

Ф. М. ШЕМЯКИН

О НОВОМ ВИДЕ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЭМУЛЬСИИ И О САМОПРОИЗВОЛЬНОМ ОБРАЗОВАНИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ СИСТЕМЫ

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 14 XI 1936)

Ф. М. Шемякин ⁽¹⁾ показал, что в эмульсионной системе [толуол—желатина—вода], застывающей в гель, расстояния между наслоениями Лизеганга получаются значительно меньше, чем в чистом геле желатины при тех же условиях. Такая система есть гетерогенная система второго порядка, в которой капли толуола распределены в гетерогенной системе первого порядка—золе или геле желатины. До настоящего времени гетерогенные системы второго и выше порядков систематически не изучались. Между тем с подобными системами мы встречаемся довольно часто в промышленности и живой природе. Одним из примеров сложных систем являются так называемые множественные эмульсии ⁽²⁾. При исследовании системы толуол—желатина—вода нами* был получен новый вид множественной макроэмульсии. Для ее получения мы встряхивали на шюттель-аппарате в течение 40 мин. смеси следующего состава (температура опыта 22°C):

Желатина Золотая, пищевая, Московский завод

№ точек	Толуол	Желатина 10%	Вода	Диаметр шариков
29	8 см ³	1 см ³	1 см ³	0.1—0.15 см
30	7 »	2 »	1 »	0.15—0.25 »

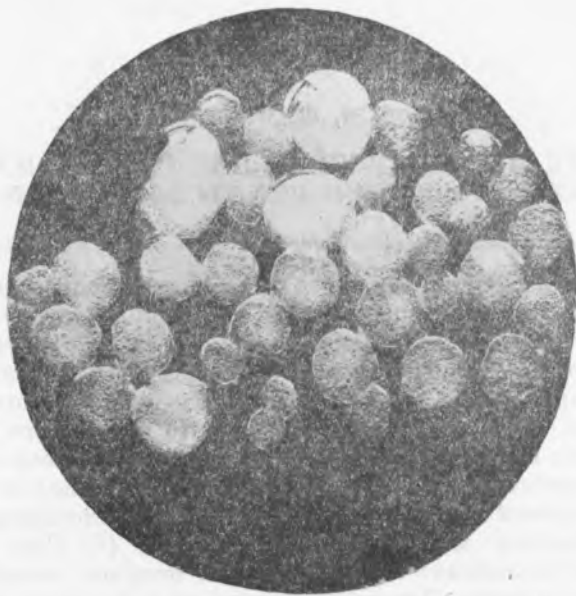
Получается взвесь шариков из студня желатины, в которые включены мельчайшие капельки толуола. Диаметр шариков 0.1—0.25 см. Они плавают в избытке толуола и по виду очень похожи на икринки лягушки.

Диаметр всех шариков приблизительно одинаковый. На фиг. 1 изображен второй случай смеси. На фиг. 2 дано увеличенное изображение одного студенистого шарика. Ясно видны распределенные в нем мелкие капли толуола различного диаметра.

По методу треугольника Гиббса нами была исследована диффузия 25% раствора аммиака в систему толуол—желатина—вода, с индикатором бромтимолблау. Это исследование показало, что диффузия в этой системе

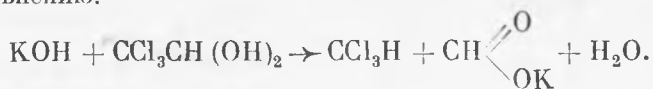
* Совместно с В. И. Антроповой.

по скорости мало отличается от диффузии аммиака в гель желатины, не содержащей толуола. Следовательно уменьшение расстояний между наслоениями при получении наслоений Лизеганга в системе толуол—желатина—вода, о котором было сказано выше, объясняется не увеличением скорости диффузии, а вероятно химическим воздействием толуола на бихромат калия или азотнокислое серебро, что ведет к химическому изменению состава осадка (3).



Фиг. 1.

Х. Фюхтбауэр (4) наблюдал образование наслоений Лизеганга при диффузии раствора едкого калия в гель агара, содержащий хлоральгидрат, по уравнению:



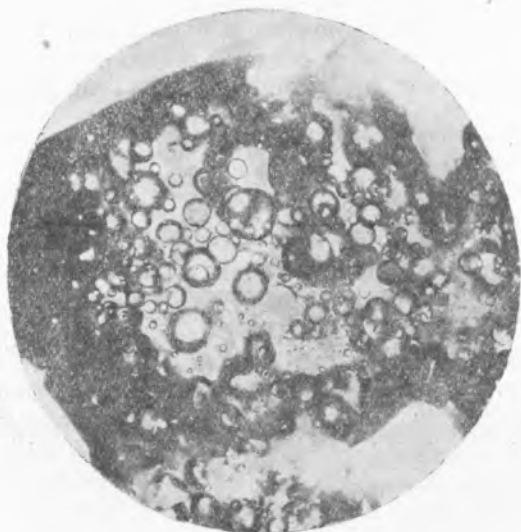
При этом выделялись капельки хлороформа, группировавшиеся в слои. Нами* реакция между едким калием и хлоральгидратом в желатине и в агаре была исследована методом треугольника Гиббса. Внешний компонент—5% раствор едкого калия, внутренний компонент—раствор хлоральгидрата (насыщенный, водный). Желатина марки Золотая Московского завода, 10% раствор, или агар 2% раствор. Для внутреннего компонента, а также желатины и агара указаны исходные концентрации в вершинах треугольника.

В случае желатины в точках 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36 (5) по треугольнику Гиббса гель остается совершенно прозрачным, хлороформ в толще геля видимым образом не выделяется.

Совместно с А. И. Лазаревой.

Проникновение едкого калия в гель, содержащий хлоральгидрат, заметно по разнице в светопреломлении на границе поля диффузии. По разнице в светопреломлении можно заметить также «зону отставания» (6). Через 6 ч. 30 м. ширина «зоны отставания» 0.5—0.2 см.

Во всех остальных точках наблюдается образование, сейчас же за мениском геля, прозрачной зоны шириной 0,2—0.5 см и за ней широкой зоны



Фиг. 2.

мельчайшей эмульсии хлороформа в геле. «Зона отставания» или незаметна или же небольшая.

Таким образом точки 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36 морфологически резко отличны от остальных точек треугольника.

«Зона отставания», заметная только по разнице в светопреломлении, постепенно передвигается все ниже и ниже, образуя «движущееся наложение», аналогичное описанному П. Ф. Михалевым и Ф. М. Шемякиным (7) для иодной ртути.

В других точках образуется система второго порядка (8)—эмульсия хлороформа в геле, т. е. в системе первого порядка.

Если перед диффузией щелочи к смеси желатины и хлоральгидрата прибавить фенолфталеин, то ясно видно, что в тех точках, где выделяется эмульсия хлороформа в желатине, также существует «зона отставания» шириной 0.15—0.2 см, окрашивающаяся от фенолфталеина в малиновый цвет.

Действовать на гель насыщенным раствором едкого калия нельзя, так как происходит сильное разогревание на границе щелочь—гель и последний расплавляется.

Температура в опытах с 5% едким калием была 18°. Через 2—3 дня от начала опытов в толще геля появляются чечевицеобразные и закрученные дискообразные пузырьки, вероятно парообразного хлороформа.

Таким образом получаем еще более сложную гетерогенную систему, состоящую из паров, жидкости и геля, как среды.

Если ту же реакцию проводить в агаре по методу треугольника Гиббса, то получаем картину, в основном аналогичную желатине, только наслоения выражены более ясно, в согласии с наблюдениями Фюхтбауэра. Не очень ясные наслоения получаются в точках 2, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 16, 18, 19, 22, 23, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 33, 35.

Во второй точке наслоения наиболее ясные. В точках 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36 гель агара, как и в случае желатины, остается прозрачным.

Таким образом здесь как в желатине, так и в агаре мы встречаемся с весьма интересным случаем самопроизвольного образования эмульсии в геле в результате химической реакции между хлоральгидратом и диффундирующим в гель раствором щелочи.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
14 XI 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. М. Шемякин, ЖОХ, **3**, 140 (1933); F. M. Schemjakin, Koll. ZS., **64**, 326 (1933). ² В. Клейтон, Теория эмульсий, стр. 93, Москва (1933). ³ Ф. М. Шемякин, Ученые записки МГУ, вып. 6, Химия, 93 (1936); П. Ф. Михалев и Ф. М. Шемякин, ЖФХ, **5**, 750 (1934). ⁴ S. Füchtbauer, ZS. phys. Chem., **48**, 567 (1904). ⁵ Нумерацию точек см. П. Ф. Михалев и Ф. М. Шемякин, ЖОХ, **4**, 1117 (1934). ⁶ Ф. М. Шемякин, ЖРХО, **62**, 1890—1891 (1930); Koll. ZS., **58**, 325 (1932). ⁷ П. Ф. Михалев и Ф. М. Шемякин, ЖОХ, **3**, 1001 (1933). ⁸ Ф. М. Шемякин, ЖОХ, **3**, 140 (1933).