

Исследования А. Haug'a. Wo Ostwald'a и R. Lorentz'a в области новой теории проклейки бумаги.

ВВЕДЕНИЕ

После работ R. Sieber'a¹⁾, F. Stockig'a и A. Klinger'a²⁾, положивших первые основы новой теории проклейки, появились работы А. Haug'a³⁾ и затем Wo Ostwald'a и R. Lorentz'a⁴⁾, в которых более подробно разрабатываются вопросы, касающиеся указанной теории.

Работа А. Haug'a произведена в лаборатории C. Schwalbe еще в 1911 г., но была опубликована только в конце 1922 и начале 1923 года. Одним из стимулов для опубликования этой работы послужило, как указывает сам автор, сделанное R. Sieber'ом замечание в одной из его статей по вопросу о проклейке бумаги⁵⁾, что до того времени в печати еще не появилась ни одна работа по определению степени диссоциации раствора смолянокислого натра, хотя ему известно, что такая работа производилась А. Haug'ом в лаборатории C. Schwalbe⁶⁾.

А. Haug очень подробно разработал вопрос о степени диссоциации раствора смолянокислого натра и дал, таким образом, большой материал для развития новой теории проклейки. Сам же А. Haug этой теории не касается. Таковую всесторонне разработали Wo Ostwald и R. Lorentz. Они первые определенно применили к так называемой, „электростатической“ теории проклейки бумаги, научно разработали для подтверждения этой теории много деталей, относящихся к области коллоидной химии. R. Lorentz, кроме того, в связи с новой теорией, ввел в практику новый патентованный им способ приготовления ка-

1) Z. u. P. 1921 №№ 1, 3, 5 и 7, 1922 №№ 5 и 6.

2) P. F. 1921 № 22a.

3) W. B. für P. F., № 44 и. 1922 №№ 1, 4 и 5.

4) P. F. 1923, №№ 17—22 и. K. Z. 1923 №№ 2 и 3.

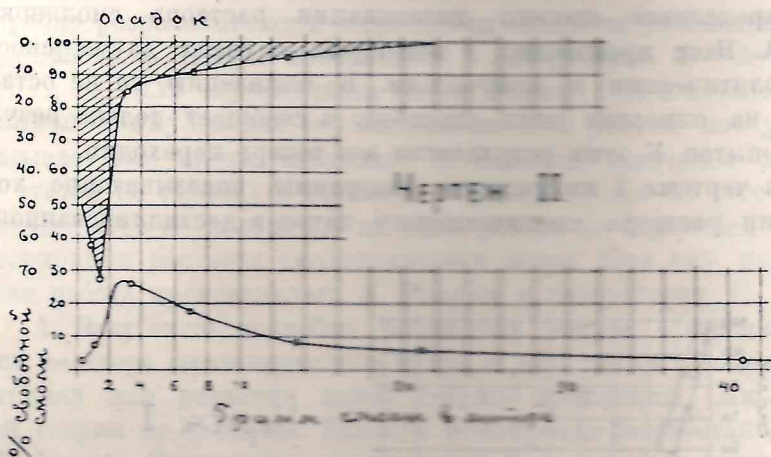
5) Z. u. P. 1921 № 53, s. 140.

6) Следует заметить, что небольшая самостоятельная работа на эту тему появилась в печати несколько раньше опубликования работы А. Haug'a. Так, статья Н. Д. Иванова „О составе капиольной эмульсии“ была напечатана в I вып. I тома журн. „Бумажная Промышленность“ в июле—августе 1922 г., а I-я статья А. Haug'a напечатана в № 44 W. B. für P. F., вышедшем в ноябре 1922 г.

Из этих диаграмм видно, что при концентрации от 40 до 15 гр./л. смолы в 1 литре диссоциация нарастает очень медленно, но начиная от 10—12 гр./л. таковая очень быстро увеличивается и по мере дальнейшего уменьшения концентрации приближается к максимуму. Возможно, что раствор в конце концов окончательно диссоциирует. На такое предположение дает право вид круто поднимающихся под конец кривых данных диаграмм.

По наружному виду раствор принимает различные окраски в зависимости от концентрации: начиная от чистой бурой окраски при концентрациях выше 44 гр./л. и кончая белой, слегка опализирующей окраской при концентрациях ниже 3 гр./л. Беловатая, слегка опализирующая окраска появляется уже при концентрации около 5,5 гр./л. Между же 44 гр./л. и последней концентрацией встречаются все переходы от чисто бурой до чисто желтой окраски.

Диаграмма, изображенная на чертеже II, представляет результаты определения степени диссоциации раствора смолянокислого натра в не destиллированной воде.

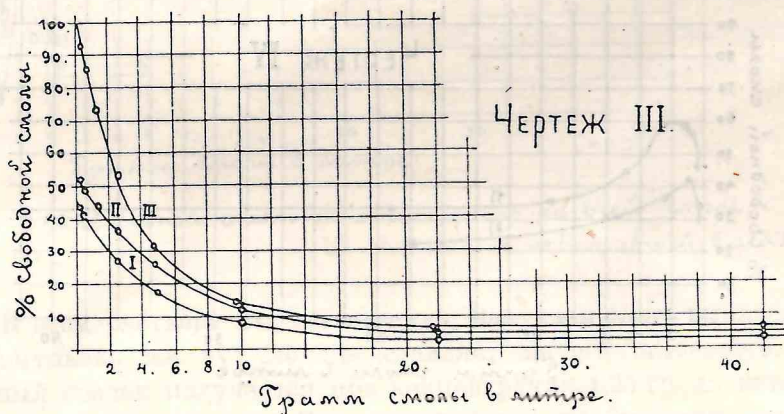


Здесь, как видно, получается совсем другая картина. Наружный вид раствора при разных концентрациях тут тоже отличается от предыдущего. Тут уже не замечается при концентрации около 5 гр./л. такая сильная молочная муть, как в первом случае. Из этого одного уже видно, что диссоциация до некоторой степени уменьшена. Затем, начиная с концентрации около 10 гр./л. наступает выпадение хлопьевидного осадка, который постепенно увеличивается, достигая максимума при концентрации 1,25 гр./л. Ход выпадения этого осадка изображен на чертеже в верхней диаграмме. Для ясности площадь между кривой этой диаграммы (а также в следующих соответствующих диаграммах) и ординатой заштрихована. Диссоциированная часть смолы легко отделяется от осадка посредством

фильтрования. Как видно из диаграммы, диссоциация в данном случае сильно уменьшена против раствора в дистиллированной воде. Максимум диссоциации—27% достигается при концентрации 3 гр./л., в первом же случае при такой концентрации диссоциация доходит уже до 50%.

Осадок, выпадающий до концентрации 1,25 гр./л., вероятно, представляет смолянокислый кальций, так как в таковом доказано присутствие CaO ; осадок же, получающийся при концентрации ниже 1,25 гр./л., оказался состоящим из одной только смолы. После выпадения осадка раствор становится значительно более разжиженным и можно было бы ожидать, что степень диссоциации при этом сильно увеличится; в действительности же происходит как раз обратное: степень диссоциации уменьшается. Весьма вероятно, что это обусловливается относительным процентным увеличением содержания солей в растворе.

Влияние прибавления „необмыливаемого“ в количестве 20% к смолянокислому натру при растворении в дистиллированной воде видно из диаграммы № 1 на чертеже III.



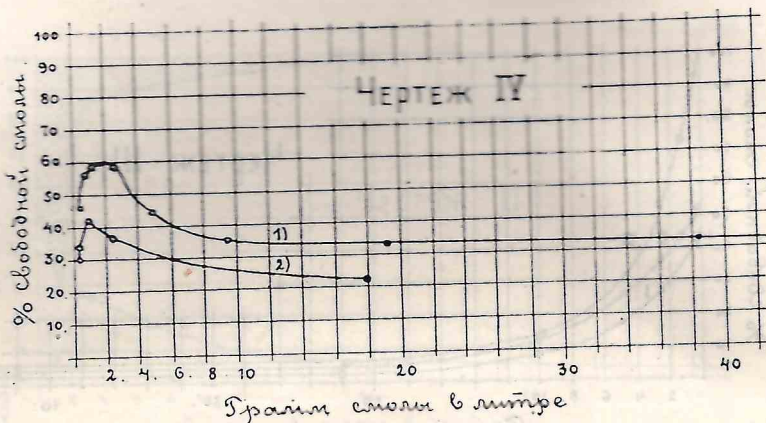
Такой ход диссоциации наблюдается через 6 часов после растворения. Диаграмма № 2 на этом же чертеже изображает ход диссоциации, который наблюдается через 36 часов после растворения. Для сравнения на этом же чертеже помещена диаграмма № 3 изображающая, как на чертеже I, ход диссоциации при растворении в дистиллированной воде без прибавления „необмыливаемого“, из чего видно какое сильное уменьшение степени диссоциации происходит вследствие этого прибавления. Наружный вид раствора тоже при этом изменяется: получается несколько более грубая эмульсия. Повидимому, под влиянием „необмыливаемого“ происходит некоторое скопление между частицами смолы, хотя это явление в данном случае выступает не очень резко. Как видно из диаграмм № 1 и 2, диссоциация наступает здесь не так скоро, как при чистых растворах. Наблюдается

довольно заметная разница в степени диссоциации в зависимости от времени, протекшего после растворения.

Ход диссоциации при растворении смолянокислого натра, содержащего 25% „свободной“ смолы в дистиллированной воде, виден из диаграмм № 1 на чертеже IV.

На этом же чертеже помещена диаграмма № 2, показывающая ход диссоциации указанного раствора, если к такому прибавлено еще 10% „необмыливаемого“.

Как видно из указанных диаграмм, присутствие „свободной“ смолы уменьшает степень диссоциации. Хотя при концентрации 2,5 гр. наступает быстро сильная диссоциация, но такая при дальнейшем уменьшении концентрации опять падает. Это, может быть, зависит от того, что при дальнейшем разбавлении относительное содержание свободной смолы увеличивается, ввиду чего по закону действия масс диссоциация уменьшается. Этим же объясняется вообще, почему в присутствии „свободной“ смолы кривая диаграммы № 1 не так круто поднимается вверх при уменьшении концентрации.

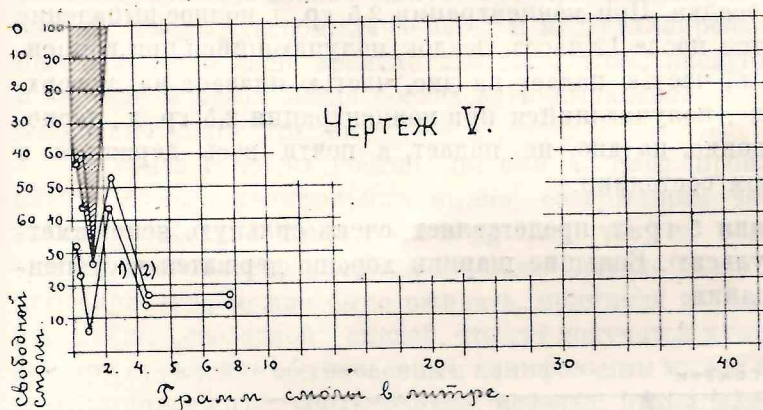


Эмульсия получается здесь менее грубая, чем при прибавлении „необмыливаемого“, при чем „молочная“ жидкость получается уже, начиная с концентрации 40 гр./л., а опализировать таковая начинает дальше при самом сильном разбавлении.

Ход диссоциации при прибавлении к смолянокислому натру, содержащему 25% „свободной“ смолы, еще 10% „необмыливаемого“, виден из диаграммы № 2 на чертеже IV. Получающаяся при этом „молочная“ жидкость существенным образом отличается от таковой, получающейся при растворе чистого смолянокислого натра. Собственно, в данном случае трудно говорить о „растворе“. При концентрациях от 40 до 2,5 гр./л. получается грубая эмульсия, а при очень больших разбавлениях получается еще более грубая эмульсия. Так, при концентрациях от 0,6 до 0,3 гр./л. можно даже простым глазом заметить плавающие маленькие шарики смолы, которые, однако, на-

ходятся в суспендированном состоянии. При концентрациях от 40 до 2,5 гр./л. образуется после 8—10 часов незначительный осадок, который постепенно уменьшается. Такого выпадения осадка, как при растворе в недистиллированной воде, в присутствии солей, не замечается. Друбая эмульсия, получаемая при прибавлении „необмыливаемого“ производит впечатление более сильной диссоциации. На самом же деле, как видно из диаграммы № 2, на чертеже IV, диссоциация при этом несколько уменьшается.

На чертеже V изображены диаграммы, показывающие ход диссоциации раствора смолянокислого натра с содержанием 25% „свободной“ смолы в недистиллированной воде.



- 1) % свободной смолы по отношению ко всей смоле.
 2) " " " " " к выпавшей в осадок смоле

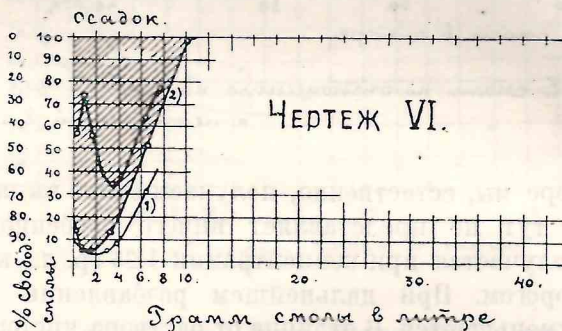
В этом растворе мы, естественно, получаем опять выпадение осадка, эмульсия же тут не представляет ничего особенного. Самый сильный осадок получается при концентрации 1,25 гр./л., которая тут тоже является порогом. При дальнейшем разбавлении выпадение осадка несколько уменьшается. В отличие от раствора чистого смолянокислого натра, где выпадение осадка начинается постепенно уже начиная с концентрации 10 гр./л., тут это выпадение происходит почти внезапно при концентрации 1,25 гр./л. Вероятно, этот осадок тоже представляет собой смолянокислый кальций. Усиление степени диссоциации после максимального выпадения осадка при концентрации 1,25 гр./л. объясняется вероятно быстрым приготовлением смоляной эмульсии, имевшим место при данном опыте, и зависит, таким образом, повидимому, от фактора времени. Выпавший осадок увлекает значительную часть свободной смолы, вследствие чего диссоциация в преобладающей массе раствора чистого смолянокислого натра увеличивается. Возможно, что и какие-либо другие факторы влияют в данном случае то на увеличение, то на уменьшение диссоциации, которая, как видно из диаграммы, идет тут зигзагами, достигая своего максимума при концентрации 2,5 гр./л. и минимума при 5 гр./л. При

высших же концентрациях степень диссоциации не меняется и остается на уровне минимума.

На чертеже VI представлены очень интересные явления, происходящие в самом сложном случае: при растворении канифольного мыла, содержащего „свободную“ смолу (25%) и „необмыливаемое“ (10%) в недистиллированной воде (*Примечание переводчика: следует отметить, что дальнейшее изложение Хауга, касающееся этого случая, отличается большой неясностью и во многом не согласовано с соответствующими диаграммами*).

Тут при всех концентрациях получается сильная, грубая эмульсия. При концентрации 1,25 гр./л. начинается после нескольких часов выпадение осадка. При концентрации 2,5 гр./л. полное выпадение осадка получается после 12 часов. Осадок, получающийся при концентрации 1,25 гр./л., частью падает на дно, частью плавает на поверхности. Осадок же, получающийся при концентрации 2,5 гр./л., несмотря на встряхивание, на дно не падает, а почти весь держится в суспендированном состоянии.

Концентрация 5 гр./л. представляет очень сильную, ясно заметную, грубую эмульсию. Большие шарики хорошо держатся в суспендированном состоянии.



ЧЕРТЕЖ VI.

Особенный интерес представляет на чертеже VI кривая, изображающая ход выпадения осадка. Порог лежит выше чем в предыдущих случаях; он передвинут с 1,25 гр./л. в 2,5 гр./л.

Изменение степени диссоциации протекает в соответствии с кривой, показывающей ход выпадения осадка. В концентрациях между 5 — 40 гр./л. нельзя было определить степень диссоциации, вследствие получавшихся сильных эмульсий. Повидимому, степень диссоциации в этих пределах низкая. Таковая несколько поднимается при 5 гр./л. (30%), затем при дальнейшем выпадении осадка падает, а под конец опять в соответствии с ходом выпадения осадка поднимается. На черте-

же VI помещена также кривая, показывающая ход изменения % содержания свободной смолы по отношению к невыпавшей в осадок смоле.

В этом опыте еще интересно отметить то, что выпадение осадка при концентрации 2,5 гр./л. наступает только после 12 часов и после легкого встряхивания. Это объясняется тем, что „необмыливаемое“ так же, как и соли, влияет на замедление диссоциации и, напротив, благоприятствует выпадению осадка. Для того же, чтобы началось выпадение осадка, вероятнее всего, соли должны прежде вступить во взаимодействие со смолянокислым натром и с выделяющейся смолой. Почти всегда наблюдалось, что выпадение осадка наступает только после нескольких минут. Тут при различных влияниях „свободной“ смолы, „необмыливаемого“ и недистиллированной воды процесс требует больше времени для того, чтобы наступило постоянство в системе и чтобы могло последовать выпадение осадка вследствие изменения концентрации.

В связи с предыдущими опытами А. Науг произвел опыт проклейки бумаги канифольным мылом, содержащим часть „необмыливаемого“. Дело в том, что в виду того, что во всех предыдущих опытах прибавление „необмыливаемого“ давало более или менее грубую эмульсию, можно было ожидать, принимая во внимание теорию проклейки „свободной“ смолой, что тут получатся худшие результаты, чем при проклейке обыкновенным канифольным мылом без прибавления „необмыливаемого“. Опыт, однако, показал, что никакого ухудшения проклейки не произошло даже когда прибавление „необмыливаемого“ доходило до 50% (в начале, из предосторожности, прибавлено было только 10% „необмыливаемого“).

Опыт был произведен лабораторный, при чем бумага проклеивалась 3-мя процентами канифоли. Если указанный результат лабораторного опыта подтвердится и при опыте в фабричном масштабе, то придется заключить, что те крупные частицы смолы, которые производят грубую эмульсию при прибавлении „необмыливаемого“, еще достаточно малы для целей проклейки. Водоотталкивающими же свойствами обладает и необмыливаемая часть канифоли.

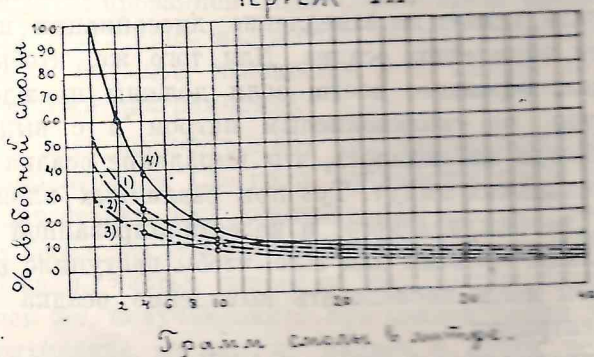
В предыдущих опытах мы видели, что при растворении смолянокислого натра в недистиллированной воде, содержащей обычно разные соли, получается выпадение осадков и уменьшается диссоциация растворенного соединения. В виду этого интересно было выяснить, какие соли преимущественно содействуют выпадению осадков и какие влияют больше на степень диссоциации.

Для этой цели А. Науг произвел опыты над влиянием в указанных отношениях различных щелочно-земельных солей. Очевидно, что тут вопрос может идти преимущественно о хлористых, сернокислых, углекислых или других кислых солях.

Опыты были начаты с хлористыми солями. Были приготовлены растворы NaCl в дистиллированной воде 3-х различных concentra-

ций: 0,05, 0,25 и 1,25 NaCl в 1 л., и в каждом из этих растворов определялась степень диссоциации смолянокислого натра. Результаты этих опытов видны из диаграмм, изображенных на чертеже VII пунктирными линиями.

Чертеж VII



- 1) 0,05 гр. NaCl в литре
- 2) 0,25 -
- 3) 1,25 -
- 4) в дистиллированной воде без примесей.

Для сравнения на этом же чертеже помещена 4-я известная нам диаграмма, показывающая ход диссоциации чистого смолянокислого натра. Как видно из чертежа, кривые первых 3 диаграмм также плавно поднимаются вверх, как и кривая 4-й диаграммы, но степени подъемов различны. Очевидно, что диссоциация раствора смолянокислого натра уменьшается по мере увеличения концентрации прибавленного NaCl. Так, при концентрации 1,25 гр./л. NaCl и при содержании смолы 2,5 гр./л. степень диссоциации составляет всего 19,5%, в то время как в чистом растворе при таком же содержании смолы составляет 51%.

Выпадение осадков в данном случае А. Науг не зафиксировал в диаграммах, но сообщает, что это выпадение начинается только при концентрации NaCl 1,25 гр./л. и содержании смолы 5 гр./л. и увеличивается по мере увеличения концентрации NaCl и уменьшении содержания смолы. Качество этих осадков А. Науг'ом не определялось.

Ход диссоциации раствора смолянокислого натра в дистиллированной воде при прибавлении 0,10 гр. Na_2SO_4 на 1 литр виден из диаграммы, изображенной на чертеже VIII.

При большем содержании смолы (до 10—6 гр./л.) ход диссоциации почти не отличается от хода диссоциации чистого раствора. До этих пределов линии соответствующих диаграмм, как видно из чертежа (в котором помещена для сравнения и диаграмма для чистого раствора), почти совпадают, но при дальнейшем уменьшении содержания

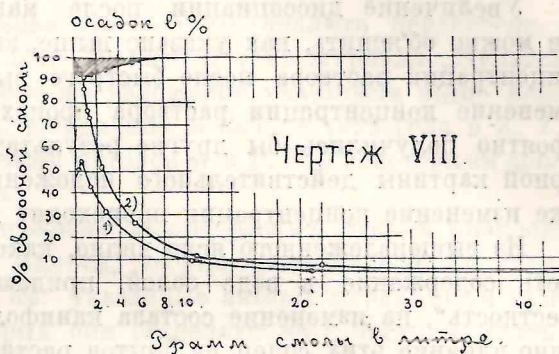
смолы, кривые этих диаграмм быстро расходятся, и при содержании смолы 0,8 гр./л. диссоциация раствора с прибавлением Na_2SO_4 достигает своего максимума 54% и затем идет несколько назад.

Выпадение осадка начинается, как видно из соответствующей диаграммы, при содержании смолы 8 гр./л. и достигает своего максимума (около 10%) при содержании смолы 0,8 гр./л., а затем тоже несколько идет назад.

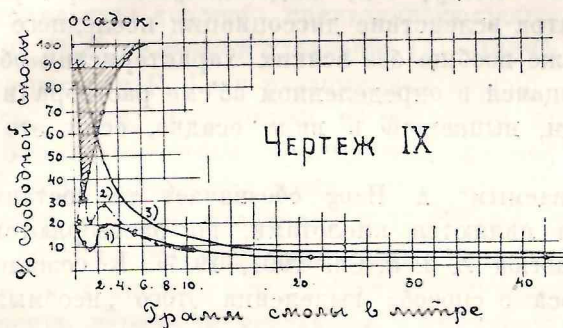
Диаграмма, изображенная на чертеже IX, показывает ход диссоциации смолянокислого

натра при растворении в дистиллированной воде, содержащей 0,62 гр. CaSO_4 в 1 литре.

На этом же чертеже, как и в прежних чертежах, помещены диаграммы, показывающие ход диссоциации чистого раствора смолянокислого натра, и диаграмма, показывающая ход выпадения осадков. Из этих диаграмм видно, что при данном содержании CaSO_4 в воде диссоциация еще больше уменьшается, чем в предыдущих случаях, и рядом с этим получается также большее выпадение осадков.



- 1) с 0,1 гр Na_2SO_4 в литре
2) в дистиллированной воде



- 1) % свободной смолы по отношению ко всей смоле
2) " " " " " к не выпадающей в осадок смоле
3) " " " " " при растворе в дистиллированной воде.

Максимум содержания выделившейся вследствие диссоциации смолы—20%. Этот максимум достигается очень медленно, затем, при дальнейшем разбавлении % содержания этой смолы падает до 10%, после чего опять несколько увеличивается. Соответственно этому ходу диссоциации происходит и ход выпадения осадков. Выпадение начинается при содержании смолы 5 гр./л. При этом выпадает около 4%

смолы, при 2,5 гр./л. выпадает около 30%, при 0,6 гр./л.—70%. Затем процесс выпадения осадков идет назад и при 0,3 гр./л. составляет всего 20%.

Увеличение диссоциации после максимума выпадения осадков можно объяснить, как указано выше, значительным уменьшением концентрации раствора после быстрого выпадения осадков. Если бы изменение концентрации раствора проходило более медленно, то вероятно получились бы другие результаты, однако это не дало бы верной картины действительного положения дела, так как на практике изменение концентрации происходит довольно быстро.

Из вышеизложенного ясно видно, какое сильное влияние может иметь содержание в воде солей, придающих ей так называемую „жесткость“, на изменение состава канифольной эмульсии. Еще более видно влияние этих солей из опытов растворения в не destилированной воде канифольного мыла, содержащего „свободную“ смолу, где эти соли и играют еще большую роль в уменьшении диссоциации и увеличении выпадения осадков.

Закончив изложение результатов работы А. Науг'а, считаем нужным несколько точнее характеризовать те обозначения различных состояний смолы, которые встречаются в этом изложении:

1) под „свободной“ (в кавычках) смолой следует понимать ту часть смолы, которая не обмыливается при варке канифольного мыла, вследствие недостатка щелочи, и которая переходит в раствор в более или менее дисперсном состоянии.

2) под свободной (без кавычек) смолой следует понимать „диссоциированную“ смолу, т.-е. выделившуюся при растворении смолянокислого натра вследствие диссоциации последнего¹⁾.

3) Смолой же вообще без всяких характеристик обозначается вся смола, находящаяся в определенном объеме раствора (в литре), не исключая и части, выпавшей в виде осадка, если это особо не оговорено.

4) „необмыливаемым“ А. Науг обозначает те составные части смолы, которые не являются кислотами, но растворяются в петролейном эфире (Fabrion Z. d. d. Ch. 1901, 1917). К сожалению Науг не касается вопроса о способе выделения этого „необмыливаемого“ из канифоли.

II.

Переходя к исследованиям Wo Ostwald'a и R. Lorentz'a в области новой теории проклейки бумаги, мы должны отметить, что в общих

1) В изложении Науг'а ничем не отмечается различие между упоминающимися в таковом разными видами свободной смолы. Мы же считали необходимым, для большей ясности, это различие чем-нибудь отметить, при чем для нас остается все-таки неясным, что Науг подразумевает под свободной смолой, % содержания которой показывают кривые диаграммы на чертеже IV: имеется ли тут в виду „диссоциированная“ смола, как во всех других диаграммах, или—сумма этой смолы вместе со „свободной“ смолой. Я. Х.

чертах эта теория была изложена R. Lorentz'ом в его докладе на Обществе Собрании Союза Германских целлюлозных и бумажных химиков и инженеров 16/XII—22 г.

Главная и существенная часть этого доклада переведена на русский язык и помещена в II—III вып. II тома журнала „Бумажная промышленность“. Подробное же изложение указанных выше исследований появилось почти одновременно в начале 1923 года в K. Z. в статьях обоих указанных выше авторов и в P. F. с некоторыми дополнениями одного R. Lorentz'a.

После краткого исторического обзора разных теорий проклейки бумаги, начиная с теории Иллига, творца канифольной проклейки бумаги, и кончая P. Klømm'ом, указанные авторы переходят к существу данного вопроса, который они разделяют на 2 части: 1) статику проклейки бумаги, куда входит изучение свойств исходного материала и растворов смоляного клея, и 2) динамику проклейки бумаги, где рассматриваются явления, происходящие при смешивании указанного раствора с волокнистой массой и химическими материалами. Как статика, так и динамика проклейки бумаги освещаются авторами с коллоидно-химической точки зрения.

1) Статика проклейки бумаги.

Для своих опытов указанные авторы употребляли не канифоль, а выделенное из нее точно определенное химическое соединение — чистую „канифольную кислоту“.

Согласно современным воззрениям, главной составной частью канифоли является хорошо кристаллизующаяся абиетиновая кислота ($C_{20}H_{30}O_2$) с точкой плавления $161—163^{\circ}C$. Эта кислота была получена по патенту P. Levy разложением серной кислотой абиетической натровой соли, полученной из канифоли при взаимодействии с этилатом натрия в спиртовом растворе. При этом сначала получилась творожистая масса, которую L. Paul назвал γ пининовой кислотой с точкой плавления $75^{\circ}C$. Только после нескольких перекристаллизаций из водоотнимающих веществ, как, например, ледяной уксусной кислоты или абсолютного этилового алкоголя, можно было постепенно перевести указанную γ пининовую кислоту в кристаллическую абиетиновую кислоту с указанной выше точкой плавления $161—163^{\circ}C$.

Wo Ostwald и R. Lorentz вполне присоединяются к мнению L. Paul'a, что γ пининовая и абиетиновая кислоты представляют 2 краугольных камня, при чем между первой, содержащей максимальное количество коллоидной воды, и второй, совсем безводной, заключается ряд коллоидных кислот, которые можно рассматривать как абиетиновокислые водные дисперсии. Они также соглашаются с L. Paul'ем, что обычная продажная канифоль представляет собой сплавленную γ пининовую кислоту, с которой она имеет много общего по своей точке плавления и другим свойствам. Указанные исследователи, однако, на

согласны с выводами L. Paul'я, что существуют соединения абиединовой кислоты стехиометрически связанные с коллоидной водой, при чем переходы между ними вплоть до чистой абиединовой кислоты происходят скачками. По их мнению опыты указывают на то, что эти переходы протекают непрерывно, так что остается только этот ряд канифольных кислот причислить к „новому коллоидному типу“.

При сохранении отжатого препарата γ пининовой кислоты в закрытых пробирках, творожистая вначале масса становится постепенно хрупкой, при чем на стенках пробирок замечается осаждение влаги, вследствие выпотения воды из этой массы. Наблюдается также обратный процесс—постепенная сольватация. Так, при осаждении абиединово-натрового раствора разбавленной H_2SO_4 при повышенной температуре, около $50^\circ C$, получается тестообразная тягучая масса, как пластическая сера, а не рыхлая творожистая γ пининовая кислота, которая получается, когда осаждение происходит при более низкой температуре. Эта масса через несколько минут слегка темнеет, переходя из белого в коричневатый цвет, становится хрупкой, ломкой и принимает зернистую пемзообразную структуру. Интересно, что после нескольких дней стояния в подкисленной воде у этой коричневатой, зернистой массы образовались отростки в виде подвешенных хлопьев. Очевидно, что тут произошла пептизация, при чем получилось более богатое водой вещество, похожее на γ пининовую кислоту. Отжатым хлопьям можно было придать зернистое строение кипячением с водой.

Мы тут таким образом имеем дело с обратимыми коллоидными изменениями состояния водных абиединовых гелей, как это наблюдается и при других гелях, а не с превращением химически различных веществ.

Следует отметить интересное наблюдение, сделанное при перекристаллизовывании абиединовой кислоты, содержащей коллоидную воду, из абсолютного алкоголя или ледяной уксусной кислоты. При незначительном понижении температуры фильтруемых горячих насыщенных прозрачных высоко-дисперсных растворов, таковые, достигая температуры выделения твердой фазы, начали опализировать и проходили через фильтр в виде коллоидных мутных молочных растворов, при чем на поверхности фильтрата заметны были причудливые подвижные мраморные изображения, похожие на сложные разветвленные или на быстро возникающие и исчезающие теневые фигуры. Только после постепенного охлаждения на следующий день раствор ледяной уксусной кислоты стал прозрачен. При этом из золя выделились масляные капли коагулированной абиединовой кислоты, которые при дальнейшем охлаждении застывали в виде кристаллов. Таким образом здесь можно было наблюдать постепенное уменьшение степени дисперсности абиединовой кислоты, начиная от молекулярного раствора в ледяной уксусной кислоте до векториального застывания в виде кристаллов со всеми промежуточными стадиями от

эмульсионно-коллоидного состояния, при достижении температуры выделения твердой фазы, до грубой седиментирующей эмульсии при дальнейшем охлаждении. Обычно же такие явления выделения твердых фаз, вследствие понижения степени растворимости, так быстро проходят через область коллоидно-дисперсного состояния, что такое совсем не замечается. В виду этого данная большая временная стабильность коллоидного состояния при выделении твердой фазы заслуживает быть особенно отмеченной.

Я. Хинкин.

(Продолжение следует).