

Почетный академик М. А. ИЛЬИНСКИЙ

**К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ЯВЛЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ГРАНИЦЕ ДВУХ ТВЕРДЫХ ФАЗ В ИНДИФФЕРЕНТНОЙ ЖИДКОЙ СРЕДЕ\***

В своем введении к первому изданию труда «Die Kapillarchemie» Фрейндлих пишет: изучение системы «твердое на твердое» не может представить большого интереса, так как малая подвижность частиц твердых тел препятствует выражению характерных явлений, имеющих место на границе двух этих фаз.

Соображения эти верны лишь постольку, поскольку мы имеем дело с двумя твердыми телами в газообразном окружении. Введение до пол н и т е л ь н о й—и н д и ф ф е р е н т н о й—ж и д к о й с р е д ы, практически не растворяющей ни того, ни другого твердого тела, дает возможность, как это впервые показано автором настоящей заметки (1), постановки количественных опытов между коллоидально-компактными и порошкообразными, взвешенными в жидкой индифферентной среде телами. Явления этого порядка неоднократно наблюдались и ранее (2, 3), не получая однако настоящего освещения.

Известно, что грубые суспензии при добавлении коллоидальных растворов клея, камеди и т. п. переходят в состояние тонкой дисперсности. Аналогичные явления наблюдаются при действии щелочей на соли тяжелых металлов в присутствии прозалбиновой и лизалбиновой кислот. Коллоидальные частицы щелочных солей этих кислот обволакивают выделяемые гидроксиды металлов, переводя их в коллоидальное состояние. Кассиев пурпур представляет собой адсорбционное соединение коллоидального золота с коллоидальной оловянной кислотой в водной среде. Приравнивая коллоидальные растворы к тонко дисперсным суспензиям взвешенных твердых частиц, мы и в этих случаях имеем дело с двумя твердыми фазами в индифферентной жидкой среде.

Изучение таких трехфазных систем—жидкость как дисперсионная среда и две твердых дисперсных фазы—представляет не малые экспериментальные трудности.

Общий случай—две твердых дисперсных фазы *A* и *B* и одна жидкая дисперсионная среда *B*—слишком сложен. Для начала одной из фаз мы избрали волокно—пример твердого компактного тела, легко смачивающегося водой во всю толщину, оставив лишь одну переменную, за взвешенным в жидкости твердым телом (окислы тяжелых металлов, сера, уголь, неорганические пигменты, органические красители и их полупродукты).

Такое ограничение области рассматриваемых явлений позволяет подойти к изучению проявлений молекулярных сил на границе двух твердых

\* Доложено 27/IV 1938 г. на заседании ОМЭН Академии Наук СССР.

фаз не только с качественной, но и с количественной стороны. Окрашивание волокна адсорбируемым красителем чрезвычайно облегчает наблюдение за протекающими реакциями—степенью полноты и характера осаждения красителя на волокно, влияния рН среды, температуры и т. д.

Постепенно выяснились следующие положения (4, 5, 6, 7).

1. Полная возможность качественного и количественного учета протекающих явлений.

2. Избирательный характер сродства взвешенных в воде твердых частичек к волокну.

3. В то время как взвешенные в слабо подкисленной водной среде кристаллические или грубодисперсные вещества (индиго, бетанафтол, гидроокись железа, свинца) в течение 5 мин. полностью осаждаются на волокно, прочно к воде, другие, главным образом вещества коллоидального характера (сернистые красители, комплексы нерастворимых в воде азокрасителей), переходят из водных взвесей на волокно далеко не полно, образуя с волокном непрочные или малопрочные к воде, чисто механические комплексы.

При присутствии коллоидов (клей, желатина, гуммиарабик, крахмал) препятствует осаждению вещества из водной среды на волокно. При простой промывке водой волокно полностью или почти полностью обесцвечивается.

4. Как следствие образованные в отсутствие коллоидов прочные к воде комплексы волокно—твердое тело непрочны к коллоидам; под действием мыльных растворов волокно полностью или почти полностью обесцвечивается.

5. На осаждение на волокно твердых частиц, независимо от большего или меньшего сродства твердого тела к волокну, большое влияние оказывает рН водной среды.

Максимум проявления сродства твердого тела к волокну имеет место при слабокислой среде. Из нейтральных водных суспензий осаждение твердого тела на волокно протекает менее энергично, еще труднее из щелочной среды.

6. Большое влияние на выбираемость волокном твердых тел имеет относительное количество водной дисперсионной среды. В случае шелкового волокна длина ванны для полной выборки из водной суспензии например индиго не должна превышать отношения 500 : 1 на вес волокна; шерсти—50 : 1; хлопка 5 : 1. Зависимость степени выбираемости волокном твердых частиц от относительной длины ванны носит парадоксальный характер, так как раз образованные комплексы волокно—твердое тело практически прочны к воде (необратимая адсорбция).

7. Образованные осаждением на волокно в отсутствие коллоидов прочные к воде комплексы краситель—волокно не представляют собой готовой окраски, а являются лишь первичной лабильной поверхностной фазой окраски, непрочной к мылу.

Для получения окончательной стабильной фазы окраски с прокрасом волокна лабильные комплексы должны быть подвергнуты, смотря по роду волокна и красителя, той или иной дополнительной операции; так, в случае субстантивных и кислотных красителей—дополнительной запарке. Окраски кубовыми красителями требуют дополнительной проводки через щелочной гидросульфит. Лабильные комплексы типа паракрасного (нерастворимые азокрасители) не поддаются переводу в стабильную фазу.

8. Вышеприводимые соотношения бросают новый определенный свет и на теорию крашения. Всякое крашение протекает через лабильную,

не наблюдавшуюся никем до нас фазу окраски; обычно же как правило крашение ведется непосредственно на вторую стабильную фазу, не дожидаясь окончательного формирования первичных лабильных комплексов.

Между тем, как показывают прямые наблюдения, ведение процесса крашения в две фазы представляет значительные технические преимущества, как то: большая экономия во времени, а стало быть и в аппаратуре; значительная экономия в паре, связанная с своей стороны с лучшей сохранностью волокна, в особенности животного происхождения; прокрас во всю толщу волокна и т. д. Этот парадоксальный феномен—лучший прокрас из суспензии, чем из раствора,—находит свое объяснение в том обстоятельстве, что при крашении волокна непосредственно на вторую стабильную фазу с преждевременным повышением температуры ванны на поверхности волокна образуются коллоидальные водонепроницаемые пленки стабильной фазы, препятствующие дальнейшему проникновению раствора красителя в глубь волокна.

**Шерстяное волокно.** Явления адсорбции шерстяным волокном нерастворимых в воде кислотно-протравных красителей подверглись детальному изучению в Научно-исследовательском институте шерстяной промышленности<sup>(11)</sup>. Выяснены следующие соотношения.

1. Степень дисперсности частиц взвешенного в воде красителя не оказывает существенного влияния на характер осаждения красителя на волокно.

Тонкие и грубодисперсные суспензии красителей ведут себя в этом случае одинаково. Частицы красителя первоначально садятся на волокно поверхностно, в виде отдельных, расположенных в ближайшем соседстве друг от друга точек, дающих иллюзию полной ровности окраски.

2. При мокрой лежке образца, быстрее при нагревании, окраска принимает другой характер—частицы красителя реагируют с волокном. На срезах не видно уже отдельных частиц красителя ни на поверхности, ни в толще окрашиваемого образца—внутри молекулярные силы волокна распыляют грубые осевшие на поверхности частицы до состояния тончайшей степени дисперсности с одновременным проникновением красителя в глубь волокна и образованием полного и равномерного прокраса.

Не меньший, если не больший, интерес представляет изучение явлений адсорбции красителя на шерстяное волокно из раствора. Как и в случае нерастворимых красителей, процесс окрашивания шерстяного волокна из раствора протекает через промежуточное образование лабильной адсорбционной фазы. Смотря по характеру красителя, для более или менее полного осаждения красителя на волокно необходимо применение некоторого повышения температуры. Переход лабильной поверхности окрашивающей фазы в стабильную с полным прокрасом волокна требует более или менее длительного кипя.

В виду большого экономического значения наряду с теоретическим интересом ускоренного адсорбционного крашения животного волокна растворимыми кислотными и кислотно-протравными красителями поставленные нами опыты необходимо конечно продолжать—в первую очередь в следующих двух направлениях.

1. Выяснение функции строения и физического характера ряда растворимых кислотных и кислотно-протравных красителей на степень пригодности применительно к двухфазному адсорбционному крашению животного волокна.

2. Синтез новых представителей ряда кислотных и кислотно-протравных красителей, отвечающих предъявляемым к новому методу требованиям.

Хлопчатобумажное волокно. Менее ярко выраженное проявление химических молекулярных сил растительного по сравнению с животным волокна требует для достижения ровноты осаждения применения суспензии очень тонкой степени дисперсности взвешенного красителя.

Поставленные Р. С. Осиповой и Т. Н. Шкуриной в Научно-исследовательском хлопковом институте работы вышли из стадии лабораторных опытов и успешно ведутся уже в фабричном масштабе (12).

Работы ни по шерстяному, ни по хлопчатобумажному волокну ни в коей мере нельзя считать законченными. Поставленные ранее теоретические изыскания в И МГУ (7) и в Институте им. Карпова (8) настоятельно необходимо продолжать по линии дальнейшего освоения сущности протекающих адсорбционных процессов—влияния среды, присутствия электролитов, задерживающей функции органических коллоидов на степень осаждения взвешенного в виде твердого тела на волокно и т. д.

Практически следует провести работы по расширению области применения адсорбционного метода на другие волокна—естественный шелк, вискоза, ацетатный шелк, смешанные волокна.

Кроме проблемы крашения и чисто научного интереса изучение молекулярных сил, проявляемых на границе двух твердых фаз, способно пролить определенный свет и на ряд других проблемных вопросов.

Назовем для примера:

1. Выяснение характера твердых растворов металлов и окислов в силикатах.
2. Образование геологических наслоений и прослоек.
3. Характер освоения почвой вносимых нерастворимых в воде твердых удобрений.

Поступило  
27 VI 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Iljinsky, ZS. f. angew. Chemie, 354 (1914). <sup>2</sup> Любавин, Технич. химия, 5, ч. 1, 640. <sup>3</sup> С. Виньон, 156 (1909). <sup>4</sup> Герм. патенты: № 270520, 275121, 275570, 28704, 289314, 275103, 283716, 289908, 289314; англ. патенты: № 27391/1912, 28656/1912; амер. патент № 735930; рус. патент № 55553. <sup>5</sup> Сов. охранит. свид. № 73921/1919, 73953/1920, 73921/1920. <sup>6</sup> М. А. Ильинский, Технич.-экон. вестник, № 3 (1924). <sup>7</sup> М. А. Ильинский, М. В. Гавардовская, М. Б. Турова-Поляк, 241 (1926). <sup>8</sup> М. А. Ильинский и В. В. Козлов (ЖРФТО, 62) <sup>9</sup> М. А. Ильинский и Р. Бурштейн, Тр. Ин-та Карпова (1928). <sup>10</sup> М. А. Ильинский, Хлопчатобум. пром., № 11/12, 46 (1935). <sup>11</sup> С. С. Рахлина, Шерстяное дело (1937). <sup>12</sup> Р. С. Осипова и Т. Н. Шкурина, Хлопчатобум. пром., № 4 (1937).