоизмѣнѣямъ, какъ можно было бы думать ²⁾ на основаніи опредѣленій плотностей коллоидального серебра сдѣланныхъ безъ введенія поправки на растворитель.

Методъ, примѣненный мною, новъ, при изслѣдованіи же коллоидовъ требуется особая осторожность вслѣдствіе недостатка свѣдѣній объ ихъ свойствахъ, поэтому оказалось необходимымъ применить тотъ же методъ къ опредѣленію той же величины, но для другого вещества, именно коллоидального селена. Растворы селена я счелъ наиболѣе пригодными для моей цѣли, такъ какъ этотъ элементъ по своимъ химическимъ ³⁾ и физическимъ свойствамъ далеко отстоитъ отъ серебра, и составъ растворителя здѣсь совершенно иной; очевидно, изслѣдованіе дастъ или нечто новое, или же ярче оттѣнить и придать общность выводамъ, сдѣланнымъ изъ наблюдений надъ серебромъ.

I. Полученіе растворовъ селена и описание ихъ свойствъ.

Растворы селена получены впервые Шульце въ 1885 году ³⁾ дѣйствиемъ SO_2 на SeO_2 , взятыхъ въ водныхъ растворахъ. SO_2 играетъ роль восстановителя, жидкость постепенно окрашивается въ красный цветъ, затѣмъ выпадаетъ осадокъ красного селена. Этотъ осадокъ способенъ растворяться при прибавленіи воды.

Въ 1902 году A. Gutbier ⁴⁾ получилъ растворъ селена, возстановляя селенистый ангидридъ гидратомъ гидразина.

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 (2), р. 585—601. 1903.

²⁾ Такое мнѣніе является распространеннымъ и пустившимъ глубокіе корни (см. напр. Менделѣевъ «Основы химіи», р. 756—757. 1903). Однако слѣдуетъ думать, что способность растворяться есть лишь новое свойство давно известныхъ формъ матерій, считаемыхъ обыкновенно нерастворимыми.

³⁾ H. Schulze. Journ. f. prakt. Chemie. 32, р. 390—407. 1885.

⁴⁾ A. Gutbier. Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, р. 107. 1902.

Я пользовался реакцией Шульце въ виду большей доступности газогенератора. Необходимый материалъ заготовлялся следующими способами.

Se O₂: продажный селенъ (препарать Мерка) растворялся въ крѣпкой азотной кислотѣ¹⁾ при нагреваніи. По раствореніи жидкость до-суха выпаривалась, и полученный сырой продуктъ помѣщался въ пробирки, занимая около половины каждой изъ нихъ. Нагреваніемъ низа пробирки, сначала осторожнымъ, SeO₂ возгонялся и осаждался въ верхней ея части. По окончаніи возгонки пускалась струя воды выше того мѣста, до которого доходилъ сырой продуктъ и по надтреснутому мѣсту низъ пробирки, содержащей нелетучія вещества, отбивался легкимъ ударомъ. Возгонянный Se O₂ извлекался изъ оставшейся части пробирки и растворялся въ водѣ. По раствореніи онъ оказывался часто мутнымъ, вѣроятно, вслѣдствіе присутствія почти нерастворимой²⁾ телуростой кислоты. Муть отфильтровывалась, и фильтратъ разбавлялся водой съ такимъ разсчетомъ, чтобы на 10 гр. SeO₂ приходилось 100 гр. воды, иногда послѣ разбавленія растворъ опять слегка мутился. Для получения коллоидальнаго селена брались растворы, доведенные фильтрованиемъ до полной прозрачности.

SO₂: Растворъ SO₂ приготавлялся насыщениемъ воды газомъ, идущимъ непосредственно изъ бомбы съ сгущенной сѣрнистой кислотой. Затѣмъ опредѣлялась плотность полученного раствора и по таблицамъ составлялось сужденіе о количественномъ содержаніи раствореннаго газа. Лучше всего брать свѣжіе 7%—9% растворы.

Способъ Шульце пришлось разработать сообразно преслѣдуемымъ мною специальнымъ цѣлямъ: главнымъ образомъ имѣлось въ виду получение растворовъ со значительнымъ содержаніемъ селена, и по возможности чистыхъ. Такъ какъ при реакціи получается осадокъ селена, исчезающій при прибавленіи воды, то, очевидно, появленіе его обусловливается наличностью чрезмѣрной концентраціи некоторыхъ продуктовъ реакціи.

Если мы какимъ нибудь образомъ удалимъ (хотя бы отчасти) эти вещества, мѣшающія растворенію, то тѣмъ самымъ дадимъ селену возможность проявить въ необходимой мѣрѣ его способность растворяться. Для этой цѣли жидкость, содержащая осадокъ селена, разливалась въ пробирки (емкость каждой около 10 кб. см.) и под-

¹⁾ Менделѣевъ. Основы химии, р. 653. 1903.

²⁾ H. Moissan. Traité de Chimie minérale. I, p. 519. 1904.

вергалась вращению на центрифугѣ со скоростью отъ одной до двухъ тысяч оборотовъ въ минуту. Послѣ того какъ селенъ осѣлъ, просвѣтлившійся растворъ выливался, и остатки его смывались со стѣнокъ пробирки.

Однако оказалось, что отцентрифугованный селенъ растворяется не вполнѣ. Это ослабленіе растворимости не наблюдается, если устранить сильное разогрѣваніе, имѣющее мѣсто при возстановленіи SeO_2 ; поэтому реагирующіе растворы и сосудъ, въ которомъ идетъ реакція, охлаждались льдомъ, и кромѣ того во взаимодѣйствіе вводились небольшія количества SeO_2 и SO_2 . Избѣгалось также излишнее накопленіе въ пробиркахъ отцентрифугованного селена¹⁾.

Перейдемъ теперь къ описанію свойствъ полученныхъ растворовъ. Цвѣтъ ихъ кроваво-красный, при достаточномъ разбавленіи водой преобладаетъ оранжевый оттенокъ. Они опалесцируютъ, но слабо; обладаютъ удовлетворительной устойчивостью и прозрачны значительно больше соответствующихъ по концентраціи серебрянныхъ растворовъ²⁾.

Отношеніе слабыхъ (1.5%) растворовъ къ прибавленію различныхъ веществъ можетъ быть иллюстрировано слѣдующей таблицей.

Табл. 1.

Выпадаетъ нерастворимый осадокъ селена отъ прибавленія:

сѣрнокислого	калія
хлористаго	»
хромовокислого	»

1) Вотъ некоторые, наиболѣе важные детали производства коллоидальнаго селена. Къ десяти кг. см. 10% раствора SeO_2 приливается около двѣнадцати-девяти кг. см. 7%—9% раствора SO_2 , но не сразу, а по частямъ, въ три приема. Жидкость считалась годной къ обработкѣ на центрифугѣ, если изъ прозрачной кроваво-красной она становилась непрозрачной сургучно-краснаго цвета. Если не упущенъ подходящій моментъ, то при отцентрифуговываніи на днѣ пробирки осаждается темно-вишневый, почти черный осадокъ селена. Когда весь селенъ изъ порціи въ 10 кг. см. раствора SeO_2 отцентрифугованъ, и просвѣтлившаяся жидкость удалена, можно приступить къ растворенію осѣвшаго коллоида. Воды можно брать весьма малыя количества, такъ какъ селенъ превосходно растворяется, особенно при перемѣшиваніи стеклянной палочкой. Получившійся растворъ сливаются въ чистый сосудъ, гдѣ и накапливается по мѣрѣ обработки новыхъ порцій SeO_2 .

2) Значительная прозрачность зависитъ очевидно отъ прозрачности того виодизмѣнія селена, которое находится въ растворѣ.

щавелевокислого натрія
лимоннокислого »
соды
буры
уксуснокислого аммонія
хлористаго »
їдкаго кали
слабой соляной кислоты
слабой сѣрной »

Совершенно не сворачиваются селена:

щавелевая кислота
виная »
слабая уксусная »
нашатырный спиртъ.

До какихъ количествъ можетъ быть доведено содержаніе селена въ растворѣ, я не изслѣдовалъ. Во всякомъ случаѣ растворимость его весьма велика; такъ, прибавляя къ раствору все новыя и новые количества растворимаго селена, можно безъ труда получить растворы, гдѣ на 100 гр. селена приходится 170 гр. воды, и при этомъ послѣднія прибавляемыя порціи растворяются такъ-же хорошо, какъ и первыя. Такой растворъ, однако, мало устойчивъ, чѣрезъ нѣсколько часовъ онъ застуднѣваетъ, выдѣляя при этомъ немнога воды. Студень рѣжется ножемъ, при нагрѣваніи на водяной банѣ сворачивается, какъ свитокъ, не смотря на значительную (не менше одного миллиметра) толщину. Застуднѣваютъ и болѣе слабые растворы; это наблюдалось, напримѣрь, для такихъ, гдѣ 100 гр. селена приходится на 780 гр.¹⁾ и на 767 гр.²⁾ растворителя.

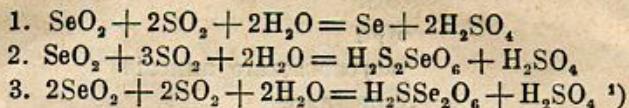
Значеніе этого явленія не маловажно, такъ какъ имъ скрѣпляется связь между коллоидальными растворами простыхъ тѣлъ и растворами тѣлъ сложнаго состава, до бѣлковъ включительно.

Таковы въ общихъ чертахъ свойства коллоидальнаго селена. Я приведу еще описание свойствъ растворителя, изслѣдователь который необходимо для того, чтобы съумѣть его выдѣлить. По Шульце

¹⁾ Этотъ растворъ стоялъ въ закрытой стеклянкѣ поверхъ сѣроуглерода.

²⁾ Растворъ застуднѣвѣлъ въ присутствіи ртути.

реакція между селенистымъ ангидридомъ и сѣрнистымъ газомъ идетъ согласно слѣдующимъ уравненіямъ:



Лиши по первому уравненію получается коллоидальный селенъ, второе и третье даютъ селенъ содержащія кислоты и слѣдовательно должны мѣшать какъ полученню растворовъ, понижая выходы изслѣдуемаго коллоида, такъ и самому изслѣдованію, усложняя составъ растворителя. Мнѣ не удалось добиться, чтобы реакція шла только по первому уравненію; всегда получаются тѣ или иные соединенія, содержащія въ своемъ составѣ селенъ. Присутствіе ихъ легко доказать слѣдующимъ простымъ способомъ: растворъ селена я обрабатывалъ чистымъ костянымъ углемъ, до обезцвѣчиванія; по отфильтрованіи получается прозрачная, слабо желтая жидкость, не содержащая коллоида. При стояніи (особенно на свѣту), при кипяченіи, жидкость мутится, выдѣляя селенъ, отъ прибавленія амміачнаго раствора окиси серебра выпадаетъ (при нагреваніи) осадокъ селенистаго серебра. Эти реакціи указываютъ на присутствіе въ растворителѣ сложныхъ селенъ содержащихъ соединеній. Нѣкоторые изъ нихъ неустойчивы, другія болѣе или менѣе постоянны; состава ихъ я не изслѣдовалъ, не желая уклониться въ сторону. Второе и третье изъ вышеприведенныхъ уравненій Шульце могутъ дать понятіе о характерѣ этихъ соединеній ²⁾.

И такъ при работѣ съ коллоидальнымъ селеномъ пришлось столкнуться съ растворителемъ, составъ которого неустойчивъ и мѣняется со временемъ; эта неустойчивость ставитъ существенные преграды дальнѣйшему изслѣдованію. Въ самомъ дѣлѣ, намъ надо выдѣлить растворитель, точно соответствующій раствору, но пока онъ будетъ выдѣленъ, онъ уже измѣнится и соответствіе нарушиется.

Учесть вліяніе времени на составъ растворителя врядъ ли возможно, гораздо лучше уничтожить эти легко измѣняющіяся соединенія. Такъ какъ уничтоженіе должно вестись въ присутствіи кол-

¹⁾ H. Schulze. Journ. f. prakt. Chem. 32, p. 390—407. (1885)

²⁾ Несомнѣнно, что въ растворителѣ есть кислоты, получающіяся согласно второму и третьему уравненію Шульце, но возможно присутствіе и другихъ соединеній, такъ какъ мнѣ случалось иногда наталкиваться на несогласіе между наблюденіями Шульце и моими.

лоида, то, чтобы не повредить его надо действовать весьма осторожно.

Предварительные опыты с растворами обезвреженными животным углем показали, что все неустойчивые соединения быстро разрушаются, если раствор довести при помощи аммиака до слабой щелочной реакции. Аммиакъ не сворачивает коллоидального селена¹⁾ следовательно его можно пустить въ дѣло и въ присутствии коллоида. Какъ оказалось изъ тѣхъ же опытовъ, на процессъ разрушения требуется около одного часа.

Ввиду некоторыхъ обстоятельствъ, указанныхъ во второй главѣ, аммиакъ по минувшему въ немъ надобности нейтрализовался щавелевой кислотой.

Такие растворы, обработанные аммиакомъ и щавелевой кислотой,шли въ дальнѣйшую работу.

II. Выдѣленіе растворителя при помощи сѣроуглерода.

Въ основу этого способа положено слѣдующее любопытное явленіе: если взять растворъ коллоидального селена и прибавить къ нему сѣроуглеродъ, то прежде всего незначительная часть селена въ немъ растворится, а затѣмъ въ сѣроуглеродномъ слоѣ, мало по малу, появляются темно-красные кристаллы селена. Количество ихъ все увеличивается и, наконецъ, процессъ заканчивается полнымъ удалениемъ селена изъ коллоидального раствора. Роль сѣроуглерода при этомъ сводится къ роли среды, передающей вещества отъ одной аллотропической модификаціи съ меньшей плотностью (коллоидальный селенъ) къ другой, плотность которой больше (селенъ кристаллическій)²⁾.

Ясно, что при этомъ изъ раствора не уводится ничего кроме коллоида, и этотъ процессъ могъ бы служить прекраснымъ средствомъ для выдѣленія растворителя, если бы самъ сѣроуглеродъ не измѣнялъ состава послѣдняго; однако онъ измѣняетъ и измѣняетъ по двумъ направлениямъ: во первыхъ CS_2 растворяется въ водѣ растворителя, и во вторыхъ вступаетъ въ соединеніе съ некоторыми изъ его составныхъ частей, что обусловливается присутствиемъ свободного аммиака. Оба эти препятствія не трудно преодолѣть: на растворимость сѣроуглерода легко сдѣлать поправку,

¹⁾ См. табл. 1.

²⁾ Плотность селена коллоидального и кристаллическаго указана дальше въ главѣ четвертой.

амміакъ же можетъ быть нейтрализованъ. Введеніе поправки зависить отъ того, какое свойство коллоида изслѣдуется; дальше, въ третьей главѣ, будетъ показано, какъ ввести ее при опредѣлении плотности коллоидального селена, относительно же нейтрализаціи амміака слѣдуетъ замѣтить, что операция эта должна быть произведена какой нибудь кислотой, не сворачивающей коллоида, напримѣръ, щавелевой¹⁾). Хотя избытокъ этой кислоты самъ по себѣ и не вредитъ коллоиду, но соли ея увеличиваютъ опалесценцію раствора, а при избыткѣ и вовсе сворачиваютъ селенъ. Поэтому необходимо доводить количество этихъ солей до минимума. Достигается это безъ труда, не надо только при обработкѣ амміакомъ брать избытки послѣдняго. При извѣстной осторожности можно получить достаточно хорошия растворы, правда не столь устойчивые, какъ до обработки амміакомъ и щавелевой кислотой, но все же вполнѣ прозрачные, и при сильномъ разведеніи лишь слабо опалесцирующіе. Послѣ пятиминутнаго отцентрифуговыванія²⁾ растворъ считался окончательно годнымъ для выдѣленія растворителя при помощи сѣроуглерода³⁾. Около 25 кб. см. раствора помѣщалось въ стеклянку съ притертой пробкой, туда же наливалось около 10 лт. чистаго CS₂. Пробка заливалась парафиномъ, сосудъ вкладывался въ деревянную коробку, и послѣдняя привязывалась къ особой качалкѣ, где смѣсь и перебалтывалась. Черезъ нѣсколько часовъ выдѣлялся безцвѣтный растворитель.

III. Опредѣлениe плотности коллоидального селена.

Имѣя растворы съ достаточнымъ содержаніемъ селена и соотвѣтствующій каждому раствору растворитель, можно приступить

¹⁾ См. таб. I.

²⁾ Еще одна деталь; на поверхности растворовъ образуются пленки, состоящія изъ селена. Присутствіе этихъ пленокъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напримѣръ, при наполненіи пикнометра растворомъ, нежелательно. Удалять ихъ слѣдующимъ образомъ: послѣ отцентрифуговыванія почти полныя пробирки доливались водой такъ, чтобы вода выступала поверхъ края стекла. Выступившая жидкость съ плавающими на ней пленками срывалась фильтрованной бумагой. Изъ пробирокъ растворъ сливался въ колбу, доводился до желаемой степени разбавленія, взвешивался для уравненія концентраціи во всей массѣ жидкости и тотчасъ же пускался въ дѣло.

³⁾ Выѣсто сѣроуглерода можно брать любое изъ веществъ, растворяющихъ селенъ и трудно растворимыхъ въ водѣ. Среди нихъ, вѣроятно, можно найти не вступающее ни въ какія соединенія съ амміакомъ растворителя, и тогда не надо будетъ обработки щавелевой кислотой.

къ определению плотности коллоидального селена. Пусть B будетъ масса растворителя въ определенномъ объемѣ, и δ его плотность. Растворимъ въ немъ некоторое количество селена M и удалимъ вытесненную при этомъ часть растворителя. Обозначая черезъ x плотность растворенного селена, массу удаленной жидкости можно выразить черезъ $\frac{M}{x}$. Въ результатѣ, въ объемѣ, занятомъ прежде растворителемъ, получимъ растворъ селена. Если масса этого раствора будетъ A , то

$$A = B + M - \frac{M}{x} \delta.$$

Слѣдуетъ имѣть ввиду, что x будетъ плотностью растворенного селена лишь въ томъ случаѣ, когда при раствореніи не произойдетъ какихъ либо объемныхъ измѣненій. Если послѣднія имѣютъ мѣсто, то x будетъ зависѣть отъ концентраціи раствора¹⁾ и отъ состава растворителя²⁾.

Для нахожденія x необходимо знать A , B , M и δ . Опредѣлялись эти величины слѣдующимъ образомъ:

Определение A: растворъ селена наливался въ Менделѣевскій пикнометръ³⁾. Послѣдній помѣщался въ тающій ледъ. Когда термометръ пикнометра устанавливался на нуль, производился въ зри-тельную трубу отсчетъ тѣхъ дѣленій на капиллярахъ, до которыхъ доходилъ растворъ. Разность между вѣсами наполненного и пустого пикнометра и даетъ A . Часть раствора, оставшаяся посмѣ наполненія пикнометра, шла для выдѣленія растворителя.

Определение B: растворитель послѣ выдѣленія помѣщался въ плотно закрытую пробирку, где и отцентрифуговывался (отъ взвѣшеныхъ частицъ сѣроуглерода) въ теченіе 30 минутъ при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

Изъ пробирокъ жидкость поступала въ пикнометръ, где и от-считывался определенный ея объемъ. Температурные условия и точность отсчета тѣ же, что и при определеніи A . Однако разность между вѣсами наполненного и пустого пикнометра не даетъ еще искомой величины B ; надо ввести поправку на растворенный въ растворителѣ сѣроуглеродъ.

¹⁾ Какъ для растворовъ солей.

²⁾ X можетъ зависѣть отъ состава растворителя напр. въ томъ случаѣ, если раствореніе сопровождается химическими соединеніями селена съ составными частями растворителя.

³⁾ Емкость пикнометра около 10 кб. см.

Для нахождения этой поправки приготавлялся растворъ, по составу подходящій къ растворителю¹⁾, и опредѣлялась его масса (въ определенномъ объемѣ) до взвешивания съ сѣроуглеродомъ и послѣ взвешивания. Взвешивание велось приблизительно столько же времени, сколько требуется для выдѣленія растворителя и затѣмъ растворъ отцентрифуговывался 30 минутъ при 1300—1400 оборотахъ въ минуту. Словомъ, повторялись всѣ операции, имѣющія мѣсто при выдѣленіи растворителя.

Вотъ результаты наблюдений:

Т а в л и ц а 2.

Наблюдение.	Растворъ до обработки сѣроуглеродомъ.	Растворъ послѣ обработки сѣроуглеродомъ.	Сколько всего времени растворъ находился въ присутствіи CS_2 (а). Сколько времени онъ перебалтывался на качалкѣ (б).	Время и число оборотовъ въ минуту при отцентрифуговываніи.	Поправка на растворимость сѣроуглерода.
1	10,1500 гр.	10,1530 гр.	(а) 4 часа. (б) 4 часа.	30 мин. при 1300—1400 оборотовъ въ минуту.	0,0030 гр.
2	10,1432 гр.	10,1461 гр.	(а) 19 часовъ. (б) 7,5 часовъ.	30 мин. при 1200—1400 оборотовъ въ минуту.	0,0029 гр.

Для каждого наблюденія приготавливались отдельные, а потому, должно полагать, разно составленные растворы. Прибавка въ всѣ послѣ обработки сѣроуглеродомъ въ обоихъ случаяхъ одинакова, и къ тому же весьма близка къ тому измѣненію въ всѣхъ (0,0031 гр.)²⁾ которое вызывается растворенiemъ сѣроуглерода въ чистой водѣ: она, слѣдовательно, не зависитъ отъ количественныхъ различий въ

¹⁾ Получить такую жидкость не трудно. Я попрошу читателя припомнить ту часть первой главы, где описывается получение растворовъ селена. Послѣ отцентрифуговыванія осадка растворимаго селена тамъ получается растворъ, содержащий всѣ тѣ вещества, которыми опредѣляется составъ растворителя. Этотъ растворъ разбавлялся водой до концентраціи растворителя, обрабатывался амміакомъ, щавелевой кислотой и освобождался отъ выдѣлившагося селена чистымъ животнымъ углемъ. Отфильтрованная жидкость служила матеріаломъ для нахождения поправки на растворенный сѣроуглеродъ.

²⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 (2), р. 585—601. 1903.

составѣ растворителя и, вычитая ее изъ числа полученного раньше указаннмъ взвѣшиваніемъ любого выдѣленного при помощи сѣроуглерода растворителя, можно получить точное число для величины В.

Определеніе М: сосудъ, употреблявшійся для выдѣленія растворителя, былъ сдѣланъ изъ тонкаго стекла съ хорошо пришлифованной пробкой и вообще годился для взвѣшиванія въ немъ жидкостей. Количество налитаго въ него селеноваго раствора точно взвѣшивалось. Послѣ взвѣшиванія приливался сѣроуглеродъ, и затѣмъ слѣдовало выдѣленіе растворителя. Селенъ при этомъ переходилъ, какъ уже сказано, въ сѣроуглеродный слой; часть его выпадала въ видѣ красныхъ кристалловъ, часть же была растворена въ сѣроуглеродѣ. Выдѣленный растворитель шелъ на наполненіе пикнометра, и остатки его тщательно удалялись изъ сосуда многократнымъ промываніемъ водой. Затѣмъ сѣроуглеродъ вмѣстѣ съ селеномъ перемѣщался въ коническую колбочку, гдѣ и выпаривался на водяной банѣ; чтобы выпаривание шло спокойно, прибавлялось немного спирта.

Послѣ удаленія сѣроуглерода селенъ переводился въ особый фильтръ¹⁾ заряженный азбестомъ, гдѣ тщательно промывался сперва горячимъ спиртомъ, а потомъ эфиромъ. Послѣ промыванія эфиръ удалялся просасываніемъ воздуха, фильтръ съ селеномъ ставился въ сушильный шкафъ, гдѣ выдерживался нѣсколько часовъ при температурѣ около 130°С. и доводился до постояннаго вѣса. Промывныя воды обыкновенно содержали немного (слѣды) селена, про скочившаго сквозь фильтръ; они выпаривались и количество содержащагося въ нихъ селена опредѣлялось²⁾. Такимъ образомъ можно найти все количество селена, бывшаго въ коллоидальномъ состояніи въ определенной заранѣе массѣ раствора. Зная отношеніе этой

¹⁾ Фильтръ состоитъ изъ воронки и пробирки приспособленной для отсыванія (см. каталогъ Гр. Hugershoff 1904 г., № 850) фильтръ работает замѣчательно хорошо, онъ нисколько не гигроскопиченъ, не выщелачивается при промываніи и послѣ удаленія селена крѣпкой азотной кислотой вполнѣ принимаетъ свой первоначальный вѣсъ.

²⁾ Выпариваніе велось въ стаканчикѣ. Выдѣлившійся селенъ переводился въ сколько возможно въ фильтръ, часть его однако оставалась на стѣнкахъ стакана. Оставшійся, плотно приставшій селенъ прополаскивался спиртомъ и эфиромъ, затѣмъ просушивался и взвѣшивался вмѣстѣ со стаканомъ; послѣ взвѣшиванія селенъ стирался полотенцемъ, и пустой стаканъ опять взвѣшивался; по разности можно найти массу селена, приставшаго къ стѣнкамъ стакана.

массы къ А, нетрудно вычислить М, количество коллоидального селена въ А.

Определение б: определение этой величины сводится къ нахождению отношения массы растворителя къ ея объему. Масса растворителя въ объемѣ пикнометра уже определена (В), найти объемъ пикнометра не составляетъ труда, и такимъ образомъ все величины необходимы для решения нашего уравнения относительно х могутъ быть найдены изъ опыта. Въ слѣдующей главѣ указано численное значение х для растворовъ четырехъ различныхъ концентраций.

IV. Результаты определения плотности коллоидального селена.

При измѣрении величинъ А, В и М приняты во вниманіе всѣ обстоятельства, могущія отозваться на 0,0005 гр. взвѣшиваемыхъ массъ. Но не превышаетъ ли точность взвѣшиванія точности другихъ операций, имѣющихъ мѣсто во время работы? Главнѣйшая изъ этихъ операций слѣдующая: наполненіе пикнометра такъ, чтобы въ немъ не было пузырьковъ воздуха и взвѣшенныхъ частицъ селена, правильный отсчетъ дѣленій на капиллярахъ, хорошая промывка кристалловъ селена и точное выдѣленіе растворителя. Первые три операции вполнѣ въ рукахъ исследователя, и ихъ можно подогнать подъ желаемую точность, относительно же четвертой можно сомнѣваться.

Разрѣшить сомнѣніе не трудно, если припомнить все, что касается выдѣленія растворителя. Выдѣленіе его можетъ быть неточнымъ, или потому что селенъ уводить изъ раствора сопутствующія ему вещества, или же потому, что сѣроуглеродъ вступаетъ въ какія либо соединенія съ растворителемъ. Однако селенъ переходить въ сѣроуглеродъ въ такомъ видѣ, который исключаетъ возможность захвата составныхъ частей растворителя; форма выдѣлившагося селена кристаллическая, и кристаллы достаточно крупны. Что же касается соединеній CS_2 съ растворителемъ, то во первыхъ растворители несомнѣнно разнаго количественного состава одинаково измѣняются въ всѣ послѣ обработки сѣроуглеродомъ, и во вторыхъ измѣняются на ту же величину, какъ если бы они состояли изъ чистой воды. Слѣдовательно сѣроуглеродъ не вступаетъ въ соединеніе съ составными частями растворителя, онъ только растворяется, а растворимость всегда можетъ быть подвергнута количественному учету, что мною и сдѣлано введеніемъ соответственной поправки (см. табл. 2). Я полагаю въ дальнѣйшемъ, что раствор-

ритель выдѣленъ съ такой точностью, которая вполнѣ соотвѣтствуетъ точности измѣрѣнія его массы. Слѣдуетъ замѣтить, что х предсталяетъ собой плотность при 0°С, такъ какъ при этой температурѣ измѣрены А и В.

Первое наблюденіе.

Для приготовленія селеноваго раствора были взяты десятипроцентный растворъ SeO₂, и семипроцентный SO₂. Полученный растворъ селена послѣ обработки амміакомъ и щавелевой кислотой почти не измѣнился. Опалесцируетъ, но удовлетворителенъ.

$$A = 10,7330 \text{ гр.}$$

Количество раствора селена въ сосудѣ для вѣбалтыванія = = 22,2686 гр.

Обработка сѣроуглеродомъ продолжалась около 20 часовъ, часть этого времени потрачена на вѣбалтываніе. Выдѣленный растворитель отцентрифуговался $\frac{1}{2}$ часа при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

$$B (\text{съ поправкой на раствореоный CS}_2) = 10,1147 \text{ гр.}$$

$$\delta = 1,004 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Остатки растворителя сохранялись въ пробиркѣ около $3\frac{1}{2}$ сутокъ на свѣту, и за это время успѣло появиться лишь едва замѣтный налѣтъ на стѣнкахъ ¹⁾.

Количество селена, бывшаго въ сосудѣ для вѣбалтыванія = 1,6773 гр.

Промытые воды не выпаривались, такъ какъ были совершенно прозрачны ^{2).}

$$M = 0,8084 \text{ гр.}$$

¹⁾ Я привожу время, въ теченіи котораго производилось выдѣленіе растворителя, и время, послѣ котораго происходитъ замѣтное разложеніе послѣдняго. По этимъ двумъ даннымъ можно составить нѣкоторое сужденіе о прочности растворителя и вѣдѣть съ тѣмъ неизмѣнености его за время, потраченное на выдѣленіе.

²⁾ Слѣдовало бы и здѣсь, какъ это сдѣлано при остальныхъ наблюденіяхъ, выпарить промытые воды и поискать въ нихъ селена. Упущеніе это впрочемъ маловажно, такъ какъ селена въ промытыхъ водахъ оказывается весьма немного, да и на долю М изъ этого количества приходится лишь около половины.

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 7,5 гр. селена.

$$x = 4,27 \pm 0,01 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Второе наблюдение.

Въ реакцію введены: десятипроцентный растворъ SeO_4 , и семи процентный SO_2 .

Обработка амміакомъ и щавелевой кислотой мало измѣнила растворъ.

$$A = 11,0178 \text{ гр.}$$

Масса раствора въ сосудѣ для взбалтыванія = 25,6056 гр.

Обработка сѣроуглеродомъ продолжалась 6 часовъ. Растворъ обезцвѣтился. Для того, чтобы узнать не идутъ ли реакціи разложенія въ растворителе, часть его была взята и налита въ пробирку. Черезъ 12 часовъ не произошло никакихъ измѣненій; оставшійся растворитель (пробывшій въ присутствіи CS_2 18 часовъ) отцентрифуговывался при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на растворенный CS_2) = 10,1306 гр.

$$\delta = 1,005 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Количество селена въ сосудѣ для взбалтыванія = 2,6990 гр. (0,0009 гр. извлечены изъ промывныхъ водъ, которая оказались слегка мутноваты).

$$M = 1,1613 \text{ гр.}$$

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 10,5 гр. селена.

$$x = 4,26 \pm 0,01 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Третье наблюдение.

Въ реакцію введены: десяти-процентный растворъ SeO_4 , и девяты процентный SO_2 . Послѣ обработки амміакомъ и щавелевой кислотой растворъ селена измѣнился мало.

$$A = 10,9584 \text{ гр.}$$

Масса раствора налитаго въ сосудѣ для взбалтыванія 29,0342 гр.

Обработка сѣроуглеродомъ продолжалась 6 часовъ; растворитель отцентрифугованъ $\frac{1}{2}$ часа при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на CS_2) 10,1293 гр.

$$\delta = 1,005 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Количество селена въ сосудѣ для взбалтыванія 2,4785 гр.
(0,0011 гр. извлечено изъ промынныхъ водъ).

$$M = 1,0849 \text{ гр.}$$

$$x = 4,26 \pm 0,01 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 9,9 гр. селена.
Четвертое наблюденіе.

Взяты для реакціи: десяти-процентный растворъ SeO_2 и семи-процентный SO_2 .

Этотъ растворъ отъ обработки амміакомъ и щавелевой кислотой измѣнился сильнѣе прочихъ, но все же удовлетворителенъ.

$$A = 10,5190 \text{ гр.}$$

Количество раствора селена налитаго въ сосудъ для взбалтыванія = 18,6941 гр. Обработка сѣроуглеродомъ велась 17 часовъ (растворитель выдѣлился черезъ 3 часа, но за позднимъ временемъ оставленъ стоять на ночь).

Отцентрифуговываніе длилось $\frac{1}{2}$ часа при 1300—1400 оборотахъ въ минуту.

В (съ поправкой на CS_2) 10,1124 гр.

$$x = 1,004 \frac{\text{гр.}}{\text{кб. см.}}$$

Количество селена въ сосудѣ для взбалтыванія 0,9455 гр.
(0,0007 гр. извлечено изъ промынныхъ водъ).

$$M = 0,5320 \text{ гр.}$$

$$x = 4,26 \pm 0,02 \frac{\text{гр.}^1}{\text{кб. см.}}.$$

Концентрація: на 100 гр. раствора приходится 5,0 гр. селена.

Сведя всѣ четыре наблюденія въ одно мѣсто, получимъ слѣдующую таблицу (см. стр. 143).

Переходя къ тѣмъ выводамъ, какіе можно сдѣлать на основаніи данной таблицы, прежде всего слѣдуетъ отмѣтить, что x въ предѣлахъ наблюденій есть постоянная величина, независящая отъ концентраціи селена въ растворѣ.

¹⁾ Точность наблюденій подсчитывалась слѣдующимъ образомъ: я полагаю, что возможная ошибка за время всѣхъ взвѣшиваній и другихъ манипуляцій = 0,0005 гр. Складывая и вычитая 0,0005 съ той величиной, гдѣ эта приватка оказывается особенно сильно, напр. съ B и получимъ x вышеприведенной точности.

Отсюда выходитъ, что объемы селена и растворителя только суммируются, объемныхъ же измѣнений, столь обычно встречающихся при раствореніи кристалловъ, здѣсь не наблюдается.

Изъ сказанаго вытекаетъ, какъ слѣдствіе, что число для x , равное въ среднемъ 4,26, опредѣляетъ собой плотность растворяющагося селена и до его растворенія. Число 4,26 есть вмѣстѣ съ тѣмъ плотность тѣхъ маленькихъ частичекъ, которыя неизвѣстными силами удерживаются въ растворителѣ, и которая для коллоидальныхъ растворовъ служатъ замѣной молекулъ и іоновъ растворовъ обыкновенныхъ.

Посмотримъ теперь, представляеть ли растворимый селенъ какое-нибудь новое аллотропическое видоизмѣненіе селена, или въ растворѣ имѣется одно изъ уже извѣстныхъ.

ТАВЛИЦА 3.

x гр. на кб. см. при $t = 0^{\circ}$ Ц.	Концентрація : на 100 гр. раствора приходится селена.
4,26 \pm 0,02	5,0 гр.
4,27 \pm 0,01	7,5 *
4,26 \pm 0,01	9,9 *
4,26 \pm 0,01	10,5 *

Для селена извѣстно нѣсколько модификацій, способы ихъ получения и свойства слѣдующія.

Аморфныя видоизмѣненія:

а) красный порошкообразный селен получается, при дѣйствіи восстановителей (SO_2 , Zn , Fe , $SnCl_2$, H_3PO_3) на холду при разбавленіи водой растворовъ селена въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, при разложеніи кислотами (HCl) солей мало устойчивыхъ селенъ содержащихъ кислотъ (K_2SSeO_3 , $KSeCN$, соединенія, получающіяся при дѣйствіи SO_2 на SeO_2), при окисленіи на воздухѣ H_2Se и при электролизѣ послѣдняго ¹⁾.

¹⁾ O. Dammer. Handbuch der anorganischen Chemie. I, p. 673. 1892.

Плотность порошкообразного селена:

Rammelsberg 4.27—4.34
Schaffgotsch 4.245—4.275 ¹⁾.

При нагревании около 40° красный порошокъ чернеетъ, сохраняя плотность неизменной (4,264) ²⁾.

b) Стекловидный селенъ получается при быстромъ охлаждении всякаго другого расплавленного селена. Онъ ломокъ, распыляется, стекловидно блестящъ, цветъ его синевато-черный, какъ у вороненой стали, черту даетъ красную, такъ какъ въ тонкомъ слоѣ просвечиваетъ краснымъ цветомъ; определенной температуры плавления не имѣеть, уже при 40°—60° размягчается, расплавленный и вновь охлажденный затвердѣваетъ не сразу, некоторое время остается мягкимъ и тянется въ нитку.

Плотность стекловиднаго селена ³⁾:

Шафгочъ 4,282 ($t = 20^{\circ}$)
Берцеліусъ 4,4—4,32
Рафке 4,28

По моему определению $4,278 \pm 0,001 (\delta^{\circ}/_4)$.

Плотности обоихъ видовъ измѣнений близки другъ къ другу, и стекловидный селенъ тонко размельченный такъ же красенъ, какъ и селенъ порошкообразный, сверхъ того оба растворимы въ сѣроуглеродѣ. Сказанное позволяетъ считать оба видовъ измѣнения за одно.

c) красный селенъ моноклинической системы;

$a:b:c = 1,63495 : 1 : 1,6095$; $B = 75^{\circ}58'$ ⁴⁾;

эта модификация получается при нагреваніи и медленномъ охлажденіи селена съ сѣроуглеродомъ въ запаянной колбѣ.

Плотность:

Митчерлихъ 4,46—4,509 ($t = 15^{\circ}$) ⁵⁾.
Сандерсъ 4,44—4,47 ⁶⁾.

¹⁾ Moissan. Tr. de chim. miner. 1, p. 458—459. 1904.

²⁾ Dr. A. Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie. 10, p. 594.

³⁾ Ov. O. Dammer. Handbuch der anorg. Chemie. 1, p. 673.

⁴⁾ Mulhman. Zeits. für Krystallographie. 17, p. 353.

⁵⁾ Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie. 10, p. 594.

⁶⁾ Moissan, ibid. p. 459.



d) Красный селенъ моноклинической системы;

$$a : b : c = 1,5916 : 1 : 1,1352, \quad B = 86^{\circ}56'{}^1);$$

получается на ряду съ формой с при медленномъ испареніи раствора селена въ сѣроуглеродѣ.

Формы с и d растворимы въ сѣроуглеродѣ, къ одной изъ нихъ принадлежать тѣ кристаллы селена, которые получаются при стояніи коллоидальнаго селена съ сѣроуглеродомъ; возможно, что при этомъ получаются оба видоизмѣненія вмѣстѣ; кристаллографическихъ постоянныхъ я не опредѣлялъ, для плотности же кристалловъ получилъ число $\delta^0/4 = 4,44 \pm 0,08$.

e) Черный кристаллический селенъ, не растворимый въ сѣроуглеродѣ (металлический селенъ); система гексагональная (ромбоэдрическая геміэдрія); выдѣляется ввидѣ микроскопическихъ кристалловъ изъ растворовъ селенистаго калия при дѣйствіи атмосферного воздуха.

Болѣе крупные кристаллы можно получить, возгоняя селенъ въ запаянной трубкѣ, вставленной въ песчаную баню ²⁾.

Плотность:

$$\text{Митчерлихъ } 4,760—4,788 {}^3).$$

То же видоизмѣненіе, только скрыто-кристаллическое, получается при весьма медленномъ охлажденіи сплавленнаго при высоко (250°) температурѣ селена.

Плотность:

$$\text{Шафгочь } 4,796—4,805(t = 20^{\circ}) {}^4).$$

Стекловидный селенъ при 90° переходитъ (съ выдѣленіемъ тепла) въ металлическій селенъ, плотность котораго равна 4,40—4,50. По Раммельсбергу ⁵⁾ это особая модификація.

Мнѣ кажется, что это та же модификація е; разница въ уд. вѣсѣ обусловливается присутствіемъ пустотъ, появляющихся при кристаллизациі въ кускѣ стекловиднаго селена ⁶⁾.

¹⁾ Wilh. Muthman ibid. p. 354.

²⁾ Wilh. Muthman, ibid. p. 354.

³⁾ Ladenburg, l. c.

⁴⁾ Schaffgotsch, Lieb. Ann. 68, p. 247.

⁵⁾ C. Rammelsberg. Berichte, 7, p. 669. 1874.

⁶⁾ Пустоты эти должны быть, такъ какъ кристаллизациі здѣсь связана съ уменьшеніемъ объема и идетъ въ вязкой средѣ.

Коллоидальный селенъ при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ, при температурѣ около 100° , даеть черный порошокъ, плотность котораго $\delta_{/4}^0 = 4,780 \pm 0,005$.

Получается слѣдовательно металлический селенъ.

Такъ какъ коллоидальный селенъ растворимъ въ сѣроуглеродѣ, то сравненію съ нимъ подлежатъ только тѣ разновидности селена, которыя обладаютъ подобнымъ же свойствомъ.

Изъ нихъ ближе всего къ растворимому селену стоитъ селенъ аморфный, порошкообразный или стекловидный. Сравнивая числа для плотности аморфнаго селена съ числами, полученными для х, можно видѣть, что они близки другъ къ другу.

Se аморфный.	Se коллоидальный.
Порошкообразный:	
ср. 4,28	ср. 4,26
maxim. . . . 4,34	maxim. . . . 4,27
minim. . . . 4,245	minim. . . . 4,26
—	—
Стекловидный:	
ср. 4,29	
maxim. . . . 4,32	
minim. . . . 4,278	

Такое совпаденіе можно считать достаточнымъ для заключенія, что растворимый селенъ есть селенъ аморфный.

Данная работа приводить къ тѣмъ же результатамъ, какъ и предыдущая, произведенная надъ растворами серебра; аморфный давно извѣстный селенъ и обыкновенное серебро способны растворяться въ водѣ, образуя при этомъ коллоидные растворы. При раствореніи не наблюдается объемныхъ измѣненій ни въ растворяющемся тѣлѣ, ни въ растворителѣ. Несомнѣнно также, что методъ, примѣняемый мной, даеть удовлетворительные результаты при изслѣдованіи коллоидовъ; въ настоящее время я пользуюсь имъ для опредѣленія количественныхъ данныхъ, относящихся къ другимъ свойствамъ вещества, образующаго коллоидальный растворъ, и на-дѣюсь въ недалекомъ будущемъ сообщить результаты изслѣдованія.

Кievъ. Политехнический Институтъ. Физическая лабораторія.

7 Марта, 1906 г.

- 2 CEP 2013

Sélénium colloïdal

par M. P. Kholodny.

On sait que la solution colloïdale de la substance quelleconque est toujours chargée de quelques mélanges étrangers. Les propriétés physiques de la solution présentent évidemment dans ce cas la fonction non seulement du corps colloïdal lui-même, mais encore celle des mélanges. Pour se rendre compte de cette dernière influence on peut opérer comme il suit. On extrait les mélanges d'une dissolution du sélénium colloïdal en balayant au moyen du sulphure de carbone. La densité du sélénium colloïdal résulte du calcul de la relation

$$A = B + M - \frac{M}{x} \delta,$$

où par A on désigne la masse de la solution du sélénium colloïda et celle des mélanges, par B celle des mélanges seules (les volumes dans tous les deux cas sont égaux), par M—la masse du sélénium colloïdal, par δ —la densité de la solution des mélanges et enfin par x la densité cherchée du sélénium colloïdal. En appliquant cette formule pour les solutions du sélénium de concentrations diverses (5%—10%), nous avons obtenu pour la valeur de x % les nombres suivants: 4,26; 4,26; 4,26; 4,27.

La coïncidence parfaite des résultats de ces diverses déterminations montre que la dissolution du sélénium se fait sans aucune diminution du volume primitif du liquide et corps dissoluble. En se basant sur ce fait, on peut dire que la densité du sélénium désignée par x, présente en effet la densité du sélénium colloïdal. La comparaison de la densité du sélénium colloïdal, trouvée par nous, avec les nombres donnés pour les densités des modifications connues du sélénium indique que sélénium colloïdal en'est pas la modification nouvelle, mais présente le sélénium amorphe (la densité trouvée par d'autres expérimentateurs pour ce dernier varie entre 4,245—4,34).

Résumé par l'auteur.

НБ НПУ



100206029