

54
M 793
ФРК

Ш. МОРЕНЪ
Профессоръ Университета въ Нантъ.

ФИЗИЧЕСКІЯ СОСТОЯНІЯ МАТЕРІИ

Пероводъ съ французскаго подъ редакціей профессора

Л. В. ПИСАРЖЕВСКАГО

Съ 21 рис. въ текстѣ



ОДЕССА 1912



Ш. Моренъ

Ш. МОРЕНЪ
Профессоръ Университета въ Кань.

ФИЗИЧЕСКІЯ СОСТОЯНІЯ МАТЕРІИ

Переводъ съ французскаго
І. Л. ЛЕВИНТОВА

подъ редакціей профессора
Л. В. ПИСАРЖЕВСКАГО

Съ 21 рисунками въ текстѣ



ОДЕССА, 1912.

т.о. №430

54
M793
ФРК

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I	
Газообразное состояние. Ионы	
Свойства газов	8
Движение газовых молекул	11
Массы и размеры молекул	13
Ионы газов	14
ГЛАВА II	
Жидкое состояние	
Переход из газообразного состояния в жидкое	18
Свойства жидкостей	21
Сгущение жидкостей	21
Переходные слои. Свойства поверхностного слоя жидкостей и тонких жидких пленок	23
Испарение	36
Вязкость	38
Падение шарообразных частичек в жидкости	40
Твердость жидкостей	45
Молекулярные веса. Ассоциации молекул	47
Молекулярные веса газов, жидкостей, растворенных веществ, твердых тел	48
ГЛАВА III	
Кристаллы и кристаллическое состояние	
Образование кристаллов	60
Регенерация кристаллов	65
Кристаллически системы	66
Свойства кристаллов, зависящих от направления	68
Определение симметрии кристаллического вещества	70
Приемы свойств, зависящих от направления. Термическое расширение	71


ОДЕССА
Типография „Техникъ“, Енатерининская ул., д. № 58.
1912.

54-1

VI	Содержание.	Стр.
Теплопроводность		74
Электропроводность		75
Свойства упругости		76
Магнитная свойства		79
Оптические свойства		86
Строение кристаллов		88
ГЛАВА IV		
Строение твердых веществ.		
Кристаллическое строение твердых тел		91
Изотропная и псевдоизотропная вещества		94
Ковка. Отжиг		95
Истечение металлов		99
Трудности точного определения свойств твердых веществ		101
Кристаллическая форма металлов		103
ГЛАВА V		
Изменения состояний твердых веществ. Отверждение		
Полиморфизм. Превращения кристаллов		105
Скорость перехода		109
Образование кристаллических зародков		112
Предель кристаллического состояния		114
Характер кристаллических превращений		117
ГЛАВА VI		
Анизотропность, вызванная внешними действиями		
Временная анизотропность в чистых телах		123
Анизотропность систем, состоящих из маленьких частичек, повышенных в жидкости		127
ГЛАВА VII		
Мягкие кристаллы. Жидкие кристаллы. Кристаллические жидкости		
ГЛАВА VIII		
Свойства поверхностных слоев и тонких пластинок твердых веществ. Переходные слои		
Переходные слои и радиус молекулярного действия		146
Электропроводность		147
Опыты Квинке		152

Содержание.	VII
Электродвижущая сила при контакте	157
Магнитные свойства	157
ГЛАВА IX	
Однородные смеси	
Смеси жидкостей	162
Изоморфизм. Смешанные кристаллы. Твердые растворы	163
Свойства смешанных кристаллов	173
ГЛАВА X	
Гетерогенные смеси	
Сплавы металлов. Смеси солей	175
Бинарные смеси	176
Смеси, содержащие более двух веществ	191
Превращения гетерогенных смесей в твердом состоянии	193
Закалка. Отжиг. Отпускание	194
Сплавы железа с углеродом	197
ГЛАВА XI	
Коллоидальное состояние	
Коллоидальные растворы	204
Приготовление коллоидальных растворов	206
Зернистая структура коллоидов	208
Сотношения между коллоидальными растворами, обыкновенными растворами и суспензиями	211
Состав коллоидальных частиц	213
Свойства поверхностных слоев в местах соприкосновения жидкости и частиц	215
Перенос электричества коллоидами	217
Коагуляция	219
Изменение коллоидальных растворов	222

В тех же числах, стоящих в скобках, указываются параграфы.

ФИЗИЧЕСКІЯ СОСТОЯНІЯ
МАТЕРІИ.

ВВЕДЕНИЕ.

1. Состав и строение большинства обыкновенных твердых веществ очень сложны, но в настоящее время они довольно хорошо известны; здесь, как и во многих других случаях, техника и теория прогрессировали одновременно. Для промышленности важно было возможно лучше изучить материал, которым она пользуется; благодаря этому произведено было множество различных опытов, и, в частности, значительно развилась металлография, которая представляет собой микроскопическое изучение твердых веществ, приложенное, главным образом, к металлам и их сплавам. Но относящаяся сюда явления столь сложны, что нам, без сомнения, было бы почти невозможно разобраться в них, если бы мы не руководились и не пользовались постоянно законами, которые вытекают из теоретических исследований и управляют условиями равновесия нескольких веществ, находящихся в соприкосновении друг с другом. В настоящее время известно, что, за исключением органических тканей, твердые вещества большей частью представляют собой агломераты маленьких кристаллов; поэтому наука о кристаллах приобрела особенно важное значение.

Кристаллы представляют собой твердые тела с наиболее определенным характером: кристаллы одного и того же вещества имеют всегда одинаковые свойства. Кроме того, свойства кристаллов очень интересны, так как они вводят нас в область основных понятий и соотношений симметрии и свойств, зависящих от направления¹⁾, которая необходимо знать для того, чтобы получить точное представление о свойствах обыкновенных твердых веществ. Я полагаю, что теперь было бы полезно отнести в элементарном

¹⁾ Об этих свойствах автор говорит в § 48.

преподавани физики известное мѣсто изученію кристалловъ; это дало бы возможность получить первое знакомство съ строеніемъ твердыхъ веществъ, а равно позволило бы обобщить понятія, относящіяся къ измѣняемымъ состоянію и къ условіямъ равновѣсія системъ, содержащихъ нѣсколько однородныхъ составныхъ частей.

2. — При изученіи общихъ свойствъ веществъ удобно сохранить старое дѣленіе ихъ на газы, жидкости и твердыя вещества, хотя ни одно изъ этихъ свойствъ не является характернымъ исключительно для одного изъ этихъ состояній: для каждаго свойства можно найти всѣ переходныя степени между тѣми, которая соответствуютъ обыкновенному жидкому состоянію, съ одной стороны, и газообразному или твердому — съ другой. Известно, что, измѣняя соответствующимъ образомъ температуру и давленіе, можно путемъ постепенной смѣны однородныхъ состояній перевести вещество изъ состоянія, въ которомъ оно обнаруживаетъ свойства, обычно приписываемыя газамъ, въ другое состояніе, въ которомъ оно обладаетъ свойствами, обычно приписываемыми жидкостямъ. Кроме того, нѣкоторыя вещества, какъ стекло, вслѣдствіе простаго измѣненія температуры, переходятъ непрерывнымъ образомъ изъ жидкаго состоянія въ такое, которое представляетъ явные признаки твердаго состоянія.

Диффузія, напримѣръ, кажется съ перваго взгляда явленіемъ, характернымъ для газовъ и для нѣкоторыхъ жидкихъ смѣсей; въ дѣйствительности же два твердыхъ вещества, соприкасающихся другъ съ другомъ, могутъ медленно диффундировать одно въ другое и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше температура. Точно такъ же твердость такъ называемыхъ твердыхъ веществъ исчезаетъ при достаточно большихъ давленіяхъ: можно такимъ путемъ заставить металлъ протекать сквозь маленькое отверстіе.

3. — Мы будемъ въ состояніи установить порядокъ въ этихъ сложныхъ соотношеніяхъ, если разберемъ условія равновѣсія соприкасающихся веществъ. Жидкость находится въ равновѣсіи со своимъ паромъ при определенномъ для каждой температуры давленіи; изученіе этихъ условій равновѣсія позволяетъ точно опредѣлить условія перехода даннаго вещества изъ жидкаго состоянія въ газообразное. Для перехода изъ жидкаго состоянія въ твердое также можно найти точныя условія равновѣсія, если разсмотрѣть влодѣ опредѣ-

ленное твердое состояніе, какимъ является кристаллическое состояніе, и можно точно установить условія перехода изъ жидкаго состоянія, въ которомъ вещество изотропно, т. е. имѣетъ одинаковыя свойства во всѣхъ направленіяхъ, въ кристаллическое состояніе, въ которомъ оно анизотропно. Сверхъ того, въ твердомъ состояніи вещество можетъ обладать нѣсколькими кристаллическими формами. Условія равновѣсія двухъ такихъ формъ и, слѣдовательно, переходъ вещества изъ одной въ другую совершенно аналогичны условіямъ равновѣсія между твердымъ и жидкимъ, а также жидкимъ и газообразнымъ состояніями какаго-либо вещества.

Измѣненія состоянія матеріи совершаются съ большей или меньшей скоростью, и могутъ быть замедлены; такимъ образомъ объясняются нѣкоторыя кажущіяся исключенія изъ законовъ измѣненій состоянія, которые вытекаютъ изъ общихъ условій равновѣсія. Напримѣръ, вещества, аналогичныя стеклу, разсматриваются, какъ вещества, кристаллизація которыхъ происходитъ съ большимъ трудомъ и особенно медленно, и которыя при своемъ охлажденіи сохраняютъ изотропное состояніе, сходное съ жидкимъ; но при этомъ подвижность все болѣе уменьшается, пока, наконецъ, эти вещества не достигнутъ такой же твердости, какъ обыкновенныя твердыя вещества; эти вещества, такимъ образомъ, находятся въ состояніи, которое при обычной температурѣ можетъ сохраняться очень долго; оно представляетъ собой особое твердое, но не кристаллическое состояніе.

4. — Съ развитіемъ нашихъ познаній о физическихъ состояніяхъ матеріи мы все болѣе убѣждаемся, что невозможно формулировать опредѣленіе для даннаго физическаго состоянія. Казалось бы, что кристаллическое состояніе болѣе, чѣмъ какое-либо другое, допускаетъ такое опредѣленіе; всѣ его свойства, казалось бы, характеризуютъ собой твердое строеніе, образованное правильнымъ сложеніемъ частицъ. Однако же открытіе жидкихъ кристалловъ вызвало необходимость въ расширеніи понятія о кристаллическомъ состояніи; въ настоящее время известны тѣла полужидкія и даже совершенно жидкія, обладающія нѣкоторыми свойствами кристаллическаго состоянія, и пришлось допустить, что въ строеніи кристаллическихъ веществъ существуютъ различныя степени.

Изоморфизмъ есть понятіе другого рода, которое тоже при-

шлось расширить; тѣсное опредѣленіе изоморфизма, установившееся послѣ Митчерлиха (Mitscherlich), приложимо только къ нѣкоторымъ группамъ веществъ. Многія вещества могутъ образовывать кристаллы, въ которыхъ они смѣшаны въ различныхъ пропорціяхъ, но не удовлетворяютъ въ то же время другимъ условіямъ изоморфизма — тождественности химическаго состава и кристаллической формы; поэтому и тутъ слѣдуетъ установить переходную ступень между тѣснымъ родствомъ, соответствующимъ изоморфизму въ прежнемъ смыслѣ слова, и способностью для нѣкоторыхъ веществъ образовывать однородныя кристаллическія смѣси — твердые растворы, которые во многихъ отношеніяхъ можно уподобить жидкимъ растворамъ.

5. — Замѣчательно, что успѣхами, о которыхъ я упомянулъ, мы обязаны микроскопу (изученіе металлическихъ сплавовъ, смѣсей солей, жидкихъ кристалловъ); этотъ приборъ, оказавшій такъ много услугъ естествоиспытателямъ, теперь оказываетъ весьма важныя услуги физикамъ и химикамъ; посредствомъ нѣкотораго измѣненія въ способѣ употребленія его удалось пригнѣтить также къ изученію чрезвычайно малыхъ объектовъ. Въслѣдствіе самой природы свѣта маленькіе предметы, разсматриваемые въ микроскопъ обычнымъ способомъ, даютъ неправильныя и расплывчатыя изображенія; если два малыхъ объекта слишкомъ близки другъ къ другу, то ихъ нельзя уже различить другъ отъ друга; если объектъ въ полѣ зрѣнія слишкомъ малъ, то его вовсе невозможно увидѣть; съ помощью самыхъ сильныхъ микроскоповъ нельзя увидѣть отдѣльно другъ отъ друга (разрѣшнть) два объекта, разстояніе между которыми ниже 0,0002 или 0,0003 миллиметра, (т. е. 0,2 или 0,3 микрона; микронъ равенъ 0,001 миллиметра, и мы будемъ обозначать его, согласно общепринятому способу, буквой μ); предмета же, который имѣетъ размѣры того же порядка, нельзя вовсе видѣть.

Новые способы наблюденія ¹⁾ даютъ возможность открыть предметы, размѣры которыхъ въ 40-50 разъ меньше, т. е. тѣла, величина которыхъ не превышаетъ нѣсколькихъ миллионныхъ миллиметра (мы будемъ обозначать миллионную часть миллиметра или одну тысячную микрона символомъ μ); съ помощью этихъ видоизмѣнен-

¹⁾ См. A. Cotton et H. Mouton. *Les ultramicroscopes. Les objets ultramicroscopiques*. Paris, Masson, 1906.

ныхъ микроскоповъ — такъ называемыхъ ультрамикроскоповъ — можно разрѣшить твердыя или жидкія вещества, содержащія чрезвычайно мелкія зерна, которыя ускользаютъ отъ глазъ при обычныхъ способахъ наблюденія. Можно получить представленіе о силѣ этого новаго приѣма анализа вещества, если сравнить только-что указанныя длины съ размѣрами молекулъ: первая всего лишь въ 10 разъ больше, чѣмъ размѣры, приписываемые теперь молекуламъ.

Особенно цѣныны свѣдѣнія ультрамикроскопы дали о коллоидальномъ состояніи матеріи; коллоиды, изслѣдованіемъ которыхъ усердно занимаются биологи, химики и физики, еще очень мало изучены; установлено лишь, что они состоятъ изъ частицъ, разсѣянныхъ въ жидкости и имѣющихъ всевозможныя размѣры, начиная отъ величины самыхъ малыхъ объектовъ, видимыхъ въ ультрамикроскопѣ, и кончая размѣрами зеренъ эмульсій или пылинокъ, подвѣшенныхъ въ жидкости. Зерна эмульсій или подвѣшенной пыли представляютъ собой маленькія тѣла, отъ которыхъ уже нечувствительно можно перейти къ тѣламъ обычныхъ размѣровъ. Кроме того, нѣкоторыя свойства коллоидовъ, обусловленные присутствіемъ частицъ, принадлежатъ также веществамъ, которыхъ нельзя различить даже съ помощью ультрамикроскопа и которая содержатъ въ себѣ, видимому, еще меньшія зерна; нѣкоторыя изъ тѣхъ же свойствъ встрѣчаются также и въ чистыхъ жидкостяхъ, гдѣ ихъ можно, слѣдовательно, приписать самимъ молекуламъ. Такимъ образомъ, факты свидѣтельствуютъ, повидимому, о существованіи аггломератовъ всевозможныхъ величинъ, начиная отъ простыхъ молекулъ и кончая большими кусками матеріи.

Эта небольшая книга посвящена преимущественно разсмотрѣнію свойствъ кристалловъ, различныхъ состояній твердыхъ тѣлъ, жидкихъ кристалловъ и коллоидовъ; я счелъ необходимымъ сказать вначалѣ нѣсколько словъ о газахъ и жидкостяхъ, и потому я выбралъ заглавіе, которое, быть можетъ, покажется чрезуръ широкимъ сравнительно съ содержаніемъ книги. Нѣкоторыя частныя пункты, напримѣръ, свойства поверхностныхъ слоевъ тѣлъ, я развилъ съ большей подробностью. Мнѣ часто приходилось пользоваться языкомъ молекулярной теоріи, съ помощью котораго можно точно опредѣлить установившіяся нынѣ понятія о различныхъ состояніяхъ матеріи; но я все время старался тщательно отдѣлять факты отъ ихъ объясненія.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ. — ИОНЫ.

6. — Газы представляют собою самые простые вещества. Они однородны; это означает следующее: если газообразное вещество некоторое время заключено в сосуд, все стенки которого имеют одинаковую температуру, то равные объемы этого газа, расположенные в разных местах внутри сосуда, совершенно тождественны, т. е. все производят совершенно одинаковое действие, каким бы способом наблюдения мы ни пользовались. Они имеют одинаковое давление, одну и ту же температуру, массу, один и тот же химический состав. Масса газа, введенная в сосуд, занимает все предоставленное ей пространство, и свойства ее одни и те же во всех точках этого пространства; свойства газообразной массы этим самым вполне определяются.

Если в сосуд ввести несколько различных газов, то через некоторое время они диффундируют, т. е. совершенно смешиваются между собой, так что если мы возьмем в различных местах сосуда сколь угодно малые равные объемы смеси, то мы найдем, что во всех их газы находятся в одной и той же пропорции.

Свойства газов вполне объясняются с помощью кинетической молекулярной теории, основанной на гипотезе, что газы состоят из молекул, находящихся в непрерывном и очень быстром движении по всем направлениям; с быстротой этого движения связано понятие температуры; чем быстрее движение, тем выше температура; молекулы сталкиваются друг с другом и ударяются также в стенки сосуда; эти толчки во всей своей совокупности порождают давление на стенки.

Понятно теперь, каким образом можно, приняв такое строение газов, объяснить только-что указанный общий свойства их: молекулы различных газов, находящиеся вместе, смешиваются по

всем направлениям, и благодаря многократным столкновениям между ними устанавливается некоторое среднее состояние равновесия. Впрочем, данное нами изложение свойств газов необходимо дополнить двумя ограничениями, относящимися к двум в некотором роде крайним случаям. Распределение молекул в газообразной массе регулируется, главным образом, их движениями и столкновениями, но, кроме того, оно зависит также и от другой силы — от веса; влияние последнего фактора незначительно, если пространство, занимаемое газообразной массой, не больше, чем объем обыкновенного сосуда; но если мы имеем дело с массой очень большого объема, то влиянием веса уже нельзя пренебречь; в этом случае молекулы скопляются в нижней части в гораздо большем количестве, чем в верхней; это именно и имеет место в атмосфере, где воздух, как известно, по мере поднятия становится все реже. Очень большая газообразная масса уже не является однородной.

Однородность исчезает также, если будем рассматривать в различных точках газообразной массы все меньшие и меньшие объемы; ясно, что если рассматриваемый объем заключает в себя только очень маленькое количество молекул, то число это в разных местах будет неодинаково, и вместе с тем средняя скорость соответствующих молекул также будет различна; газообразная масса однородна только при том условии, когда рассматриваемые объемы достаточно велики, чтобы вмещать несколько тысяч или, еще лучше, несколько миллионов молекул; объемы, которые удовлетворяют этому условию, еще чрезвычайно малы в сравнении с единицами обыкновенных объемов. Мы поймем это, если дадим точное выражение приведенным нами указаниям о строении газов; с этой целью мы ознакомимся с несколькими числами, но раньше всего изложим два закона¹⁾.

7. — Закон Авогадро-Ампера и закон равенства средних молекулярных энергий. — Эти законы можно формулировать следующим образом:

¹⁾ Я здесь укажу только то, что необходимо для сравнений, которая я сделаю ниже. См. Jean Perrin „Непрерывность материи“ (Revue de physique, 10 марта 1906 г., т. I, стр. 213) и статью „Можно ли с точностью взвешивать атомы?“ (Ibid., 10 ноября 1908 г., т. VI, стр. 513).

1° При одинаковой температурѣ двѣ газообразныя массы, имѣющія одинаковый объемъ и находящіяся подъ одинаковымъ давленіемъ, заключаютъ въ себѣ одно и то же число молекулъ.

2° Средняя кинетическая энергія всякой газообразной молекулы при одинаковой температурѣ имѣетъ одинаковую величину, и эта величина возрастаетъ пропорціонально абсолютной температурѣ.

Эти предложенія можно считать, если угодно, гипотезами; но эти гипотезы неизбежны, если принимать самый принципъ кинетической теоріи; кромѣ того, вытекающія изъ нихъ послѣдствія такъ хорошо подтверждаются опытомъ, что эти предложенія можно разсматривать, какъ законы.

Второе предложеніе требуетъ нѣкоторыхъ поясненій. Кинетическая энергія части матеріи, находящейся въ движеніи, равна половинѣ произведенія ея массы на квадратъ скорости; газообразная молекула имѣетъ постоянную массу, но скорость ее непрерывно измѣняется благодаря столкновеніямъ съ другими движущимися молекулами или ударомъ о стѣнки сосуда; кинетическая же энергія имѣетъ опредѣленную среднюю величину, которая равна половинѣ произведенія массы на квадратъ средней скорости. Опредѣлимъ теперь абсолютную температуру: температура опредѣляется точнымъ образомъ посредствомъ газового термометра съ постояннымъ объемомъ, т. е. путемъ измѣренія измѣненій, которая испытываетъ давленіе газообразной массы опредѣленнаго объема, когда температура ее измѣняется (на точныхъ ртутныхъ термометрахъ градусы наносятся путемъ сравненія съ подобнымъ газовымъ термометромъ). Въ обычной шкалѣ посредствомъ 0 условно выражаютъ температуру таящаго льда, а черезъ 100 — температуру паровъ кипящей воды. Опытъ показываетъ, что при этомъ условіи давленіе газообразной массы при постоянномъ объемѣ возрастаетъ на $\frac{1}{273}$ своей величины при 0°, когда температура повышается на одинъ градусъ; давленіе, слѣдовательно, слѣдалось бы равнымъ нулю при температурѣ на 273° ниже 0; если считать температуры, исходя отъ этой гипотетической точки, то получаются такъ называемыя абсолютныя температуры, которая равны, слѣдовательно, обыкновеннымъ температурамъ, увеличеннымъ на 273 градуса. Въ физикѣ часто пользуются этой шкалой абсолютныхъ температуръ, потому что она

всегда упрощаетъ выраженіе нѣкоторыхъ законовъ, напримѣръ, тѣхъ, которые мы теперь разсматриваемъ.

8. — Количество газообразныхъ молекулъ, содержащихся въ данномъ объемѣ. Средняя скорость. Средній свободный путь. Частота толчковъ. — Я не буду здѣсь разсматривать методовъ, которые дали возможность опредѣлить численныя значенія этихъ величинъ, но ограничусь лишь изложеніемъ результатовъ, которые позволяютъ намъ сравнивать газообразное состояніе съ другими состояніями вещества. Я замѣчу только, что замѣчательное согласіе между величинами, полученными при пользованіи совершенно различными методами (кинетическая теорія жидкостей, теорія излученія, теорія такъ называемаго Броуновскаго движенія, теорія электроновъ), служить вѣрнымъ доказательствомъ, что эти теоріи соответствуютъ дѣйствительности и позволяютъ установить числа съ достаточной степенью приближенія¹⁾.

Что касается числа молекулъ, то лучше всего указать величину, которая соотвѣтствуетъ молекулярному вѣсу различныхъ газовъ; извѣстно, что молекулярными вѣсами газовъ называются числа, которая измѣняютъ массы одинаковыхъ объемовъ (при одинаковыхъ условіяхъ температуры и давленія), равныхъ объему, занимаемому двумя граммами водорода²⁾. Поэтому число молекулъ, содержащихся въ молекулярномъ вѣсѣ газа, является опредѣленнымъ и одинаковымъ для всѣхъ газовъ. Это число равно приблизительно $7 \cdot 10^{23}$. Чтобы представить себѣ это огромное число, мы можемъ вывести изъ него число молекулъ, находящихся въ очень маломъ объемѣ, напримѣръ, при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи и при 0°; масса кубическаго сантиметра водорода при этихъ условіяхъ приблизительно равна 0,09 миллиграмма и вмѣщаетъ, слѣдовательно, $7 \cdot 10^{23} \times 0,000045$, т. е. приблизительно $3150 \cdot 10^{18}$ молекулъ; кубической миллиметръ содержитъ около $3 \cdot 10^{16}$ молекулъ. Мы видимъ теперь, какую чрезвычайно малую часть кубическаго миллиметра долженъ составлять объемъ, заключающій только нѣсколько

¹⁾ См. J. Perrin, *Ibid.*, *Annales de Chimie et de Physique*, 8-я серія, т. XVIII, стр. 5, сентябрь 1909.

²⁾ Старинное выраженіе „молекулярный вѣсъ“ удержалось, хотя рѣчь идетъ о массахъ, выражаемыхъ въ граммахъ.

молекулы, и съ какой большой степенью приближенія можно сказать, что газъ однороденъ. Въ трубкѣ Крукса съ большимъ разреженіемъ, въ которой давленіе всего лишь порядка 0,000001 атмосфернаго, кубической миллиметра содержится еще около $3 \cdot 10^{10}$ молекулъ, т. е. около 30 миллиардовъ.

Средняя скорость молекулы водорода почти равна 1850 метрамъ въ секунду; при обыкновенной температурѣ молекулы остальныхъ газовъ, болѣе тяжелыя, чѣмъ молекулы водорода, движутся съ меньшей скоростью, потому что произведеніе массы на средней квадратъ скорости имѣетъ одинаковую величину для всѣхъ газовъ, напримеръ, молекулярный вѣсъ кислорода равенъ 32, тогда какъ молекулярный вѣсъ водорода равенъ 2, т. е. молекула кислорода вѣситъ въ 16 разъ больше, чѣмъ молекула водорода; поэтому средняя скорость ея въ 4 раза меньше и равна приблизительно 460 метрамъ; скорость молекулъ азота немного больше и равна приблизительно 490 метрамъ. Таковы же среднія скорости молекулъ воздуха, который состоитъ, главнымъ образомъ, изъ азота и кислорода.

Молекула газа въ своемъ движеніи часто сталкивается съ другими молекулами; между двумя столкновениями она въ продолженіе большей части своего пути достаточно удалена отъ остальныхъ молекулъ, чтобы онѣ не могли вліять на ея движеніе, и путь ея, следовательно, прямолинейный; естественно, что столкновения слѣдуютъ другъ за другомъ въ неодинаковые промежутки времени, и маленькіе пути, пройденные по прямымъ линіямъ, имѣютъ весьма разнообразную длину; мы можемъ, однако, узнать ихъ среднюю величину — такъ называемый средній свободный путь газовыхъ молекулъ; при обыкновенныхъ условіяхъ эта длина равна 0,0001 милиметра (0,1 μ), напримеръ, около 0,1 μ для азота и кислорода, приблизительно вдвое больше — для водорода и гелія, вдвое меньше для хлора и этилена, а остальнымъ газамъ соответствуютъ промежуточные значенія. Для данного газа длина пути мѣняется обратно пропорціонально плотности.

Число ударовъ, которые испытываетъ молекула въ секунду, легко выводится изъ величины средней скорости и средняго свободного пути; напримеръ, для молекулъ воздуха получается около 5 миллиардовъ ударовъ въ секунду. Многочисленность ударовъ и соответственная малость свободного средняго пути объясняютъ намъ, почему диффузія газовъ происходитъ сравнительно медленно,

несмотря на огромныя скорости молекулъ. Молекула воздуха проходить среднимъ числомъ 480 метровъ въ секунду; но отсюда не слѣдуетъ, что молекула въ концѣ секунды будетъ очень удалена отъ мѣста, которое она занимала въ ея началѣ: благодаря столкновениямъ молекула въ теченіе этой секунды нѣсколько миллиардовъ разъ измѣнила свое направленіе.

Слѣдуетъ обратить особое вниманіе на тотъ фактъ, что газовая молекула большую часть времени бываетъ достаточно удалена отъ остальныхъ молекулъ, чтобы фактически не зависеть отъ ихъ дѣйствій. Газовыя молекулы, такимъ образомъ, имѣютъ каждая свою индивидуальную роль, чего нельзя сказать уже о жидкомъ или твердомъ состояніи. При такихъ условіяхъ нѣкоторыя свойства газовъ зависятъ исключительно отъ числа молекулъ, находящихся въ данномъ объемѣ и отъ ихъ средней кинетической энергіи, но вовсе не зависятъ отъ самой природы молекулъ. Давленіе представляетъ собою примѣръ такихъ свойствъ; давленіе на стѣнки сосуда зависитъ отъ числа ударовъ, испытываемыхъ стѣнками, а не отъ рода молекулъ, производившихъ эти удары. Въ связи съ этой относительной независимостью газовыхъ молекулъ находится простота объемныхъ законовъ газовъ, далекихъ отъ точки сжиженія, т. е. законовъ, выражающихъ зависимость между измѣненіями объема и измѣненіями давленія или температуры; эти законы не зависятъ отъ природы газа.

9. — Массы и размѣры молекулъ. — Масса молекулъ газа выводится непосредственно изъ молекулярнаго вѣса газа и числа молекулъ, содержащихся въ этой массѣ. Молекула водорода, напримеръ, имѣетъ массу, равную частной отъ дѣленія 2 граммовъ на $7 \cdot 10^{23}$, т. е. приблизительно $3 \cdot 10^{22}$ грамма; молекула кислорода въ 16 разъ тяжелѣе. Почти невозможно представить себѣ величинъ съ такими степенями десяти. Размѣры молекулъ даютъ намъ не столь малыя числа, но ихъ труднѣе опредѣлить. Относящаяся сюда заключенія дѣйствительно имѣютъ довольно гипотетическій характеръ; при этомъ постоянно допускаютъ, что молекулы имѣютъ сферическую форму, потому что при другой гипотезѣ было бы трудно сдѣлать вычисленіе; вообще же по этому вопросу у насъ нѣтъ достаточныхъ данныхъ. Однако, изъ факта химическихъ замѣнъ слѣдуетъ, что молекулы въ большинствѣ случаевъ состоятъ изъ нѣ-

сферичности простых тѣлъ, а гипотеза сферичности, какъ замѣтитъ Пэрренъ (I. Perrin), имѣетъ основаніе только въ примѣненіи къ молекуламъ, состоящимъ изъ одного лишь атома, подобно, напримеръ, молекуламъ аргона или ртутныхъ паровъ. Молекуламъ же болѣе сложнымъ, напримеръ, молекуламъ водорода или кислорода, состоящимъ изъ двухъ атомовъ, молекуламъ амміака NH_3 или ацетилена C_2H_2 , состоящимъ изъ 4 атомовъ, молекулъ спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ и еще болѣе сложнымъ органическимъ молекуламъ трудно приписать сферическую форму. Такъ какъ мы мало знаемъ о строеніи молекулы, то трудно съ точностью опредѣлить, что подразумѣваютъ подъ ихъ размѣрами. Какъ бы то ни было, несомнѣнно заслуживаетъ вниманія, что различнаго рода соображенія побуждаютъ насъ приписывать размѣрамъ молекулы (правильнѣе говоря, диаметрамъ предполагаемыхъ сферическихъ молекулъ) величины порядка нѣсколькихъ десятимиллионныхъ миллиметра (нѣсколько десятыхъ μ). Такимъ образомъ діаметръ молекулы относится такъ къ одному миллиметру, какъ миллиметръ — къ линіи въ нѣсколько километровъ. Замѣчательно также, что значенія, полученныя для различныхъ газовъ, мало отличаются другъ отъ друга. Если принять $0,2 \mu$ за величину діаметра молекулы водорода, то діаметры молекулъ большинства газовъ будутъ заключаться между $0,2 \mu$ и $0,3 \mu$.

10. — Ионы газовъ. Нѣкоторыя дѣйствія, какъ напримеръ, дѣйствія x -лучей или излученій радія вызываютъ въ газахъ образованіе агломератовъ молекулъ, которые представляютъ собой очень интересное физическое состояніе матеріи; мнѣ кажется необходимымъ сказать о немъ нѣсколько словъ, хотя я отнюдь не намѣренъ разсматривать электрическихъ свойствъ матеріи. Всѣ свойства этихъ агломератовъ согласно показываютъ, что послѣдніе возникаютъ слѣдующимъ образомъ: благодаря дѣйствіямъ, о которыхъ я упомянулъ и нѣкоторымъ другимъ, нѣкоторыя молекулы раскалываются на 2 части, или точнѣе, отъ этихъ молекулъ отдѣляется очень малая часть; первоначальная молекула была нейтральной, т. е. не имѣла электрическаго заряда, двѣ же части, на которыя она раздѣлилась, обладаютъ равными зарядами электричества: болѣе крупная часть — положительнымъ, меньшая — отрицательнымъ. Извѣстно, что наэлектризованное тѣло притягиваетъ сосѣднія тѣла; то же происходитъ и здѣсь; всѣ части наэлектризованной молекулы притягиваютъ и групп-

пируютъ вокругъ себя нѣсколько нейтральныхъ молекулъ газа; это и есть заряженные электричествомъ агломераты, которые называются ионами.

Эти положительныя и отрицательныя ионы участвуютъ въ обшемъ движеніи молекулъ и пріобрѣтаютъ одинаковую среднюю кинетическую энергію; такъ какъ они тяжелѣе, чѣмъ молекулы, то движутся медленнѣе. Данный іонъ въ теченіе секунды очень много разъ встрѣчается съ молекулами; иногда онъ встрѣчаетъ іонъ противоположнаго знака, и при этомъ столкновеніи чаще всего оба іона исчезаютъ: два обломка молекулы соединяются, образуя новую нейтральную молекулу, а молекулы, сопровождавшія ихъ, отдѣляются отъ нихъ. Если ионизирующее вліяніе перестаетъ дѣйствовать, то іоны въ короткое время отъ частыхъ столкновеній между собою исчезаютъ. Если ионизирующее вліяніе дѣйствуетъ непрерывнымъ образомъ, то скоро устанавливается нѣкотораго рода равновѣсіе: число ионовъ, исчезающихъ въ данное время благодаря воссоединенію, становится равнымъ числу ионовъ, образующихся за это же время, и такимъ образомъ число ионовъ остается постояннымъ. Самыя сильныя ионизирующія дѣйствія могутъ поддерживать въ газахъ существованіе весьма малаго лишь числа ионовъ сравнительно съ числомъ молекулъ. Мы видѣли, что число молекулъ въ кубическомъ сантиметрѣ при нормальныхъ условіяхъ равно приблизительно $3 \cdot 10^{20}$; число же ионовъ въ томъ же объемѣ никогда не превышаетъ 10^7 , т. е. одинъ іонъ приходится на $3 \cdot 10^{12}$ молекулъ. Тѣмъ не менѣе присутствіе этого маленькаго числа ионовъ сильно измѣняетъ свойства газа. Онъ дѣлается проводникомъ электричества: если въ газъ помѣстить два наэлектризованныхъ электрода, то положительныя ионы будутъ притягиваться отрицательнымъ электродомъ и наоборотъ, такъ что черезъ газъ пойдетъ электрическій токъ. Скорость, которую такимъ образомъ пріобрѣтаютъ іоны подъ вліяніемъ электрическаго поля, т. е. въ области, въ которой дѣйствуютъ электрическія силы, была точно измѣрена; она порядка одного сантиметра въ секунду для электрическаго поля съ напряженіемъ въ 1 вольтъ на сантиметръ. Но я оставлю электрическія свойства ионовъ и перейду къ тому, что насъ здѣсь интересуетъ, — къ ихъ величинѣ.

11. — Эту величину можно найти слѣдующимъ способомъ: вы-

числивъ электрическое притяженіе, опредѣляютъ, на какое разстояніе отъ центра притягивающей массы должна приблизиться движущаяся молекула, чтобы эта масса могла удержать ее; оказывается, что молекула, сталкивающаяся съ иономъ, не удерживается имъ, когда ихъ кратчайшее разстояніе отъ центра іона во время удара — того же порядка, какъ и размеры молекулъ, т. е. когда часть молекулы, заряженная электричествомъ, окружена уже слоемъ молекулъ.

Изученіе скорости диффузій ионовъ, т. е. времени, въ теченіе котораго они успеваютъ распространиться въ сосѣдней массѣ газа, подтверждаетъ, что они состоятъ изъ малаго числа молекулъ, приблизительно десяти. Одинаковыя свойства и, слѣдовательно, одна и та же величина найдены для ионовъ, образованныхъ различными способами, напримеръ, въ газахъ, пронизанныхъ α -лучами или лучами радія, или другихъ радиоактивныхъ тѣлъ, или также въ составѣ раскаленной металлической нити или металлической пластинки, на которую падаютъ ультрафиолетовые лучи.

Исслѣдователи открыли также и другіе гораздо болѣе крупныя іоны. Такъ, въ сухомъ воздухѣ, окружающемъ кусочекъ фосфора, іоны заряжены подобно предыдущимъ, одни — положительнымъ электричествомъ, другіе отрицательнымъ. Эти іоны, однако, гораздо менѣе подвижны; они медленнѣе диффундируютъ и съ меньшей скоростью перемѣщаются подъ дѣйствіемъ электрическаго поля (въ электрическомъ полѣ въ одинъ вольтъ на 1 сантиметръ ихъ скорость составляетъ всего лишь около $\frac{1}{100}$ миллиметра въ секунду, слѣдовательно, въ 3000 разъ меньше, чѣмъ скорость малыхъ ионовъ). Изъ этого различія въ свойствахъ можно вывести отношеніе соотвѣствующихъ величинъ: эти большіе іоны имѣютъ діаметръ порядка 20 или 30 μ , т. е. круглымъ счетомъ въ 100 разъ болѣе, чѣмъ размеры молекулъ, они образуются, слѣдовательно, изъ числа молекулъ порядка одного миллиона!).

Большіе іоны мы встрѣчаемъ при разнообразныхъ условіяхъ; напримеръ, они находятся въ газахъ, испускаемыхъ пламенемъ, въ свѣжѣ приготовленныхъ газахъ, въ газахъ, пропущенныхъ черезъ иф-которыя жидкости, въ газахъ, черезъ которые были пропущены

¹⁾ См. E. Bloch, *Thèse de Paris* n° 1188 и *Annales de Chimie et de Physique*, 8-я серия, т. IV, стр. 25; 1905.

искры; іоны эти встрѣчаются также въ атмосферѣ¹⁾. Доказано, что эти іоны имѣютъ различныя скорости и, слѣдовательно, различныя величины, представляющія, повидимому, всѣ переходы отъ малыхъ ионовъ до большихъ ионовъ фосфора. Эти два крайнихъ рода ионовъ являются, повидимому, наиболѣе устойчивыми, хотя причина этого неизвѣстна. Есть основаніе предполагать, что въ тѣхъ случаяхъ, когда образуются іоны различнаго величинъ, промежуточные іоны либо исчезаютъ, либо увеличиваются, пока они не становятся подобными іонамъ фосфора.

Какъ бы тамъ ни было, неизвѣстны примѣры агломератовъ молекулъ, матеріальныхъ частицъ всевозможной величины до размеровъ ионовъ фосфора. Эти частицы заряжены электричествомъ, но опыты, которые послужили для изученія ихъ, обнаружили при тѣхъ же условіяхъ присутствіе электрически нейтральныхъ частицъ аналогичныхъ размеровъ. Повидимому, эти частицы часто принимаютъ непосредственное участіе въ образованіи большихъ ионовъ, которые въ такомъ случаѣ слѣдуетъ разсматривать, какъ результатъ прикрѣпленія маленюхъ ионовъ къ нейтральнымъ частицамъ.

Эти малыя матеріальныя частицы бываютъ, смотря по обстоятельствамъ, твердыя или жидкія. При прохожденіи газа сквозь жидкость онъ уноситъ съ собой маленюхъ капельки; въ газахъ пламени сгущаются твердыя или жидкія вещества; газы, проходящіе надъ искрой, уносятъ съ собой металлическія пылинки, оторванныя искрой отъ электродовъ, и если направить ихъ на безщиптное пламя, онѣ сообщаютъ ему окраску, характерную для данныхъ металлическихъ паровъ. Съ помощью ультрамикроскопическихъ методовъ можно видѣть эти частицы, а также крупныя іоны, прослѣдить движенія ихъ въ электрическомъ полѣ и такимъ образомъ проверить результаты опытовъ, основанныхъ на электрическихъ измѣреніяхъ.

¹⁾ См. P. Langevin и M. Moulin, *Bulletin de la Société française de Physique*, 1907, стр. 264 и de Broglie, *Recherches sur les centres électrisés de faible mobilité dans le gaz*, *Thèse de Paris*, n° 1317 и *Annales de Chimie et de Physique*, 8-я серия, т. XVI, январь 1909.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ.

12. — Переходъ изъ газообразнаго состоянія въ жидкое.

Въ настоящее время мы умѣемъ превращать въ жидкости всѣ известные намъ газы. Въ условіяхъ, при которыхъ обычно наблюдаются эти два состоянія одного и того же вещества, жидкость бываетъ значительно плотнѣе, чѣмъ газъ, вода плотнѣе, чѣмъ водяной паръ, а жидкій воздухъ плотнѣе, чѣмъ газъ, вода плотнѣе, чѣмъ атмосферный. Объяснимъ это по молекулярной теоріи. Молекулы гораздо болѣе сближены между собой въ жидкости, чѣмъ въ газѣ; молекула жидкости постоянно подчинена дѣйствію остальныхъ молекулъ, тогда какъ газовая молекула большую часть времени остается независимой и подчиняется молекулярнымъ дѣйствіямъ только въ моментъ столкновений.

Когда пытаются превратить газъ въ жидкость, то естественно начинаютъ съ того, что сближаютъ между собой молекулы газовой массы, т. е. уменьшаютъ ея объемъ. Однако, условія перехода зависятъ отъ температуры, т. е. отъ кинетической энергіи молекулъ.

Предположимъ сначала, что мы уменьшаемъ объемъ газа, поддерживая постоянную температуру; давленіе возрастаетъ. Если температура выше нѣкоторой вполне определенной для каждаго вещества точки, такъ называемой критической температуры, то жидкость не образуется, какъ бы ни былъ уменьшенъ объемъ; вещество, оставаясь однороднымъ, продолжаетъ занимать все предоставленное ему пространство. Оно не имѣетъ уже свойствъ, характерныхъ для газовъ; его плотность можетъ стать большою и близкой по величинѣ къ той, которую имѣетъ это вещество въ явно жидкомъ состояніи. Измѣненія его объема въ зависимости отъ измѣненій давленій (или температуры) не вполне подчиняются волнометрическимъ законамъ газовъ; они гораздо слабѣе и имѣютъ величину того же порядка, какъ и соответствующія измѣненія жидкостей; они зависятъ отъ природы вещества. Последнее остается однородной жидкостью,

гораздо болѣе похожей на обыкновенную жидкость, чѣмъ на газъ.

Если опытъ повторить при температурѣ ниже критической, то при достаточномъ уменьшеніи объема, т. е. когда давленіе достигаетъ известной величины, вполне определенной для каждой температуры, начинаетъ показываться обыкновенная жидкость. При дальнѣйшемъ уменьшеніи объема количество жидкости возрастаетъ, и она собирается на днѣ сосуда. Тогда у насъ получается совместно жидкое и ^{газовое} твердое состояніе одного и того же вещества, при чемъ плотности и другія свойства обѣихъ частей тѣмъ сильнѣе различаются между собой, чѣмъ болѣе температура удалена отъ критической. Давленіе остается постояннымъ, пока существуютъ совместно газъ и жидкость. Если продолжать уменьшеніе объема, то наступитъ моментъ, когда жидкость всецѣло заполнитъ сосудъ, и тогда вещество, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, представитъ собой однородную массу, которую мы должны исподвѣстие непрерывности считать жидкостью: она отличается отъ жидкаго состоянія, котораго мы только-что достигли, лишь температурой, т. е. степенью подвижности молекулъ. Измѣняя температуру, мы можемъ совершенно непрерывнымъ образомъ переходить отъ одного состоянія къ другому.

Мы видимъ, что, комбинируя надлежащимъ образомъ измѣненія давленія и температуры, мы можемъ заставить вещество переходить непрерывнымъ образомъ изъ газообразнаго состоянія въ жидкое, при чемъ всѣ свойства измѣняются постепенно, безъ рѣзкихъ скачковъ. Свойства жидкости, съ одной стороны, и ея насыщеннѣхъ паровъ, съ другой, стремятся къ совпаденію по мѣрѣ того, какъ температура возрастаетъ до критической, и при этой послѣдней они совпадаютъ. Непрерывность газообразнаго и жидкаго состоянія дала возможность установить формулы, изъ которыхъ первая по времени принадлежитъ Ван-дер-Ваальсу. Эти формулы выражаютъ съ довольно большою приближеніемъ волнометрическія свойства одного и того же вещества въ газообразномъ и жидкомъ состояніяхъ. Но такъ какъ объемныя измѣненія жидкостей или сильно зависятъ отъ природы вещества, эти формулы должны содержать коэффициенты, значенія которыхъ зависятъ отъ природы вещества. Когда объемъ великъ, т. е. когда формулу примѣняютъ къ газу, далеко отъ условій сжиженія, то можно пренебречь членами, содержащими эти коэффициенты. Однако, нѣтъ надобности останавливаться здѣсь на этихъ классическихъ фактахъ.

13. — Только-что мы говорили объ условіях перехода при постоянной температурѣ. Если же поддерживать постояннымъ объемъ газообразной массы и постепенно понижать ея температуру, то непрерывно произойдетъ сжиженіе, т. е. наступитъ моментъ, когда часть массы ступитъ въ жидкость; остальная же часть продолжаетъ занимать свободное пространство, при чемъ давленіе имѣетъ вполне определенную величину для каждой температуры и убываетъ вмѣстѣ съ послѣдней. Мы можемъ представлять себѣ процессъ сжиженія слѣдующимъ образомъ: по мѣрѣ пониженія температуры кинетическая энергія молекулъ падаетъ; такъ какъ масса ихъ остается постоянной, то уменьшается, слѣдовательно, ихъ скорость. Молекулы сталкиваются съ все меньшей и меньшей силой. Взаимное притяженіе между двумя молекулами во время ихъ соудства, т. е. во время столкновенія, въ извѣстный моментъ достаточно сильно, чтобы удержать въ соединеніи молекулы, которыя сталкиваются съ наименьшими скоростями. Вслѣдствіе этого образуются агломераты, сила притяженія которыхъ возрастаетъ вмѣстѣ съ ихъ массой; они становятся каплями, падаютъ и скопляются на днѣ сосуда въ жидкую массу. Завѣсно сказывается вліяніе фактора, играющаго основную роль во всѣхъ превращеніяхъ матеріи, — вліяніе температуры, т. е. тепловыхъ движеній молекулъ.

14. — Молекулы жидкости, какъ и газа, несомнѣнно надѣлены быстрыми движеніями: диффузія жидкостей служитъ доказательствомъ перемѣщенія молекулъ въ массѣ. Сверхъ того, текучесть (подвижность) жидкостей показываетъ, что молекулы могутъ легко скользить другъ около друга. Мы можемъ представить себѣ, что онѣ надѣлены колебательнымъ, неправильнымъ и чрезвычайно быстрымъ движеніемъ, которому постоянно препятствуетъ близость другихъ молекулъ. Въ данномъ случаѣ уже нельзя говорить о настоящихъ столкновеніяхъ: среднія разстоянія между молекулами настолько малы, что каждая изъ нихъ постоянно находится подъ дѣйствіемъ другихъ. Молекула въ любой моментъ почти окружена другими, между которыми она совершаетъ колебанія; когда ея движеніе направитъ ее къ такой части этой подвижной ограды, гдѣ молекулы расположены сравнительно рѣже, она забирается туда, покидаетъ своихъ сосѣдковъ и находитъ другихъ, которыхъ она покинетъ такимъ же образомъ въ слѣдующій моментъ. Для жидкостей не удалось установить, какъ

для газовъ, кинетической теоріи, которая удовлетворительно объяснила бы факты. При попыткахъ установить такую теорію пришлось приписать средней амплитудѣ движеній молекулы гораздо меньшую величину, чѣмъ самимъ размѣрамъ молекулъ.

15. — **Свойства жидкостей.** — При изученіи жидкостей мы встрѣчаемъ, какъ и въ газахъ, простыя и весьма общія свойства: жидкость однородна подобно газу; измѣненіе давленія, произведенное въ одной изъ ея точекъ, передается полностью всѣмъ остальнымъ точкамъ. Эти факты объясняются по молекулярной теоріи легкостью относительнаго движенія молекулъ. Изъ этихъ свойствъ и дѣйствія тяжести выводятся законы гидростатики.

16. — Займемся теперь свойствами жидкостей, находящимися, повидимому, въ болѣе близкомъ отношеніи съ молекулярными дѣйствіями, которымъ каждая молекула бываетъ постоянно подвержена со стороны своихъ сосѣдковъ. Всѣ данныя побуждаютъ насъ допустить, что эти дѣйствія суть притяженія, ограниченныя съ одной стороны, определеннымъ максимальнымъ разстояніемъ отъ молекулы — это разстояніе, дальше котораго притяженіе исчезаетъ, называется разлусомъ молекулярнаго дѣйствія, — а съ другой стороны, чрезвычайно малымъ разстояніемъ, ближе котораго притяженія замѣняются отталкиваніями, усиливающимися по мѣрѣ большаго приближенія съ чрезвычайной быстротой и определяющими зону молекулярной непроницаемости. Законъ этихъ дѣйствій еще неизвѣстенъ и, безъ сомнѣнія, совершенно отличается отъ закона всеобщаго тяготѣнія: послѣдній, будучи приложенъ къ массамъ молекулъ, далъ бы на разстояніяхъ, на которыхъ проявляются молекулярныя дѣйствія, силы несравненно меньшія, чѣмъ эти дѣйствія.

Разстояніе, соответствующее переходу между притяженіями и отталкиваніями, и кинетическая энергія молекулъ опредѣляютъ собою объемъ жидкости; силы притяженія обуславливаютъ сѣтленіе жидкости.

Это сѣтленіе мало извѣстно вслѣдствіе той легкости, съ которой молекулы скользятъ одна по другой. Это сѣтленіе можетъ обнаружиться лишь при томъ условіи, чтобы приложенная къ жидкости сила была совершенно правильно распределена по ней; малѣйшая неправильность въ распределеніи силы вызываетъ движенія скольженія, и въ результатѣ получается общая деформация жидкой массы, затѣмняющая дѣйствія сѣтленія.

Различными способами удалось достигнуть въ большей или меньшей степени этой правильности и обнаружить сдѣвленіе жидкости. Опишемъ опытъ Бертоло, произведенный еще въ 1850 г. Стеклянная трубка съ заостреннымъ концомъ наполнена водой такимъ образомъ, что при 25° или 30°, напримеръ, остается свободной только очень малая часть остраго конца трубки; кончикъ запаиваютъ на лампѣ; если затѣмъ осторожно нагревать трубку, то вода расширяется, растворяетъ малое количество воздуха, оставшагося въ кончикѣ трубки и занимаетъ все его мѣсто. Какъ только это будетъ достигнуто, прекращаютъ нагреваніе и даютъ трубкѣ медленно охладиться. При этомъ оказывается, что жидкость продолжаетъ заполнять весь сосудъ, хотя при обычныхъ условіяхъ уменьшеніе ея объема отъ охлажденія больше, чѣмъ уменьшеніе объема стекла. Жидкость бываетъ тогда подержана весьма сильною натяженію по всѣмъ направленіямъ, которое можно вычислить съ помощью ея коэффициента сжимаемости: при обыкновенной температурѣ приращеніе давленія на одну атмосферу уменьшаетъ объемъ воды приблизительно на 5 десятичныхъ частей. Въ одномъ изъ опытовъ Бертоло вода въ сосудѣ занимала объемъ, приблизительно на $\frac{1}{400}$ большия объема, занимаемаго ею при атмосферномъ давленіи; отсюда можно заключить, что жидкость подвергалась по всѣмъ направленіямъ натяженію около 5 атмосферъ. Въ случаѣ алкоголя, который имѣетъ почти въ два раза большия коэффициентъ сжимаемости, чѣмъ вода, Бертоло наблюдалъ приращеніе объема, равное приблизительно $\frac{1}{100}$, изъ чего заключаютъ о существованіи равномернаго натяженія въ десять атмосферъ, которому противодействовало сдѣвленіе жидкости.

Эти опыты были возобновлены Ворthingтономъ (Worthington), который непосредственно измѣрялъ измѣненія внутренняго давленія съ помощью особаго манометра. Последний представлялъ собою сосудъ изъ стекла достаточно тонкаго, чтобы поддаваться деформации; сосудъ былъ снабженъ тонкой трубкой и наполнялся ртутью, уровень которой перемѣщался въ тонкой трубкѣ подъ вліяніемъ измѣненія давленія. Трубка предварительно была градуирована, т. е. на ней были отмѣчены положенія ртути, соответствующія извѣстнымъ давленіямъ. Пользуясь такой манометръ въ сосудѣ и повторивъ опытъ Бертоло, наблюдаютъ перемѣщенія уровня въ напра-

влѣніи, обратномъ тому, которое соответствуетъ сжатію: они свидѣтельствуютъ о натяженіи, которое въ случаѣ, напримеръ, алкоголя, достигаетъ 17 атмосферъ.

Разсмотримъ теперь опытъ, аналогичный съ опытами натяженія металлическихъ стержней¹⁾. Осторожно наполняютъ кипяченною водой сифонную барометрическую трубку, т. е. U-образную трубку съ колыѣнами неодинаковой длины; большее колыѣно закрыто; трубку держатъ въ вертикальномъ положеніи колыѣнами вверхъ. Вода, поддерживаемая атмосфернымъ давленіемъ, дѣйствующимъ въ маломъ колыѣнѣ, заполняетъ цѣликомъ длинное колыѣно. Если мы теперь уменьшимъ давленіе въ маломъ колыѣнѣ, напримеръ, съ помощью трюмпа (волновой насосъ), то увидимъ, что вода остается какъ бы прилипшею къ верхней части большаго колыѣна, хотя разность уровней въ колыѣнахъ была бы тогда больше высоты столба жидкости, измѣряющаго давленіе на свободную поверхность воды въ маломъ колыѣнѣ. Столбъ воды, наполняющій большое колыѣно, поддерживается сдѣвленіемъ верхнихъ слоевъ, а также прилипаніемъ воды къ верхней стѣнкѣ трубки. Можно такимъ образомъ поднять колонны воды, спирта или сѣрной кислоты въ нѣсколько метровъ длиною и столбы ртути, превышающіе по своей длинѣ барометрической.

Можно также произвести опыты, въ которыхъ жидкія массы остаются въ неразрывной цѣлости, несмотря на натяженія въ нѣсколько атмосферъ, полученныя съ помощью центробѣжной силы и стремящіяся разорвать ихъ.

Итакъ, объемъ жидкой массы можетъ подвергаться обратимымъ измѣненіямъ, когда давленіе измѣняется въ ту и другую сторону отъ нормальнаго; слово „обратимый“ выражаетъ, что объемъ получаетъ определенное постоянное значеніе всякій разъ, когда давленіе, возрастающаго или убывающаго, принимаетъ определенное значеніе. Выше мы привели нѣсколько численныхъ примѣровъ этихъ объемныхъ измѣненій; они весьма малы и соответствуютъ не только давленіямъ, но также, какъ мы только-что видѣли, и равномернымъ натяженіямъ.

17. — **Переходные слои.** — Молекула, расположенная внутри жидкаго или твердаго тѣла, испытываетъ притяженія со стороны сосѣ-

¹⁾ Leduc et Sacerdote, *Journal de Physique*, 4-я серия, т. I, стр. 364, 1902.

них молекул, заключенных в сферу, центром которой является данная молекула, а радиус равен радиусу молекулярного действия. Эта сфера есть так называемая сфера молекулярного действия. Если же молекула находится вблизи поверхности тела на расстоянии, меньшем радиуса молекулярного действия, то часть сферы находится вне самого тела; молекулярные действия, следовательно, для поверхностных молекул не таковы же, как для глубоких. Понятно, что отсюда может происходить изменение свойств тела в его поверхностных слоях; это изменение может, кроме того, зависеть от природы соседнего вещества, молекулярные действия которого проявляются через разделяющую поверхность. Разнообразные опыты, к которым я еще возвращусь, обнаружили, действительно, существование таких переходных слоев на поверхности разла различных веществ. В частности слои жидкости вблизи ее свободной поверхности обладают особыми свойствами; рассмотрим одно из проявлений этого состояния, которое даст нам методы для изучения переходных слоев в жидкостях.

18. — Свойства поверхностного слоя жидкостей. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение. — Молекула, расположенная внутри жидкости, подвержена притяжению со стороны молекул, заключенных в сферу действия; эти притяжения, происходящие по всем направлениям, своим совокупным действием порождают некоторое внутреннее давление, недоступное для опыта. Для молекулы по соседству с свободной поверхностью, часть сферы действия расположена поверх свободной поверхности и занята лишь гораздо меньшим количеством молекул



Фиг. 1.

газа или пара, находящегося над жидкостью. Притяжения, исходящие от молекул жидкости в той части сферы действия, которая симметрична с предыдущей относительно центра, т. е. в заштрихованной части (фиг. 1), уже не уравновешиваются и имеют равнодействующую, направленную внутрь жидкости. Эта равнодействующая тем больше, чем ближе рассматриваемая молекула к поверхности, и имеет максимальную величину на самой поверхности. Отсюда следует, что для увеличения свободной поверхности жидкости требуется известная работа, известное количество энер-

гии. В самом деле, увеличить поверхность — значит умножить число поверхностных молекул, а для того, чтобы заставить молекулу перейти изнутри жидкости на поверхность, необходимо преодолеть только что упомянутую результирующую силу, т. е. совершить известную работу. Есть возможность измерить эту работу, соответствующую приращению поверхности; величина ее для определенного приращения, например, в один квадратный сантиметр, имеет весьма важное значение при изучении жидкостей.

Необходимость приложения этой работы может быть объяснена с помощью гипотезы о существовании натяжения на поверхности жидкости. Для большей простоты вычисления вообразим, что свободная поверхность жидкости имеет форму прямоугольника шириною в один сантиметр и какой-либо длины; удлиняя последнюю на один сантиметр, мы увеличиваем поверхность на один квадратный сантиметр, для чего требуется затратить рассматриваемую работу. Эта работа равна той, которую пришлось бы приложить для удлинения на один сантиметр упругой перепонки с постоянным натяжением и такой же точно формы, какую имеют свободная поверхность. Сила, которую приходится бы преодолевать каждый момент для получения этого удлинения, есть величина натяжения, приходящаяся на ширину перепонки, т. е. на один сантиметр. Так как работа силы измеряется произведением силы на произведение ею перемещение, то мы увидим, что работа на единицу поверхности и натяжение на единицу длины выражаются одним и тем же числом.

Таким образом мы находим выражение работы приращения поверхности, уподобляя поверхность жидкости упругой перепонке с постоянным натяжением: поверхностное натяжение на единицу длины имеет такую же самую величину, как работа или энергия растяжения на единицу поверхности. Действительно, гипотеза поверхностного натяжения вполне согласуется с результатами множества опытов различных родов. Всем, например, известно, что стальная игла, слегка намазанная трением о пальцы и осторожно помещенная на поверхность воды, плавает на ней, как если бы окружающее ее углубление представляло собой впадину в которой поддерживающей ее упругой перепонки.

Из опытов, относящихся к поверхностному натяжению, я приведу еще два других, рассмотрение которых будет здесь для

насъ полезно: опытъ подвѣшанія жидкости въ другой, имѣющей такую же самую плотность и не сѣкающейся съ ней, и образованіе мыльныхъ пузырей.

Предварительно замѣтимъ, что произведеніе поверхности жидкости на поверхностное натяженіе (или энергія, которая требуется для приращенія поверхности на квадратный сантиметръ) выражаетъ собою извѣстное количество энергіи, которое увеличивается съ возрастаніемъ поверхности и уменьшается съ убываніемъ ея; оно называется поверхностной энергіей.

19. Форма равновѣсія жидкости, подвѣшенной въ жидкости одинаковой плотности. — Съ точки зрѣнія молекулярныхъ дѣйствій поверхностные слои жидкости находятся въ особенномъ состояніи, какова бы ни была природа вещества, съ которымъ соприкасается жидкость. Приращенію ея свободной поверхности, т. е. поверхности соприкосновенія ея съ газомъ, соответствуетъ нѣкоторая работа, которая зависитъ только отъ природы жидкости и которая опредѣляетъ собой собственное поверхностное натяженіе жидкости; если же жидкость соприкасается съ другой жидкостью, то приращенію ихъ общей поверхности соответствуетъ еще нѣкоторая работа, которая въ этомъ случаѣ зависитъ отъ природы обѣихъ жидкостей и опредѣляетъ собой поверхностное натяженіе въ мѣстѣ соприкосновенія этихъ двухъ жидкостей.

Это поверхностное натяженіе вліяетъ, конечно, на фиксированіе формы, поверхности соприкосновенія одновременно съ другими силами, въ особенности тяжестью. Обставимъ опытъ такимъ образомъ, чтобы исключить дѣйствіе этихъ другихъ силъ; съ этой цѣлью введемъ черезъ трубку, которую мы затѣмъ удалимъ, нѣкоторую массу жидкости внутрь другой жидкости съ одинаковой плотностью. Введенная нами масса соприкасается лишь съ сосѣдней жидкостью, и дѣйствующая на нее по закону Архимеда выталкивательная сила освобождаетъ ее отъ вліянія тяжести. При этихъ условіяхъ дѣйствовать исключительно лишь поверхностное натяженіе; такъ какъ оно стремится сократить поверхность введенной массы, то оно даетъ ей форму наименьшей поверхности при данномъ объемѣ, т. е. форму шаровой поверхности.

Дѣйствительно, въ смѣсяхъ спирта и воды легко получить подвѣшенные шарики масла; если деформировать ихъ, то они вновь

принимать шаровую форму, которая при этихъ условіяхъ является устойчивой.

Этотъ фактъ есть лишь примѣръ примѣненія общаго принципа: вообразимъ какую-либо систему, подверженную силамъ, исходящимъ изъ самой системы; если она деформируется подъ дѣйствіемъ этихъ силъ безъ всякаго вѣшательства вѣшнихъ по отношенію къ системѣ дѣйствій, то работа, произведенная силами во время деформации, соответствуетъ нѣкоторой затратѣ энергіи, которая можетъ быть заимствована лишь изъ самой системы, т. е. изъ энергіи, которою она обладала передъ деформацией. Это положеніе есть слѣдствіе изъ принципа сохраненія энергіи. Такимъ образомъ, при самопроизвольной деформации системы энергія ея уменьшается, и она стремится сама собой къ состоянію, въ которомъ ея общая энергія имѣла бы возможно меньшую величину. Слово „деформация“ слѣдуетъ понимать въ весьма общемъ смыслѣ; оно примѣняется къ физическимъ или химическимъ измѣненіямъ.

Въ нашемъ случаѣ система, образуемая двумя жидкостями, такова, что единственной энергіей, которая можетъ измѣняться, является поверхностная; подвѣшенная жидкая масса принимаетъ такую форму, какая соответствуетъ наименьшей возможной величинѣ поверхностной энергіи, и, слѣдовательно, поверхности.

Если раздробимъ подвѣшенную жидкость, напримѣръ, путемъ взбалтыванія, то каждая маленькая масса получаетъ сферическую форму; эти маленькіе шарики стремятся соединиться въ болѣе крупныя такъ, чтобы общія поверхности соприкосновенія уменьшались; это обыкновенно и происходитъ въ дѣйствительности, такъ какъ маленькіе шарики подъ вліяніемъ неизбежныхъ движеній въ жидкости приходятъ въ соприкосновеніе другъ съ другомъ. Однако, въ случаѣ, когда поверхностное натяженіе въ мѣстѣ соприкосновенія двухъ жидкостей слабо, силы, обусловленная поверхностной энергіей, могутъ оказаться слишкомъ маленькими, чтобы повлечь соединеніе капелекъ, которому противодѣйствуетъ вязкость жидкостей; тогда мы будемъ имѣть такъ называемую эмульсію.

20. — Примѣненіе мыльныхъ пузырей для опредѣленія радиуса молекулярнаго дѣйствія. Тонкія жидкія перепонки. — Въ тонкой жидкой перепонкѣ, изъ которой состоитъ мыльный пузырь, поверхностное натяженіе имѣетъ мѣсто на обѣихъ поверхностяхъ,

внутренней и наружной. Перепонка столь тонка, что въсь ея не играет почти никакой роли въ условіяхъ равновѣсія. Какъ и въ предъидущемъ случаѣ, формой равновѣсія является шаровая поверхность. Если пузырь держать замкнутымъ, то внутри его имѣеть мѣсто нѣкоторый избытокъ давленія, который уравнивается собой дѣйствіе двойного поверхностнаго натяженія и можетъ быть измѣренъ посредствомъ маленькаго воднаго манометра. Этотъ избытокъ давленія надъ атмосфернымъ имѣеть малую величину; напримеръ, для пузырей съ радиусомъ въ одинъ сантиметръ онъ измѣряется водянымъ столбикомъ въ нѣсколько миллиметровъ высоты. Если же внутренность пузыря сообщается посредствомъ тонкой трубочки съ наружнымъ воздухомъ, то мы легко можемъ обнаружить токъ воздуха, выходящій изъ трубки подъ дѣйствіемъ избытка внутренняго давленія, если направимъ его на пламя свѣчи.

Избытокъ давленія зависитъ отъ природы взятой вязкой жидкости и отъ размѣровъ пузыря (онъ обратно пропорционаленъ радиусу); онъ имѣеть вполнѣ определенную величину для пузыря даннаго размѣровъ. Основываясь на этомъ обстоятельстве, Плато произвелъ слѣдующій опытъ. На концѣ стеклянной трубки выдувають мыльный пузырь и послѣдній покрываютъ колокольцомъ для предохраненія отъ воздушныхъ теченій. Если мыльная жидкость хорошаго качества¹⁾, то мыльный пузырь сохранится весьма продолжительное время и уменьшается очень медленно, при чемъ жидкость мало-по-малу скользятъ къ нижней части. Скоро показываются красныя швіта интерференціи — такъ называемые швіта тонкихъ пластинокъ²⁾; по швіту, наблюдаемому при разсматриваніи точки пузыря въ направленіи, нормальномъ къ нему, можно определить толщину стѣнки пузыря, если допустить, что показатель преломленія имѣеть въ тонкой перепонкѣ постоянную величину, равную той, которую обладаетъ жидкость въ большой массѣ. Спустя часъ или два стонченіе начинаетъ совершаться съ такой медленностію, что стѣнка

¹⁾ Плато пользовался смѣсью двухъ объемовъ глицерина и трехъ объемовъ раствора марсальскаго мыла (1 въсовая часть мыла въ 40 частяхъ дистиллированной воды).

²⁾ Интерференціи называютъ явленія, порождаемая наложеніемъ одного на другой двухъ пучковъ свѣта, удовлетворяющихъ опредѣленнымъ условіямъ; въ разсматриваемомъ нами случаѣ этими двумя пучками являются свѣтовые лучи, отраженные двумя поверхностями тонкой перепонки.

получаетъ одинаковую толщину, за исключеніемъ весьма легкаго утонченія въ верхней части и соответственнаго утолщенія въ нижней части вокругъ основанія, гдѣ скопляется жидкость.

Плато надѣялся вычислить изъ этого опыта радиусъ молекулярнаго дѣйствія¹⁾; онъ разсуждалъ слѣдующимъ образомъ. Давленіе, которое производитъ пузырь на заключенный въ немъ воздухъ, представляетъ собой сумму дѣйствій, обусловленныхъ въ отдаленности двумя его поверхностями. Съ другой стороны, въ случаѣ сплошной жидкой массы капиллярное давленіе, производимое жидкостью на самое себя (т. е. давленіе, о которомъ я говорю выше) исходитъ отъ всѣхъ точекъ поверхностнаго слоя толщиной въ радиусъ молекулярнаго дѣйствія. Если толщина пленки, образующей пузырь, вездѣ больше или равна удвоенной величинѣ этого радиуса²⁾ то въ каждой изъ двухъ поверхностей пленки поверхностный слой будетъ оставаться безъ измѣненія, и давленіе, производимое на воздухъ внутри пузыря, будетъ имѣть определенную величину. Если же пленка во всѣхъ своихъ точкахъ имѣеть толщину, меньшую удвоенной величины того же самаго радиуса, то два поверхностные слоя уже не имѣють своей полной толщины; слѣдовательно, число молекулъ, содержащихся въ каждомъ изъ нихъ, уменьшено, и эти два слоя должны по необходимости оказывать менше сильнаго дѣйствія, вслѣдствіе чего сумма послѣднихъ, т. е. давленіе на внутренней воздухъ, должна быть менше предъидущей определенной величины³⁾.

Плато изучилъ сперва 8 пузырей, которые держались до четырехънадцати часовъ, и наконецъ, съ помощью нѣкоторыхъ дополнительныхъ предосторожностей онъ получилъ пузырь, который держался три дня; толщина его стѣнокъ уменьшилась приблизительно до 114 μ . Давленіе же, измѣренное посредствомъ воднаго манометра, не измѣнилось. Отсюда Плато вывелъ заключеніе, что радиусъ молекулярнаго дѣйствія меньше 57 μ (миллионныхъ долей миллиметра).

21. — Два англійскихъ физика — Рейнольдъ (Reinold) и Рѣкеръ (Rucker), которые долго изучали тонкія жидкія пленки⁴⁾, получили пленки

¹⁾ Plateau, *Statique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Paris, Gauthier-Villars, 1873, т. I, стр. 205.

²⁾ Reinold и Rucker, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1881, 1883, 1886 и 1893.

еще меньшей толщины, но они натолкнулись на необъясненное явление, которое дѣлаетъ труднымъ объясненіе полученныхъ ими результатовъ. Глицериновымъ жидкостямъ они предпочли жидкости, пленки которыхъ утончались болѣе быстро, въ особенности водные растворы маслянонатріевой соли съ небольшимъ количествомъ азотнокислой соли, сообщавшей жидкости электропроводность, которая была использована въ одной части измѣреній. Жидкую пленку можно получить, погружая на одинъ моментъ конецъ стеклянной трубки въ растворъ; трубка помѣщается затѣмъ въ горизонтальномъ положеніи, и пленка принимаетъ вертикальное положеніе. Она утончается въ верхней части, переходя черезъ тѣ же цвѣта интерференціи, какъ и мыльные пузыри. Черезъ нѣкоторое время въ верхней части появляется черное пятно и мало-по-малу расширяется, а остальная часть пластинки остается цвѣтной. Это явленіе чернаго пятна въ интерференціи прозрачныхъ тонкихъ пленокъ не ново. Известно, что толщина чернаго пятна меньше, чѣмъ въ цвѣтныхъ областяхъ, но ей уже нельзя вычислить по цвѣту. Рейнольдъ и Рёкеръ обогнали трудность путемъ образованія въ трубкѣ нѣкотораго числа подобныхъ пленокъ: получивъ одну у конца трубки, они заставляли пленку сосклизывать внутрь, затѣмъ быстро получали другую у конца и т. д. Такимъ образомъ толщина умножается на число пленокъ, а оптический приборъ, на которомъ я не могу здѣсь останавливаться, даетъ возможность измѣрить общую толщину всѣхъ пленокъ и, следовательно, толщину одной.

Въ другомъ рядѣ опытовъ Рейнольдъ и Рёкеръ получали цилиндрическую жидкую пленку съ вертикальной осью между двумя маленькими платиновыми цилиндрами, при чемъ наблюдались тѣ же самыя явленія. Когда черное пятно получало достаточно большіе размѣры, они измѣряли электропроводность одной части цилиндра, образуемой чернымъ пятномъ. Допуская, что удѣльная проводимость такова же, какъ и раствора въ большой массѣ, можно вывести отсюда толщину пленки. Врядъ ли нужно прибавить, что эти опыты представляютъ немалыя трудности и требуютъ много времени и стараній.

Результаты, полученные съ помощью двухъ методовъ, почти совпадаютъ; въ одной и той же пленкѣ черное пятно имѣетъ постоянную толщину; она слегка мѣняется для различныхъ пленокъ, быть можетъ, вслѣдствіе легкихъ измѣненій въ составѣ жидкости,

но колеблется лишь между 7 и 14 μ и чаще всего равна около 12 μ .

Однако, во всѣхъ этихъ опытахъ между цвѣтной частью пленки и черной находится весьма короткая переходная область, гдѣ толщина колеблется чрезвычайно быстро между толщиной чернаго пятна и величиной, которую трудно установить съ точностью; Рейнольдъ и Рёкеръ нашли, что послѣдняя заключается между 46 и 96 μ . Тотъ фактъ, что пленки могутъ долго существовать съ одной очень тонкой частью и частью болѣе толстой, требуетъ, повидимому, чтобы полное поверхностное натяженіе пленки имѣло такую же самую величину для очень тонкой части, какъ и для гораздо болѣе толстыхъ цвѣтныхъ частей, т. е. чтобы обѣ поверхности этихъ пленокъ въ 12 μ толщиной имѣли нормальное поверхностное натяженіе. Зато промежуточные толщины, которая не могутъ оставаться въ равновѣсіи съ другими, должны, вѣроятно, соотвѣтствовать другимъ значеніямъ поверхностнаго натяженія, несомнѣнно болѣе незначительнымъ.

Позже нѣкоторые другіе физики измѣрили толщину аналогичныхъ черныхъ пятенъ. Друде (Drude) вывелъ ее путемъ изученія отраженнаго свѣта¹⁾; онъ тоже нашелъ явленіи, отмѣченныя Рейнольдомъ и Рекеромъ, т. е. быстрое колебаніе толщины между равномерной величиной чернаго пятна и толщиной сосѣднихъ областей. Въ трехъ пленкахъ слегка отличнаго состава (одна изъ смѣси глицерина съ воднымъ растворомъ марсельскаго мыла, другая изъ предыдущей смѣси съ небольшимъ количествомъ сѣрниагриевой соли и третья изъ мыльнаго раствора съ сахаромъ) онъ нашелъ, что толщина каждой изъ нихъ очень близка къ 17 μ . Въ первой пленкѣ онъ измѣрилъ также толщину части ея, расположенной непосредственно за областью быстрого утолщенія, окаймляющей черное пятно, и нашелъ, что она равна 139 μ . Онъ обнаружилъ, наконецъ, что показатель преломленія жидкихъ пленокъ, составляющихъ черныя пятна, немного меньше, чѣмъ показатель толстыхъ пленокъ: въ указанныхъ трехъ пленкахъ онъ составлялъ 1,42 вмѣсто 1,43.

Джогонноттъ (Johannott)²⁾ измѣрилъ въ лабораторіи Майкельсона (въ Чикаго) толщины черныхъ пленокъ по методу интерференціи

¹⁾ Drude, *Annalen der Physik*, т. XLIII, стр. 158; 1891.

²⁾ Johannott, *Philosophical magazine*, 5-я серия, т. XLVII, стр. 501; 1894.

(а также съ помощью фотометрическаго метода, давашия менше хорошіе результаты). Искаждая тонкія пленки, состоящи из водныхъ растворовъ маслянокислаго калия или натрія, онъ нашелъ, что въ одномъ черномъ пятнѣ часто образуется другое, тоже имѣющее равномерную толщину, но меньшую; толщина перваго пятна, повидимому, мало зависитъ отъ концентрации растворовъ, имѣвшейся отъ $1/100$ до $1/40$, но колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ въ зависимости отъ другихъ условий, напримѣръ, отъ температуры; наиболѣе малая толщины составляютъ около 12μ ; толщина втораго чернаго пятна болѣе постоянна, и равна приблизительно половинѣ предъидущей величины. Если прибавить къ раствору маслянокислой соли немного глицерина или азотнокислой соли, то втораго чернаго пятна уже не получится, и толщина перваго въ случаѣ глицерина немного больше, а въ случаѣ азотнокислой соли немного меньше той величины, которая соотвѣтствуетъ чистому раствору.

22. — Я изложилъ эти опыты съ нѣкоторой подробностью, чтобы показать степень согласія, достигнутаго въ особенно тонкихъ исследованияхъ. Чтѣ мы можемъ заключить изъ этого? Несомнѣнно слѣдующее: возможно получить жидкія пленки толщиной всего лишь въ нѣсколько милліонныхъ долей милліметра, которая обладаютъ устойчивостью и имѣютъ такое же самое полное поверхностное натяженіе, какъ и гораздо болѣе толстыя пленки, т. е. каждая поверхность ихъ представляетъ нормальное поверхностное натяженіе. Отсюда пытались заключить, принимая разсужденія Плато, что толщина этихъ пленокъ есть верхній предѣлъ двойной величины радиуса молекулярнаго дѣйствія, — предѣлъ, весьма близкій къ самой величинѣ, такъ какъ тонина пленокъ въ тотъ моментъ, когда онѣ лопаются, не превышаетъ той, которая держалась продолжительное время; также и Друде послѣ тщательнаго обсуждения своихъ опытовъ вывелъ на основаніи своихъ результатовъ, что половина толщины его пленокъ, примѣрно $8,5\mu$, есть верхній предѣлъ радиуса молекулярнаго дѣйствія, весьма близкій къ радиусу.

Рейнольдъ и Рёкеръ соглашаются съ разсужденіемъ Плато, но примѣняютъ его къ гораздо болѣе толстымъ, начиная съ которой возникаетъ рѣзкое уменьшеніе толщины въ пленкахъ; согласно изъ результатамъ радиусъ молекулярнаго дѣйствія въ этомъ случаѣ заключался бы между 23μ и 48μ . Для толщины, соотвѣтствующей

этихъ непрерывности, общее поверхностное натяженіе было бы ниже своей нормальной величины; претерпѣвъ нѣкоторое уменьшеніе одновременно съ толщиной, оно прошло бы черезъ минимумъ, начало бы возрастать, снова получило бы нормальную величину при толщинѣ, равной той, которую имѣетъ черное пятно, и затѣмъ быстро уменьшилось бы послѣ короткаго максимума.

Эти опыты, во всякомъ случаѣ, даютъ намъ указаніе о порядкѣ величины радиуса молекулярнаго дѣйствія и переходныхъ слоевъ. Это имѣетъ особенно важное значеніе въслѣдствіе того обстоятельства, что изученіе этихъ переходныхъ слоевъ въ жидкостяхъ сопряжено съ большими трудностями. Въ самомъ дѣлѣ, это изученіе должно быть основано на наблюденіи свойства, измененіе котораго придется измѣрять въ поверхностномъ слое жидкости или въ двухъ поверхностныхъ слояхъ тонкой пленки; но если измененіе молекулярныхъ дѣйствій вблизи поверхности дать, повидимому, основаніе заключать, что различныя свойства должны измѣняться въ этой области, то, съ другой стороны, опытъ, повидимому, показываетъ, что эти измененія вообще незначительны въ случаѣ жидкостей. Мы видѣли, напримѣръ, что измѣренія Друде обнаруживаютъ для показателя преломленія измененіе всего лишь на одну единицу втораго порядка. Къ тому же согласіе въ величинѣ толщинъ, полученныхъ Рейнольдъ и Рёкеромъ съ помощью двухъ методовъ, въ которыхъ предполагается постоянно либо показателя преломленія, либо электропроводности, показываетъ, что эти двѣ величины измѣняются незначительно; измененія плотности, которая кажется связанными съ измѣненіемъ показателя преломленія, несомнѣнно въ равной степени малы¹⁾. Мы увидимъ, что въ твердыхъ тѣлахъ нѣкоторыя свойства, въ особенности электропроводность, обнаруживаютъ, наоборотъ, въ поверхностныхъ слояхъ важныя измененія, которая дали возможность изучить переходные слои.

Эти опыты интересны также въ другомъ отношеніи: они доказываютъ, что жидкія пленки могутъ существовать и обладать довольно большою устойчивостью при толщинѣ всего лишь въ 12μ

¹⁾ Нѣкоторые физики, основываясь на гипотетическихъ соображеніяхъ, считаютъ, что плотность поверхностныхъ слоевъ жидкостей больше нормальной плотности, другіе же полагаютъ, что она меньше. См. напримѣръ, теоретическія работы Жерритта Баккера (Gerrit Bakker), *Journal de Physique, passim*.

или даже бди; оказалось возможным получить еще более тонкія пленки, но образованныя по поверхности другихъ тѣлъ.

23. Образование тонкихъ пленокъ на поверхности жидкостей.—Изъ опытовъ этого рода наибольшей известностью пользуются опыты лорда Рэллея (Rayleigh)¹⁾. Маленькія частицы камфоры, помѣщенные на очень чистой поверхности воды, приходятъ въ весьма быстрыя движенія, которыя обусловливаются уменьшеніемъ поверхностнаго натяженія въ слѣдствіе напѣтыванія камфорой. Если положить на поверхность воды каплю оливковаго масла, то капля расплывается въ видѣ тонкой пленки, которая уменьшаетъ поверхностное натяженіе и препятствуетъ движеніямъ камфоры. Лордъ Рэллея старался опредѣлять наименьшую толщину маслянаго слоя, который въ состояніи еще задерживать движенія камфоры. Съ этой цѣлью онъ пользовался большими поверхностями воды и помѣщалъ на нихъ маленькія массы масла, меньше одного миллиграмма; допуская, что плотность этихъ тонкихъ пленокъ такая же, какъ и сплошной массы масла, и что пленка имѣетъ вездѣ одинаковую толщину, онъ вычислялъ толщину пленки, зная величину растянутаго на поверхности массы масла и поверхность. Такимъ путемъ онъ нашеть, что пленки толщиной приблизительно въ 1,6 мѣ уже достаточно, чтобы задержать движенія камфоры. Интересно прослѣдить измѣненія поверхностнаго натяженія съ толщиною растянутаго на поверхности воды слоя масла. Этимъ занялся лордъ Рэллея въ своихъ послѣдующихъ изысканіяхъ, при чемъ онъ пользовался различными методами²⁾. Оказалось, что поверхностное натяженіе не измѣняется замѣтнымъ образомъ, пока толщина маслянаго слоя меньше 1 мѣ; между 1 мѣ и приблизительно 2 мѣ натяженіе измѣняется чрезвычайно быстро до 0,72 натяженія чистой воды; затѣмъ оно продолжаетъ убывать, но очень медленно, до толщины въ 6-7 мѣ, дальне которой лордъ Рэллея не пошелъ. Толщина маслянаго слоя, который задерживаетъ движенія камфоры, соответствуетъ почти концу промежутка быстрого измѣненія.

Покельсъ (Pockels)³⁾ наблюдалъ аналогичныя явленія, относ-

¹⁾ См. въ *Conférences et Allocutions de Lord Kelvin*, перев. Lugol, Paris, Gauthier-Villars, 1893; сокращенный переводъ статьи лорда Рэллея.

²⁾ *Philosophical magazine*, 5-ая серия, т. XLVIII, стр. 331; 1899.

³⁾ См. Winkelmann, *Handbuch der Physik*, т. I, стр. 1190, гдѣ эти опыты описаны Покельсомъ.

ся къ измѣненію поверхностнаго натяженія воды, обусловленному тонкими слоями рѣпного масла, олеиновой кислоты, стеариновой кислоты и канифоли. Толщина, съ которой начинается быстрое измѣненіе поверхностнаго натяженія, имѣетъ величину того же порядка, т. е. отъ 1 до 2 мѣ.

Г. Дево (H. Devaux)¹⁾ получилъ при тѣхъ же условіяхъ пленки множества жидкихъ веществъ и обнаружилъ тѣ же самыя явленія. Онъ наблюдалъ также образованіе чрезвычайно тонкихъ твердыхъ слоевъ на поверхности жидкости; для этой цѣли опускаютъ на поверхность воды, напримѣръ, маленькую каплю раствора твердаго тѣла въ жидкости, которая быстро испаряется бы и оставяла бы твердую пленку. Г. Дево находитъ, что въ случаѣ жидкой такъ же, какъ и твердой пленки, существуетъ предѣлъ образованія пленокъ, соответствующій въ конечномъ счетѣ средней толщинѣ, при которой поверхностное натяженіе начинаетъ измѣняться значительнымъ образомъ. Наименьшія толщинны, которыя получаются такимъ путемъ, заключаются между нѣсколькими десятими мѣ и нѣсколькими мѣ, т. е. онѣ имѣютъ величину того же порядка, какъ и молекулы этихъ жидкихъ или твердыхъ веществъ, безъ сомнѣнія, немного больше крупныя, чѣмъ молекула газа. (Примѣры: сѣристая ртуть 0,2 мѣ—0,3 мѣ; сѣристый свинецъ 0,3—0,4; иодистое серебро 1,2—1,8; оливковое масло 0,9—1,3; бѣлокъ 3—8 мѣ). По Г. Дево эти предѣльныя тонкія пленки, повидимому, состоятъ вообще изъ одного лишь слоя молекулъ, и онъ видитъ въ этомъ доказательство, что молекулы этихъ веществъ не представляютъ собой ассоциированныхъ молекулъ, т. е. не состоятъ изъ нѣсколькихъ молекулъ. Слѣдуетъ, однако, замѣтить, что вычисленіе толщины сдѣлано въ предположеніи равномерной толщины пленокъ, между тѣмъ какъ можно было бы предположить, наоборотъ, что молекулы, образующія пленку, въ которой онѣ не находятся въ непосредственномъ соприкосновеніи, имѣютъ размѣры, превышающіе вычисленную среднюю толщину. Ниже (31) мы вернемся къ даннымъ, которыми мы располагаемъ относительно строенія молекулъ тѣлъ въ ихъ различныхъ состояніяхъ.

Можно было поставить себѣ задачей изслѣдовать, начиная съ какой толщины маслянаго слоя поверхностное натяженіе становится

¹⁾ H. Devaux, *Société française de physique*, 18 марта 1904 г. и *Journal de physique*, июль 1904.

постояннымъ. Г. Веберъ¹⁾ пытался сдѣлать это путемъ измѣренія силы, которую необходимо приложить, чтобы оторвать отъ поверхности перпендикулярную къ ней платиновую пластинку, къ которой жидкость прилипаетъ съ обѣихъ сторонъ. Однако, истолкованіе опытовъ сопряжено съ трудностью, такъ какъ, начиная съ нѣкоторой толщины маслянаго слоя, жидкость уже не прилипаетъ надлежащимъ образомъ къ платинѣ. Наименьшая величина поверхностнаго натяженія, найденная Веберомъ, соответствуетъ толщинѣ въ 115 μ и не предѣльная величина, можетъ быть, не была достигнута.

Изучено также образованіе тонкихъ жидкихъ пленокъ на ртути. Карлъ Фишеръ получалъ съ различными маслами и водными растворами глицирина или стѣрной кислоты толшины, начиная отъ нѣсколькихъ сотыхъ μ до 1 или 2 μ ²⁾. Всѣ эти пленки разрывались сами собой черезъ болѣе или менѣе продолжительное время послѣ ихъ полного образованія и при томъ одинаковымъ образомъ, независимо отъ меньшей или большей толщины.

Условія этихъ опытовъ, въ которыхъ двѣ жидкости соприкасаются другъ съ другомъ, болѣе сложны, чѣмъ въ опытахъ съ тонкими пленками одной лишь жидкости, двѣ поверхности которыхъ соприкасаются съ воздухомъ, а истолкованіе результатовъ сопряжено съ еще болѣшими трудностями.

24. — Испареніе. — Это хорошо извѣстное явленіе; я разьясняю его лишь въ нѣсколькихъ словахъ съ точки зрѣнія кинетической теоріи, чтобы указать, какимъ образомъ отсюда можно вывести нѣкоторыя интересныя числовыя величины. Молекулы жидкости, доходящія въ своемъ движеніи до свободной поверхности, стремятся отдѣлиться отъ нея подъ дѣйствіемъ приобретенной скорости; съ другой стороны, ихъ удерживаютъ молекулярныя притяженія жидкой массы; тѣ молекулы, скорость которыхъ достаточно велика, высвобождаются отъ этихъ притяженій и покидаютъ жидкость. Если объемъ, предоставленный этимъ молекуламъ, ставшимъ газовыми, ограниченъ, то онѣ скопляются въ немъ. Въ своемъ новомъ движеніи онѣ могутъ встрѣтить жидкость и оказаться задержанными въ ней. Спустя нѣкоторое время, когда число молекулъ въ этомъ объ-

¹⁾ H. Weber, *Annalen der Physik*, т. IV, стр. 706; 1901.

²⁾ K. Fischer, *Wiedemanns Annalen*, т. LXVIII, стр. 414; 1899.

емъ уже достаточно велико, число молекулъ, возвращающихся за определенное время въ жидкость, становится равнымъ числу тѣхъ, которая за это же время оставляютъ жидкость, и устанавливается равновѣсіе, характеризующееся при каждой температурѣ определеннымъ числомъ молекулъ въ единицѣ объема, т. е. извѣстнымъ давлениемъ пара. Если же предоставленный молекуламъ объемъ неограниченъ, напримеръ, когда свободная поверхность соприкасается съ атмосфернымъ воздухомъ, то большинство молекулъ, покинувшихъ жидкость, удалится отъ нея, чтобы болѣе не возвращаться, и вся жидкость съ болѣею или менѣею скоростью превращается въ паръ.

Вообразимъ теперь молекулу, которая сначала находится внутри жидкости, и достигаетъ свободной поверхности, переходя черезъ пограничный слой. Этому переходу соответствуетъ нѣкоторая работа, такъ какъ молекула по мѣрѣ приближенія къ поверхности испытываетъ притяженіе, которое становится все болѣе и болѣе; когда молекула достигаетъ поверхности, оно равно равнодѣйствующей притяженій молекулъ, заключенныхъ въ половинѣ сферы молекулярнаго дѣйствія. Эта работа можетъ быть присоединена къ поверхностной энергіи, потому что прибытіе новой молекулы на свободную поверхность увеличиваетъ послѣднюю, а, следовательно, и поверхностную энергію на извѣстную величину; очевидно, въ этомъ вычисленіи есть гипотетическая часть: приходится предположить, напримеръ, что увеличеніе поверхности равно сѣченію молекулы.

Итакъ, молекула достигла поверхности; предположимъ, что она продолжаетъ свой путь, ускользаетъ изъ жидкости и становится молекулой пара. Этому новому пути соответствуетъ опять нѣкоторая работа, которую можно считать равною первой: въ самомъ дѣлѣ, молекула, подвѣргавшаяся въ то время, когда она была у поверхности, только что упомянутому результирующему притяженію, перешла съ поверхности въ область, гдѣ нѣтъ никакого притяженія, вслѣдствіе чего испытываемое измѣненіе притяженія равно предыдущему. Съ другой стороны, есть возможность измѣрить энергію, которую необходимо затратить, чтобы превратить въ паръ данную массу жидкости: она равна скрытой теплотѣ парообразованія (вычисленной въ механическихъ единицахъ). Мы приходимъ такимъ образомъ къ слѣдующему положенію: произведеніе поверхностнаго натяженія жидкости на сѣченіе молекулы равно произведенію массы

молекулы на скрытую теплоту парообразования. Вводя среднюю плоскость, величина которой, впрочем, является довольно гипотетической, вычисляють отсюда приблизительно величину диаметра молекулы. Я представилъ здѣсь этотъ выводъ въ немного упрощенномъ видѣ, но онъ можетъ быть формулированъ съ точностью; онъ даетъ для диаметровъ молекулы жидкости величины такого же порядка, какъ и указанныя выше для газовыхъ молекулъ, и немного большія.

Можно, наконецъ, вывести отсюда приблизительно величину внутреннего давления въ жидкостяхъ. Вообразимъ малый элементъ плоской поверхности, проведенный около молекулы. Сфера молекулярнаго дѣйствія, центромъ которой является данная молекула, разсѣвается плоскостью элемента на два полушарія. Молекулы, находящіяся справа отъ малаго элемента поверхности, испытываютъ результирующее притяженіе, исходящее отъ всѣхъ молекулъ, расположенныхъ въ полушаріи слѣва, и обратно; другими словами, слои жидкости, расположенные съ обѣихъ сторонъ малаго элемента, прижимаются одинъ къ другому подъ дѣйствіемъ притяженій, равныхъ тому, о которомъ шла рѣчь въ предшествующемъ разсужденіи. Для этого внутреннего давления получаются необыкновенно большія величины, напримѣръ, порядка 2000 атмосферъ въ случаѣ эфира, и въ 4 и 5 разъ большія въ случаѣ воды.

25. Вязкость жидкостей¹⁾. — Явленіе вязкости или внутреннего тренія жидкостей состоитъ въ слѣдующемъ: когда одна часть жидкости приводится въ движеніе, то сосѣднія части увлекаются въ это движеніе, оказывая большее или меньшее сопротивленіе, смотря по природѣ жидкости, или, въ случаѣ данной жидкости, смотря по температурѣ. Это явленіе объясняется непосредственно съ помощью кинетической теоріи: въ слое жидкости, движущейся, какъ цѣлое, молекулы сохраняютъ свои собственныя относительныя движенія, принимая участіе и въ общемъ движеніи. Тѣ, которыя переходятъ въ сосѣдній слой, сохраняютъ здѣсь свою скорость въ направленіи этого послѣдняго движенія и сообщаютъ ее посредствомъ удара молекуламъ этого слоя, которыя получаютъ такимъ образомъ нѣко-

¹⁾ См. Brillouin, „Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz“, 2 части, Paris, Gauthier-Villars, 1907.

торое совмѣстное движеніе въ томъ же направленіи, какъ и молекулы перваго слоя. Обратно, молекулы втораго слоя, переходящія въ первый, увлекаются въ его совмѣстное движеніе, слегка, однако, замедляя его. Такимъ образомъ, между двумя сосѣдними слоями происходитъ нѣкотораго рода треніе. Если причины перваго движенія остаются въ силѣ, то черезъ нѣкоторое время устанавливается длительное состояніе, въ которомъ послѣдовательные слои имѣютъ скорости, мѣняющіяся непрерывнымъ образомъ отъ одной точки къ другой, большіе или меньшее измененіе скорости отъ одной точки къ другой, сосѣдей, даетъ возможность опредѣлить коэффициентъ внутреннего тренія, или вязкости.

Это разсужденіе можетъ быть приложено безъ измененія къ газамъ; дѣйствительно, въ нихъ также можно обнаружить внутреннее треніе, которое имѣетъ, конечно, меньшую величину, чѣмъ въ жидкостяхъ, и представляетъ ту интересную особенность, что не зависитъ отъ давленія, т. е. отъ числа молекулъ газа въ единицѣ объема: когда это число возрастаетъ, то число молекулъ, переходящихъ изъ одного слоя въ другой, сосѣдній, болѣе велико, но онѣ проникаютъ менѣе далеко. Сквозь тѣснѣе сближенная молекулы, имѣющія въ общей сложности большую массу въ единицѣ объема, и эти два противоположныя дѣйствія взаимно уравниваются. Въ данномъ отношеніи также явленіе проще для газа, чѣмъ для жидкостей, такъ какъ въ послѣднихъ вязкость возрастаетъ съ давленіемъ.

26. — Съ вязкостью приходится имѣть дѣло въ особенности при изученіи теченія жидкостей въ трубкахъ. Жидкость приходитъ въ движеніе въ силу разности давленія. Можно предвидѣть, что скорость ея болѣе велика вдоль оси трубки, чѣмъ въ другихъ точкахъ поперечнаго сѣченія, потому что жидкость должна испытывать треніе о неподвижныя стѣнки трубки. Если мы постараемся найти путемъ вычисленія тѣ результаты, къ которымъ приводитъ опытъ, то оказывается необходимымъ предположить, что слой жидкости, непосредственно соприкасающійся со стѣнкой трубки, неподвиженъ, какъ сама стѣнка. Это предположеніе оказывается даже необходимымъ не только въ тѣхъ случаяхъ, когда жидкость смачиваетъ стѣнки трубки, т. е. прилипаетъ къ нимъ, какъ вода, напримѣръ, на совершенно чистомъ стеклѣ, но также и въ томъ случаѣ, когда жидкость не смачиваетъ вещества, изъ котораго сдѣлана трубка, напримѣръ, когда

руги течет по стеклянной трубкѣ¹⁾. Такимъ образомъ единственное треніе, которое приходится разсматривать въ этихъ опытахъ, есть треніе жидкости о самое себя, т. е. треніе между жидкими футляромъ, который остается неподвижнымъ въ соприкосновеніи со стѣнками, и центральной нитью, имѣющей большую скорость. Вещество стѣнокъ трубки не вліяетъ на расходъ жидкости, соответствующій определенной разности давленія.

Путемъ извѣщаній удалось опредѣлить толщину жидкаго футляра, прилипающаго къ твердымъ тѣламъ въ томъ случаѣ, когда они смачиваются жидкостью; эта толщина всегда чрезвычайно мала, и заключается въ среднемъ между нѣсколькими μ и нѣсколькими сотыми μ .

27. — Указанное выше кинетическое истолкованіе внутренняго тренія жидкостей дало возможность построить теорію, особенно удовлетворительную для газовъ. Сравненіе экспериментальныхъ результатовъ съ теоретическими формулами, въ которыя входятъ размеры молекулы, является однимъ изъ тѣхъ способовъ, которые служили для вычисленія этихъ размеровъ. Результаты, безъ сомнѣнія, еще менее точны въ случаѣ жидкостей. Егеръ (Jäger) нашелъ, на примѣръ, для диаметра молекулы воды при обыкновенной температурѣ величину 0,7 μ .

28. Сопротивленіе жидкостей движенію твердаго тѣла. Паденіе шарообразныхъ частицъ въ жидкости²⁾. Случай облаковъ.

— Сопротивленіе, которое жидкость оказываетъ движенію тѣла, зависитъ отъ двухъ факторовъ, вліяніе которыхъ трудно установить съ точностью: отъ массы частей жидкости, перемѣщающихся одновременно съ тѣломъ, и отъ вязкости жидкости; вязкость при-

¹⁾ Эти два случая можно довольно вѣстивно отличить одинъ отъ другого слѣдующимъ образомъ: капля жидкости помѣщается на поверхность; если чинится, то капля не расплывается; если же она не смачивается, то капля не расплывается и принимаетъ выпуклую форму; чѣмъ съ дѣйствіемъ тяжести, и тѣмъ сильнѣе дѣйствіе поверхностнаго натяженія сравнительно съ дѣйствіемъ тяжести, и тѣмъ болѣе форма капли приближается къ шаровой.

²⁾ Мы вынуждены были ввести въ изложеніе нѣсколько формулъ, весьма простыхъ; безъ нихъ трудно было бы точно формулировать результаты, полезные для пониманія свойствъ маленькихъ частицъ, подвѣшенныхъ въ жидкости.

вляется въ треніи слоевъ жидкости, перемѣщающихся другъ относительно друга.

Для одной и той же жидкости при большой скорости движенія особенное вліяніе имѣетъ первый факторъ, и сопротивленіе, испытываемое даннымъ тѣломъ, въ этомъ случаѣ пропорціонально квадрату скорости (по крайней мѣрѣ, пока послѣдняя не очень велика). Напротивъ, при малой скорости движенія вліяніе вязкости получать сильный перевѣсъ, и сопротивленіе тогда пропорціонально самой скорости. Понятно, чѣмъ болѣе вязкость жидкости, тѣмъ болѣе относительное вліяніе члена, обусловленнаго вязкостью.

Когда тѣло движется въ воздухѣ, сопротивленіе пропорціонально квадрату скорости при скоростяхъ въ нѣсколько метровъ или десятковъ метровъ въ секунду. Впрочемъ, роль формы тѣла и положенія его по отношенію къ направленію движенія не вполне установлена, несмотря на изысканія, возбужденныя по этому вопросу авіацій. Въ случаѣ подобныхъ тѣлъ простой формы и различныхъ размеровъ можно допустить, что коэффициентъ пропорціональности самъ пропорціоналенъ площади проекціи тѣла на плоскость, перпендикулярную направленію движенія.

Мы займемся теперь лишь паденіемъ шаровъ подѣ дѣйствіемъ силы тяжести. Вообразимъ сначала шаръ достаточно крупныхъ размеровъ, падающій въ воздухѣ со скоростью V въ данный моментъ; сопротивленіе воздуха пропорціонально $4\pi R^2 \cdot V^2$, гдѣ R — радиусъ шара. Сверхъ того, на шаръ въ направленіи кинзу дѣйствуетъ сила его вѣса (пренебрегая выталкивательной силой воздуха), т. е. $\frac{4}{3}\pi R^3 \cdot P$, гдѣ P — вѣсъ единицы объема шара. Скорость паденія возрастаетъ до тѣхъ поръ, пока сопротивленіе воздуха не уравновѣситъ силы тяжести, т. е. пока оно не достигнетъ величины, выражаемой равенствомъ вида $A \cdot 4\pi R^2 V^2 = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot P$, откуда $V^2 = \frac{RP}{3A}$.

Эта предѣльная скорость тѣмъ меньше, чѣмъ меньше шаръ, такъ какъ она пропорціональна квадратному корню изъ длины радиуса.

Если мы имѣемъ дѣло съ шарами все меньшихъ и меньшихъ размеровъ, то предѣльная скорость все уменьшается, и мало-по-малу получаетъ перевѣсъ вліянію вязкости. Стоксъ (Stokes) давно уже показалъ, что обусловленное вязкостью сопротивленіе, оказываемое жидкостью

¹⁾ Т. е. равно $A \cdot 4\pi R^2 V^2$, гдѣ A коэффициентъ пропорціональности.

движенію маленькаго шара, пропорціоально радіусу R шара, скорости V и коэффициенту вязкости η жидкости, и можетъ быть выражено формулой $6\pi R\eta V$; сила, которая вызываетъ паденіе шара плотности D въ жидкости плотности d , есть вѣсъ шара, уменьшенный на величину давленія жидкости снизу вверхъ, т. е. равна

$$\frac{4}{3}\pi R^3(D-d)g,$$

гдѣ g ускореніе силы тяжести.

Предѣльная скорость паденія въ данномъ случаѣ опредѣляется равенствомъ

$$6\pi R\eta V = \frac{4}{3}\pi R^3(D-d)g,$$

откуда

$$V = \frac{2}{9} \frac{gR^2(D-d)}{\eta}.$$

Итакъ, предѣльная скорость въ этомъ случаѣ пропорціоальна квадрату радіуса сферы: съ уменьшеніемъ его она, слѣдовательно, убываетъ очень быстро.

Рассмотримъ случай паденія въ воздухѣ маленькихъ капелекъ воды; коэффициентъ η равенъ около 0,000175; $D=1$, а величиною d можно пренебречь сравнительно съ D ; кромѣ того $g=981$ сантиметровъ. Мы получимъ такимъ образомъ,

$$V = 125 \cdot 10^4 R^2,$$

гдѣ радіусъ R выраженъ въ сантиметрахъ, а скорость V въ сантиметрахъ въ секунду. Въ случаѣ капельки воды съ радіусомъ въ 10 μ предѣльная скорость составляетъ 1,25 *см.* въ секунду; она въ 100 разъ меньше для капли въ 1 μ .

Капельки воды, изъ которыхъ состоятъ облака, имѣютъ величину такого порядка. Диаметръ ихъ можно вычислить либо путемъ непосредственныхъ микроскопическихъ наблюдений, либо же путемъ изученія вѣнцовъ, которые появляются вокругъ лунъ или солнца, когда между этими свѣтилми и наблюдателемъ находится не слишкомъ густое облако. Найдено, что величина диаметровъ колеблется между нѣсколькими μ и нѣсколькими десятками μ . Этими объясняется медленность паденія облачковъ въ спокойномъ воздухѣ (1 сантиметръ въ секунду или 36 метровъ въ часъ); перемѣненія, вызванныя самими слабыми вѣтрами, имѣютъ гораздо большую скорость.

Скорости паденія маленькихъ шаровъ въ жидкости имѣютъ еще гораздо меньшую величину, потому что гидростатическое давленіе

снизу вверхъ имѣтъ здѣсь большее значеніе, и въ особенности влѣдствіе того, что вязкость жидкостей гораздо больше, чѣмъ воздуха. Приложимъ, напримѣръ, формулу Стокса къ случаю паденія маленькихъ шаровъ въ водѣ; коэффициентъ вязкости η воды при обыкновенныхъ температурахъ равенъ около 0,012; плотность d здѣсь равна 1. Мы получимъ отсюда, что

$$V = 18,000(D-1)R^2.$$

Предположимъ, что вещество имѣтъ вдвое большую плотность, чѣмъ вода; тогда

$$V = 18,000 R^2.$$

Если радіусъ шара $R=1 \mu$, то скорость паденія равна 0,00018 *см.* въ секунду или меньше одного сантиметра въ часъ. Въ случаѣ еще меньшихъ шаровъ или въ случаѣ какихъ бы то ни было частичекъ, размѣры которыхъ сравнимы съ диаметрами этихъ шаровъ, скорость паденія становится чрезвычайно малой. Перрэнъ показалъ экспериментальнымъ путемъ, что формула Стокса применима еще къ паденію въ водѣ маленькихъ шаровъ, имѣющихъ радіусъ приблизительно въ $\frac{1}{20}$ μ , несмотря на беспорядочная непрерывная движенія, которая столь малая частица постоянно совершаетъ въ жидкости; не лишено вѣроятности, что формула можетъ быть примѣнена и къ еще меньшимъ частичкамъ. Понятно, что въ частичкахъ коллоидальныхъ растворовъ, размѣры которыхъ заключаются въ среднемъ между 10 и 100 μ , роль силы тяжести въ порожденіи движеній становится почти незамѣтной.

29. — **Измѣненія вязкости жидкостей.** — Какъ извѣстно, существуютъ вещества, представляющія при обыкновенной температурѣ нѣст степени вязкости и переходы отъ обыкновенныхъ наиболее подвижныхъ жидкостей къ твердымъ веществамъ: таковы масла, сиропы, смолы, камеди, воски и т. п. Кромѣ того, въ большинствѣ этихъ веществъ вязкость измѣняется непрерывнымъ образомъ при постепенномъ измѣненіи ихъ температуры; эти вещества не имѣютъ вполнѣ определенной точки плавленія и нечувствительно переходятъ изъ твердаго состоянія въ жидкое. Эти обстоятельства, понятны, исключаютъ возможность категорій, по которымъ можно было бы распределить, съ одной стороны, твердая вещества, съ другой стороны, жидкія. Это не препятствуетъ намъ, однако, сохранить выраженія

„жидкія“ и „твердыя“, соответствующія обыкновеннымъ свойствамъ, не примѣняя ихъ въ сомнительныхъ случаяхъ. Значительно позже мы вернемся, впрочемъ, къ признакамъ перехода между жидкимъ и твердымъ состояніемъ какого-либо вещества.

Даже въ обыкновенныхъ жидкостяхъ коэффициентъ вязкости при обыкновенной температурѣ весьма неодинаковъ; для эфира онъ почти въ 5 разъ меньше, а для жидкой углекислоты въ 15 разъ меньше, чѣмъ для воды; напротивъ, оликовое масло и глицеринъ имѣютъ коэффициентъ, соответственно въ 100 и 1000 разъ больший. Въ органическихъ жидкихъ соединеніяхъ, образующихъ гомологичный рядъ, вязкость возрастаетъ съ молекулярнымъ вѣсомъ.

Коэффициентъ вязкости данной жидкости вообще быстро убываетъ съ возрастаніемъ температуры; напримѣръ, коэффициентъ вязкости воды

при 0° равенъ 0,018, при 20° — 0,010 и при 70° — 0,004.

При повышеніи температуры жидкости мы приближаемъ послѣднюю къ газообразному состоянію, въ которомъ вязкость мала; понижая температуру, мы приближаемъ жидкость къ твердому состоянію. Исследования, относящіяся къ этимъ труднымъ вопросамъ, далеко еще не закончены настолько, чтобы можно было съ точностью указать ходъ явленій; удалось, однако, получить нѣкоторыя данныя о томъ, что происходитъ въ областяхъ температуры, въ которыхъ совершаются измѣненія состоянія.

Варбургъ изучилъ вязкость ангидрида угольной кислоты при температурахъ вблизи критической, равной 31°. Вязкость имѣетъ здѣсь величину одного и того же порядка какъ для жидкости, такъ и для газа, подъ давленіями, близкими къ тѣмъ, которыя вызываютъ сжиженіе при критической температурѣ; она измѣняется съ давленіемъ, при чемъ измѣненія совершенно сходны для жидкости и для газа, тогда какъ въ случаѣ газовъ въ обыкновенномъ состояніи малой плотности вязкость не зависитъ отъ давленія; словомъ, мы видимъ здѣсь на частномъ свойствѣ непрерывность между жидкимъ и газообразнымъ состояніями.

У другого конца области жидкаго состоянія Тамманнъ изучилъ вязкость переохлажденныхъ жидкостей; такъ называются жидкости, доведенныя медленнымъ охлажденіемъ до температуры ниже нормальной точки отвердѣванія. Для двухъ такихъ жидкостей, бета и пиперина, онъ опредѣлилъ измѣненіе коэффициента вязкости съ тем-

пературой путемъ наблюденія скорости паденія маленькаго платиноваго шарика. Для многихъ другихъ жидкостей онъ получилъ аналогичныя, но менѣе точныя данныя, сравнивая времена, за которыя маленький цилиндръ, погруженный въ жидкости на одинаковую глубину, подымался вертикально на опредѣленную высоту подъ дѣйствіемъ противояса. Онъ нашелъ, что возрастаніе вязкости съ пониженіемъ температуры становится очень быстрымъ ниже нормальной температуры отвердѣванія; напримѣръ, отъ 95° до 65° вязкость пиперина возрастаетъ въ отношеніи 10 къ 1, тогда какъ отъ 65° до 40° она увеличивается въ отношеніи 2000 къ 1. Эти переохлажденныя жидкости приобретаютъ такую вязкость, что цилиндры уже не перемѣщаются въ нихъ замѣтнымъ образомъ подъ дѣйствіемъ противояса, т. е. онѣ достигаютъ состоянія, сравнимаго съ твердымъ, ниже мы вернемся къ этимъ явленіямъ¹⁾.

30. — Твердость жидкостей ²⁾. — Нѣкоторыя жидкости обла- даютъ, правда, въ очень слабой степени, свойствомъ, которое обыкновенно считается характернымъ для твердыхъ тѣлъ: съ помощью известной деформации онѣ могутъ сопротивляться внѣшнему дѣйствію, отличному отъ равномернаго притяженія, т. е. онѣ имѣютъ известную твердость. Шведовъ показываетъ это слѣдующимъ образомъ: изучаемая жидкость находится между двумя концентрическими цилиндрами; внѣшній цилиндръ неподвиженъ, а внутренній подвѣшенъ на металлической нити, находящейся на продолженіи его оси. Если закрутить нить у верхней точки прикрѣпленія ея, то внутренній цилиндръ подъ дѣйствіемъ пары крученія поворачивается вокругъ самого себя въ направленіи крученія. Если жидкость совершенно лишена твердости, она уступаетъ движенію, и лишь вязкость ея дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ на движеніе цилиндра; послѣдній возвратится въ состояніе покоя, когда крученіе нити снова станетъ равнымъ нулю, т. е. когда цилиндръ повернется на уголъ, равный углу крученія α . Такъ и происходитъ, дѣйствительно, почти

¹⁾ G. Tammann, „Kristallisieren und Schmelzen“, стр. 159 и др., Leipzig, Barth, 1903.

²⁾ См. Э. Шведовъ, *Rapport au Congrès de physique de 1900*, т. 1; G. de Meix, „La double réfraction accidentelle dans les liquides“, Collection Scientia, Paris, Gautier-Villars.

со всеми жидкостями, даже с столь вязкими, как глицерин или сахарный сироп.

Однако, в водном растворе желатина, даже весьма малой концентрации, движение цилиндра останавливается раньше, чем он повернется на угол β , равный углу кручения, т. е. когда он повернется на угол β , меньший, чем α ; жидкость оказывает, следовательно, статическое сопротивление паре кручения, с которой продолжает действовать нить, закрученная на угол $\alpha - \beta$, она обладает известной твердостью.

Если бы эти два цилиндра были связаны твердым телом, которое занимало бы место жидкого и было бы неподвижно скреплено с ними, то для порождения и поддержания между цилиндрами угловой разности $\alpha - \beta$ потребовалась бы чрезвычайно большая сила кручения. Из свойств стали можно вывести, что требовалось бы произвести кручение приблизительно в $2 \cdot 10^{12}$ раз сильнее, чем в случае раствора желатина (5:1000), изученного Шведовым. Таким образом, этот раствор имеет твердость приблизительно в $2 \cdot 10^{12}$ раз меньшую, чем сталь.

К этому явлению в тех же самых жидкостях присоединяется еще другое. Предположим, что при конечных условиях предыдущего опыта мы раскручиваем нить на угол $\alpha - \beta$, т. е. приводим ее к положению, когда кручение равно нулю; тогда деформированная жидкость стремится вернуться к своему первоначальному состоянию, закручивая подвешенную нить в противоположном направлении; но если деформация, произведенная в первом опыте, была достаточно сильна или продолжалась достаточно долгое время, то жидкость уже не раскручивается полностью: она сохраняет известную остаточную, или длительную, деформацию.

Таким образом, твердость и длительная деформация являются теми обычными признаками твердого состояния, которые мы встречаем также, хотя и в очень слабой степени, и в некоторых жидкостях. Следует, однако, заметить, что эти жидкости не принадлежат к числу обыкновенных: растворы желатина в воде представляют собою не однородные растворы, но коллоидальные (глава XI), состоящие из чрезвычайно малых зерен, подвешенных в жидкости. Это зернистое строение, впрочем, оказывает влияние в предыдущем опыте; отчасти им же обуславливается, несомненно, двойное преломление, появляющееся в некоторых жид-

костях под действием давлений или натяжений, о чем речь будет ниже (101). Впрочем, кроме водных растворов желатина, ни в одной другой жидкости не удалось обнаружить непосредственно этих явлений твердости и длительной деформации.

31.—Молекулярные веса. Ассоциации молекул. — Чрезвычайно важно знать состав молекул каждого вещества в его различных состояниях. Данные, которые мы имеем относительно этого вопроса, добыты путем истолкования результатов, полученных при нахождении молекулярных весов; предварительно вспомним определение последних.

Законы химических соединений показывают, что вещества взаимодействуют друг с другом не в произвольных отношениях. Каждому простому или сложному веществу соответствует некоторое определенное число; массы вступающих в реакцию веществ пропорциональны либо этим числам, либо же их простым кратным. Высшее изучение химических реакций дает возможность определить эти числа с большой точностью. Имеем список таких чисел, мы можем, очевидно, видоизменить его циклом, во-первых, путем умножения всех чисел на один и тот же множитель; но можно также замкнуть каждое из чисел каким-либо из его простых делителей. В самом деле, если входящий в реакцию массы вещества представлены, например, простыми кратными 20, то они могут, очевидно, быть представлены также в виде простых кратных 10 или 5.

В частности, когда взаимодействуют газы, объемы этих газов, участвующие в реакции, всегда находятся в простом отношении между собой. Взяв массы равных объемов различных газов, мы будем иметь ряд чисел, удовлетворяющих вышеуказанным условиям; эти числа называются молекулярными весами. Одна из масс может быть выбрана произвольно; по некоторым соображениям удобно взять для водорода 2 грамма. При таком выборе молекулярный вес газа выражается числом, изменяющим в граммах массу газа, которая занимает такой же объем, как 2 грамма водорода при одинаковых условиях температуры и давления. Это определение применимо в равной степени как к простым, так и к сложным веществам. Атомным же весом всякого простого вещества называется число, представляющее наименьшую массу этого вещества, которая встречается в молекулярных весах

веществъ, содержащихъ его. Такъ какъ атомный вѣсъ каждаго вещества выражается буквой, то изъ сказаннаго слѣдуетъ, что вещество можно представить посредствомъ формулы; такъ формула H_2O выражаетъ, что молекулярный вѣсъ водяного пара содержитъ два раза атомный вѣсъ водорода и одинъ разъ — кислорода.

Въ нѣкоторыхъ простыхъ веществахъ (аргонъ, гелій, пары большинства металловъ) молекулярный вѣсъ равенъ атомному; въ большинства случаевъ онъ равенъ удвоенному атомному вѣсу (азотъ, водородъ, кислородъ); въ нѣкоторыхъ же случаяхъ онъ равенъ болѣе высокому кратному (у фосфора, напримеръ, молекулярный вѣсъ равенъ учетверенному атомному).

Все сказанное не зависитъ ни отъ какихъ гипотезъ. Если же мы примемъ теперь гипотезу Авогадро-Ампера, т. е. если мы допустимъ, что равные объемы различныхъ газовъ при одной и той же температурѣ и одномъ и томъ же давленіи содержатъ одно и то же число молекулъ, то молекулярные вѣса газовъ окажутся пропорциональными массамъ молекулъ. Сказанное можно формулировать слѣдующимъ образомъ: молекулы сложныхъ веществъ составлены изъ нѣсколькихъ атомовъ, указанныхъ въ формулѣ каждаго вещества; молекулы простыхъ веществъ бываютъ иногда одноатомными, а обыкновенно многоатомными, чаще всего двухатомными.

32. — У большинства газовъ плотность ихъ относительно другъ друга, и, слѣдовательно, молекулярные вѣса, которые выводятся изъ плотностей, почти не зависятъ отъ температуры. По предыдущей гипотезѣ это указываетъ, что масса молекулы остается безъ измѣненія при всякой температурѣ. Въ нѣкоторыхъ же газахъ плотность измѣняется: она убываетъ съ возрастаніемъ температуры, и остается постоянной, начиная съ нѣкоторой температуры; это измѣненіе можно объяснить измѣненіемъ въ составѣ молекулъ. Напримеръ, плотность паровъ іода остается постоянной до 650° , при чемъ эта постоянная плотность опредѣляетъ собой молекулярный вѣсъ 254, равный двойному атомному вѣсу іода; выше 650° плотность уменьшается до температуры 1500° , при которой плотность имѣетъ вдвое меньшую величину, чѣмъ при температурахъ ниже 650° ; выше 1500° плотность остается постоянной, опредѣляя тогда собой молекулярный вѣсъ 127. Эти измѣненія объясняются, если разсматривать молекулу іодныхъ паровъ, какъ двухатомную при температурахъ ниже 650° и

одноатомную при температурахъ выше 1500° ; въ промежуткѣ между этими двумя температурами пары содержатъ какъ двухатомныя, такъ и одноатомныя молекулы, при чемъ относительное количество послѣднихъ возрастаетъ по мѣрѣ повышения температуры.

Аналогичныя явленія мы встрѣчаемъ у нѣкоторыхъ другихъ простыхъ и сложныхъ газовъ: у сѣры, двуокиси азота, уксусной кислоты, муравьиной и т. д. Напримеръ, плотность паровъ сѣры остается постоянной лишь при температурахъ выше 1000° ; ей соответствуетъ тогда молекулярный вѣсъ 64, въ два раза больши, чѣмъ атомный вѣсъ сѣры 32, и, слѣдовательно, двухатомная молекула S_2 . Когда температура падаетъ до точки кипѣнія, то молекулярный вѣсъ, выведенный изъ плотности пара, возрастаетъ приблизительно до 230, что соответствовало бы почти молекулѣ S_8 ; однако, съ достиженіемъ точки кипѣнія плотность не становится постоянной, и пары несомнѣнно состоятъ изъ молекулъ различной сложности до S_8 включительно. Точно такъ же молекулярная формула двуокиси азота выше 150° равна NO_2 , а вблизи точки кипѣнія 22° она равна $(NO_2)_2$; измѣненіе плотности сопровождается здѣсь измѣненіемъ шеста паровъ.

33. — Согласно предыдущему, молекулярные вѣса газообразныхъ веществъ вполне опредѣляются ихъ плотностью; перейдемъ теперь къ негазообразнымъ веществамъ. Каковы формулы ихъ? Замѣтимъ, во-первыхъ, что для всѣхъ тѣхъ веществъ, которыя могутъ быть переведены въ парообразное состояніе, плотность пара даетъ возможность вычислить молекулярную формулу. Кроме того, изученіе химическихъ свойствъ вещества, по крайней мѣрѣ, въ тѣхъ случаяхъ, когда это вещество участвуетъ въ достаточно многочисленныхъ и разнообразныхъ реакціяхъ, приводитъ съ необходимостью къ нѣкоторой химической группировкѣ изъ нѣсколькихъ атомовъ простыхъ веществъ, т. е. къ нѣкоторой формулѣ; послѣдняя должна, конечно, согласоваться съ формулой, которую даетъ методъ плотности пара въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ можетъ быть приложенъ. Найдено нѣсколько способовъ, дающихъ возможность опредѣлить молекулярные вѣса негазообразныхъ веществъ; мы изложимъ краткѣйшій полученныя результаты и сравнимъ ихъ съ тѣми, которые выведены изъ плотности пара или химической группировки.

34. — Можно определить несколькими способами молекулярные веса растворенных веществ. Это объясняется тем обстоятельством, что вещества в разбавленном растворе находятся в состоянии, которое можно сравнить с газообразным; молекулы их расходятся в растворитель подобно молекулам газа в предостанвленном ему объеме. Нетрудно понять, что отсюда вытекает аналогія въ нѣкоторыхъ свойствахъ (Вантгоффа). Такъ, давленіе газа на стѣнки сосуда, въ которомъ онъ заключенъ, пропорціонально числу молекулъ, содержащихся въ сосудѣ; съ другой стороны, мы въ состояніи построить сосуды, стѣнки которыхъ свободно пропускаютъ растворитель, напримѣръ, воду, но задерживаютъ, напротивъ, молекулы тѣла, раствореннаго въ водѣ. При такихъ условіяхъ эти молекулы производятъ на стѣнки сосуда такъ называемое осмотическое давленіе, которое вполне сравнимо съ давленіемъ газа и равно давленію, которое производило бы растворенное вещество, если бы молекулы его занимали тотъ же самый объемъ въ газообразномъ состояніи. Измѣривъ тогда, какъ для газа, плотность раствореннаго вещества, т. е. измѣривъ массу, которая, будучи растворена въ данномъ объемѣ, производитъ данное осмотическое давленіе, мы можемъ определить молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества.

Съ этимъ методомъ связаны два другихъ, болѣе практическихъ: присутствіе въ жидкости раствореннаго вещества повышаетъ точку кипѣнія этой жидкости и понижаетъ ея точку замерзанія. Эти два измѣненія могутъ быть приведены въ связь съ осмотическимъ давленіемъ; подобно послѣднему, оба они пропорціональны числу молекулъ, растворенныхъ въ данномъ объемѣ, и, такимъ образомъ, даютъ возможность, какъ и самое осмотическое давленіе, определить молекулярный вѣсъ.

Посредствомъ гипотезы относительно строенія разбавленныхъ растворовъ эти методы приводятся въ связь съ методомъ плотности газа; но они могутъ быть представлены также независимо отъ всякой гипотезы. Рауль (Raoult), которому мы обязаны двумя послѣдними методами, установилъ экспериментальнымъ путемъ, что пониженіе точки замерзанія жидкости, въ которой растворено какое-нибудь вещество, пропорціонально растворенному количеству. Далѣе, растворяя различныя вещества съ извѣстными молекулярными вѣсами, мы найдемъ, что пониженія θ пропорціональны частямъ отъ дѣленія растворенныхъ массъ m на соответствующіе молекулярные вѣсы M ; мы имѣемъ такимъ образомъ

формулу $\theta = A \frac{m}{M}$ гдѣ A имѣетъ вполне опредѣленную величину для данной жидкости. Посредствомъ этихъ опытовъ мы узнаемъ, слѣдовательно, постоянную A ; если мы теперь пожелаемъ определить молекулярный вѣсъ другого вещества, то достаточно будетъ измѣрить пониженіе θ , соответствующее растворенной массѣ m этого вещества; приведенная формула дастъ намъ величину M . То же самое можно сказать и объ осмотическомъ давленіи или объ измѣненіи точки кипѣнія.

Это послѣднее измѣненіе, т. е. повышеніе точки кипѣнія, происходитъ вслѣдствіе пониженія упругости паровъ жидкости, которое является слѣдствіемъ присутствія въ жидкости раствореннаго вещества; молекулы раствореннаго вещества притягиваютъ молекулы жидкости, противодействуя такимъ путемъ переходу послѣднихъ въ парообразное состояніе и облегчая возвращеніе уже перешедшихъ въ паръ молекулъ обратно въ жидкость.

Измѣренія могутъ въ этомъ случаѣ относиться либо къ измѣненію точки кипѣнія, либо же къ измѣненію упругости пара.

Прибавлю мимоходомъ, что константы пропорціональности, какъ A , можно определить также съ помощью теоретически установленныхъ формулъ, основываясь лишь на свойствахъ растворителя. Полученныя значенія согласуются съ тѣми, которые были опредѣлены по вышеуказанному способу въ тѣхъ случаяхъ, когда возможны оба эти опредѣленія.

35. — Методъ, основанный на наблюденіи точки замерзанія, или криоскопіи, приводитъ къ заключенію, что для большинства веществъ молекулярный вѣсъ вещества, раствореннаго въ какомъ-либо растворителѣ, таковъ же, какъ и выведенный изъ плотности пара и изъ простѣйшей группировки, совмѣстимой съ химическими свойствами; этотъ послѣдній вѣсъ я буду называть, для болѣе простоты, нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ. Для нѣкоторыхъ веществъ полученный молекулярный вѣсъ имѣетъ неодинаковую величину при различныхъ растворителяхъ; чаще всего онъ вдвое болѣе нормальнаго молекулярнаго вѣса для большинства растворителей ¹⁾ и равенъ ему

¹⁾ Т. е., если мы желаемъ сохранить для коэффициента A въ формулѣ $\theta = A \frac{m}{M}$ величину, которая подходитъ для большинства веществъ, принимая M равнымъ нормальному молекулярному вѣсу, то слѣдуетъ подставить вмѣсто M вдвое болѣшую величину.

лишь въ нѣкоторыхъ растворителяхъ; таковы жировыя кислоты (уксусная, муравьиная и т. д.), многіе спирты, феноль. Напримѣръ простѣйшей химической формулой уксусной кислоты является $C_2H_4O_2$, и плотность паровъ ея при повышенной температурѣ даетъ, дѣйствительно, молекулярный вѣсъ, соответствующій этой формулѣ. Однако, изученіе пониженія точки замерзанія растворовъ ея въ водѣ, бензолѣ, нитробензолѣ и въ бромистомъ этиленѣ приводитъ къ вдвое большому молекулярному вѣсу, который выражается формулой $(C_2H_4O_2)_2$; напротивъ, растворъ ея въ муравьиной кислотѣ даетъ нормальный молекулярный вѣсъ $C_2H_4O_2$. Слѣдуетъ, кромѣ того, замѣтить, что плотность паровъ уксусной кислоты не имѣетъ постоянной величины и возрастаетъ съ убываніемъ температуры, при чемъ тоже даетъ молекулярный вѣсъ выше нормальнаго. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ молекулярный вѣсъ является болѣе высокимъ кратнымъ нормальнаго молекулярнаго вѣса; такъ криоскопія трехъ фосфорныхъ кислотъ въ уксусной кислотѣ приводитъ къ молекулярнымъ вѣсамъ $(PO_3H)_3$, $(P_2O_7H_4)_2$ и $(PO_4H_3)_2$.

Наиболѣе естественное объясненіе этихъ фактовъ по молекулярной теоріи состоитъ въ томъ, что молекулы могутъ ассоциироваться (соединяться по двѣ или болѣе вмѣстѣ). Напримѣръ, молекулы уксусной кислоты въ парообразномъ состояніи при повышенной температурѣ или разбавленнаго раствора ея въ уксусной кислотѣ (по этой теоріи) имѣютъ составъ, указанный формулой $C_2H_4O_2$, а молекулы уксусной кислоты, растворенной въ другихъ растворителяхъ, имѣютъ составъ $(C_2H_4O_2)_2$, т. е. каждая составлена изъ двухъ простыхъ молекулъ. Точно такъ же молекулы газообразной двуокиси азота при высокой температурѣ имѣютъ составъ, указанный формулой NO_2 , а молекулы газообразной двуокиси азота при низкой температурѣ образуются изъ двухъ простыхъ молекулъ и выражаются формулой $(NO_2)_2$. Такимъ образомъ, по данной теоріи молекулы при нѣкоторыхъ обстоятельствахъ являются простыми, а при другихъ — „кратными“ или „сложными“. Здѣсь не мѣсто распространяться о природѣ этого соединенія молекулъ; я укажу лишь на аналогію его съ тѣми соединеніями, которыя вода образуетъ съ болѣеимъ числомъ веществъ (гидратныя соли), или съ соединеніями, образуемыми многими солями (напримѣръ, соединеніе хлористаго серебра съ амміакомъ, двойныя соли).

Замѣчу также, что объясненіе результатовъ, полученныхъ для

растворенныхъ веществъ требуетъ большой осторожности, такъ какъ можно допускать еще соединеніе нѣсколькихъ молекулъ раствореннаго вещества съ молекулами растворителя.

36. — Методъ, основанный на повышеніи точки кипѣнія (или на пониженіи упругости пара) даетъ результаты, аналогичные предъидущимъ: въ большинствѣ растворителей (въ метиловомъ или этиловомъ спиртѣ, въ эфирѣ, ацетонѣ, уксусной кислотѣ, муравьиной кислотѣ) растворенныя вещества состоятъ изъ нормальныхъ или простыхъ молекулъ; въ нѣкоторыхъ растворителяхъ (сѣроуглеродѣ, бромистомъ этилѣ, бензолѣ) нѣкоторыя растворенныя вещества даютъ молекулярный вѣсъ выше нормальной величины, обыкновенно вдвое болѣе, т. е. молекулы ихъ — кратныя; эти вещества суть почти тѣ же самыя, которыя мы только-что указали: жирныя кислоты, нѣкоторыя фенолы и т. д. Замѣтимъ, что эти результаты относятся къ растворамъ при точкѣ кипѣнія, тогда какъ предъидущіе соответствовали точкѣ замерзанія, т. е. другой температурѣ.

37. — Измѣненія точекъ замерзанія или кипѣнія водныхъ растворовъ солей металловъ значительно больше, чѣмъ тѣ, которыя получились бы изъ вышеприведенныхъ формулъ путемъ подстановки вмѣсто M молекулярнаго вѣса, выведеннаго изъ химической формулы соли. Тотъ же самый фактъ мы находимъ и въ нѣкоторыхъ растворахъ, полученныхъ съ помощью другихъ растворителей, и всѣ эти растворы, водные или иные, отличаются электропроводностью, тогда какъ другіе растворы не проводятъ электричества. Здѣсь я приведу лишь объясненіе этихъ фактовъ, которое лежитъ въ основаніи знаменитой теоріи электролитической диссоціаціи. По этой теоріи одна часть молекулъ растворенныхъ солей, — а въ случаѣ нѣкоторыхъ весьма разбавленныхъ растворовъ, всѣ ихъ молекулы — диссоциированы въ растворѣ на двѣ или нѣсколько частей, заряженныхъ одиѣ — положительными, а другія — отрицательнымъ электричествомъ; измѣненія точекъ замерзанія или кипѣнія зависятъ отъ всего числа находящихся въ растворѣ частицъ, при чемъ, съ этой точки зрѣнія, каждая часть молекулы играетъ такую же роль, какъ и цѣлая молекула. Понятно поэтому, что диссоціація молекулъ повышаетъ эти измѣненія, такъ какъ одна молекула диссоциируя даетъ, по крайней мѣрѣ, двѣ частицы. Если погрузить въ такой растворъ два электрода, соединен-

ние съ полюсами источника электричества, то положительная частица будутъ притягиваться къ отрицательному электроду и обратно, такъ что въ растворѣ возникаетъ переносъ вещества и электричества. Я не буду развивать далѣе этой электрической теоріи растворовъ солей. Я привелъ ее лишь въ виду того, что позже мнѣ придется сослаться на нее, а также съ цѣлью сопоставить эту столь плодотворную гипотезу диссоціаціи (раздѣленія) молекулъ съ гипотезой ассоціаціи (соединенія) молекулъ, о которой мы говорили выше.

38. — Итакъ, мы въ состояніи опредѣлять молекулярные вѣсы растворенныхъ веществъ посредствомъ общихъ способовъ, которые мы можемъ примѣнять съ достаточной увѣренностью; они связаны между собой общей идеей, а именно уподобленіемъ разбавленныхъ растворовъ газамъ. Если мы перейдемъ теперь къ жидкостямъ, то мы найдемъ еще много методовъ, предложенныхъ для опредѣленія ихъ молекулярныхъ вѣсовъ, но менѣе надежныхъ. Они основаны на формулахъ, которыя либо имѣютъ чисто эмпирическій характеръ, либо же опираются на теоретическія соображенія. Интересно отмѣтить, что результаты, къ которымъ они приводятъ, въ достаточной степени согласуются другъ съ другомъ.

Главный изъ этихъ методовъ, предложенный Этвесо́мъ (Eötvös) и развитый Рамзаемъ (Ramsay) и Шельдомъ (Shields)¹⁾, основанъ на свойствахъ поверхностнаго слоя жидкостей. Эти изслѣдователи искали соотношеніе между поверхностнымъ натяженіемъ и температурой, аналогичное тому соотношенію, которое существуетъ между давленіемъ газа и температурой. Произведеніе объема, занимаемаго молекулярнымъ вѣсомъ газа при некоторомъ давленіи, на это давленіе пропорционально абсолютной температурѣ, и коэффициентъ пропорциональности одинъ и тотъ же для всѣхъ газовъ; этотъ молекулярный объемъ заключаетъ въ себя одинаковое число молекулъ для всѣхъ газовъ. По аналогіи возникъ вопросъ, нельзя ли выразить столь же просто, въ видѣ функции отъ температуры, произведеніе поверхностнаго натяженія на поверхность, содержащую одно и то же число молекулъ для всѣхъ жидкостей. Раздѣливъ молекулярный вѣсъ M жидкости на плотность ея d , мы получимъ выраженіе $\frac{M}{d}$ пред-

¹⁾ Ramsay и Shields, *Revue generale des Sciences*, 1894, стр. 185.

ставляющее объемъ, а кубическій корень изъ второй степени этого выраженія представляетъ поверхность. Можно попробовать, не удовлетворяетъ ли эта поверхность нашей задачѣ. Оказывается, дѣйствительно, что формула $T \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = 2,1 \cdot (\theta - 6)$, въ которой T означаетъ поверхностное натяженіе и θ — критическую температуру разсматриваемой жидкости, довольно хорошо выражаетъ измѣненіе поверхностнаго натяженія съ температурой для большого числа жидкостей если принять за величину M нормальный молекулярный вѣсъ вещества жидкости (т. е. молекулярный вѣсъ, выведенный изъ его плотности паровъ или изъ его химической формулы). Но если мы желаемъ сохранить коэффициентъ 2,1, который подходитъ для общаго случая, то для некоторыхъ жидкостей необходимо увеличить M , замѣнивъ его черезъ Mx , гдѣ M есть нормальный молекулярный вѣсъ, а x коэффициентъ, больший 1¹⁾.

Если пожелаемъ выразить эти факты, совершенно не прибѣгая къ гипотезамъ, то мы скажемъ, какъ во всѣхъ приведенныхъ раньше исключительныхъ случаяхъ, что молекулярный вѣсъ этихъ жидкостей имѣетъ величину выше нормальной. Если мы пожелаемъ истолковать эти факты по молекулярной теоріи, то мы скажемъ, что молекулы этихъ жидкостей — кратныя или сложныя, и число x указываетъ среднюю степень сложности. Мы найдемъ такимъ образомъ, что довольно большое число жидкостей состоитъ изъ сложныхъ молекулъ: вода, спирты, жирныя кислоты, фенолы, анетонъ, нитрилы, сѣра и другія; мы замѣтимъ, что многія изъ этихъ жидкостей суть вещества, молекулы которыхъ въ растворенномъ состояніи, а въ некоторыхъ случаяхъ — въ газообразномъ, оказались сложными. Въ общемъ, средняя сложность, т. е. значеніе x , данное формулой, убываетъ для этихъ жидкостей съ возрастаніемъ температуры, какъ въ случаѣ газовъ со сложными молекулами; для воды, напримеръ, средняя степень сложности или кратности при обыкновенной температурѣ равна 3,8, а выше 100° — 2,3; ассоціація молекулъ жидкой воды идетъ, следовательно, по крайней мѣрѣ, до $(H_2O)_4$; въ случаѣ же жидкой сѣры ассоціація доходитъ до S_{12} .

Этотъ методъ былъ приложенъ къ сжиженнымъ газамъ, т. е. къ веществамъ, которыя при обыкновенныхъ условіяхъ находятся въ газообразномъ состояніи; большинство ихъ имѣетъ въ жидкомъ со-

¹⁾ Въ дѣйствительности вычисленіе отличается большей сложностью.

стоянія сложная молекулы, например, азотъ, кислородъ, хлористоводородная кислота, фосфористый водородъ.

39. — Другіе методы основаны на термическихъ явленіяхъ, сопровождающихъ кипѣніе, на свойствахъ жидкостей при критической точкѣ, на свойствахъ насыщенныхъ паровъ и т. д. Я ограничусь замѣчаніемъ, что результаты, полученные съ помощью этихъ методовъ, въ общемъ согласуются съ тѣми, къ которымъ приводитъ методъ Рамзая ¹⁾.

40. — Что касается молекулярныхъ вѣсовъ веществъ въ твердомъ состояніи, то по этому вопросу мы располагаемъ лишь немногими данными.

Лонгинеску (Longinescu) попытался примѣнить къ нѣкоторымъ группамъ твердыхъ веществъ соотношеніе вида $\frac{T}{D\sqrt{\mu}} = \text{const.}$; въ этой формулѣ T представляетъ абсолютную температуру точки плавленія, D — плотность и μ число атомовъ, входящихъ въ молекулу. Онъ пришелъ къ заключенію, что вещества, молекулы которыхъ въ жидкомъ состояніи сложныя, въ твердомъ состояніи имѣютъ еще болѣе сложная молекулы, и что большинство другихъ твердыхъ тѣлъ тоже имѣетъ сложная молекулы. Однако, соображенія его являютъ, повидимому, произвольными.

Опыты относительно твердыхъ растворовъ даютъ болѣе хорошо установленные результаты: твердыя тѣла могутъ образовывать однородныя смѣси, которая можно сравнить съ жидкими растворами; онѣ носятъ названіе твердыхъ растворовъ (138). Сперанскій ²⁾ сравнилъ упругости пара нѣкоторыхъ твердыхъ растворовъ малой концентрации съ упругостями пара чистаго твердаго растворителя; примѣняя тѣ же правила, какъ и для жидкихъ растворовъ, онъ вывелъ путемъ такого сравненія молекулярные вѣса растворенныхъ веществъ. Упругости пара твердыхъ растворовъ парадибромбензола въ парадихлорбензолѣ даютъ такимъ образомъ для перваго вещества моле-

¹⁾ Описаніе этихъ методовъ можно найти въ статьѣ: „Les poids moléculaires dans les différents états physiques“, *Revue générale des Sciences*, январь 1910; въ этой статьѣ вопросъ разработанъ съ болѣшими техническими подробностями, чѣмъ въ настоящей книгѣ.

²⁾ А. Speranski, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, т. XLVI, стр. 70, 1903 и т. LI, стр. 45, 1905.

кулярный вѣсъ, согласный съ простѣйшей формулой $C_8H_4Br_2$. Для твердыхъ растворовъ β -нафталя въ нафталинѣ полученный молекулярный вѣсъ занимаетъ промежуточное положеніе между тѣмъ вѣсомъ, который соответствовалъ бы простой формулѣ $C_{10}H_8O$, и тѣмъ, который соответствовалъ бы удвоенной формулѣ $(C_{10}H_8O)_2$; другими словами, β -нафтоль въ твердомъ растворѣ въ нафталинѣ имѣетъ, повидимому, частью двойная молекулы и частью простыя.

Нѣкоторыя соображенія различнаго рода, изложеніе которыхъ потребовало бы здѣсь слишкомъ много времени ¹⁾, приводятъ къ такому же самому результату, какъ и опыты Сперанскаго: молекулы твердыхъ веществъ (т. е., какъ мы увидимъ впоследствии, молекулы кристалловъ) могутъ быть простыми или иногда сложными, какъ молекулы газовъ и жидкостей. Мы увидимъ, что измѣреніе молекулярныхъ вѣсовъ жидкихъ кристалловъ (118) приводитъ къ такому же результату, какъ и относительно молекулъ кристаллизованныхъ веществъ.

Въ заключеніе слѣдуетъ замѣтить, что сложная молекулы въ жидкихъ веществахъ, повидимому, встрѣчаются чаще, чѣмъ въ газахъ; результаты, относящіяся къ молекуламъ твердыхъ веществъ, пока еще недостаточно многочисленны, чтобы можно было высказать о нихъ сколько-нибудь общее положеніе, но представляется несомнѣннымъ, что онѣ могутъ быть уподоблены молекуламъ жидкостей или газовъ, отъ которыхъ онѣ такимъ образомъ *a priori* ничѣмъ не отличаются.

41. — Прежде, чѣмъ перейти къ другимъ вопросамъ, я повторю вкратцѣ результаты, относящіяся къ простымъ веществамъ. Молекулы большинства металловъ многоатомны въ газообразномъ состояніи, въ растворѣ или въ жидкомъ состояніи; только аргонъ и гелій, повидимому, имѣютъ молекулы, состоящія изъ одного атома. Что касается металловъ, то измѣреніе плотностей пара въ тѣхъ довольно рѣдкихъ случаяхъ, въ которыхъ оно оказалось выполнимымъ, заставляетъ насъ разсматривать молекулы, какъ одноатомныя (например, ртуть, цинкъ, кадмій); нѣкоторыя измѣренія, давшія молекулярные вѣса, выше атомныхъ (например, въ случаѣ калия), повидимому, невѣрны. Сверхъ того удалось приложить методы Рауля

¹⁾ См. цитированную статью.

къ растворамъ металловъ въ другомъ расплавленномъ металлѣ (Гейкокъ (Heuscock) и Невиль (Neville)), при чемъ оказалось, что почти всегда молекулы бываютъ одноатомными также и въ растворѣ; лишь въ нѣкоторыхъ случаяхъ молекулы всѣ или частью, повидимому, бываютъ двухатомными, а иногда, можетъ быть, трехатомными.

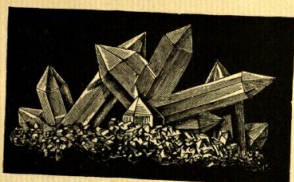
ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

КРИСТАЛЛЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНІЕ.

42. — Обыкновенныя неорганизованныя твердыя вещества большей частью представляютъ собой агломераты кристалловъ. Поэтому изученіе твердыхъ веществъ слѣдуетъ начинать съ кристалловъ и кристаллическаго состоянія.

Въ природѣ встрѣчается множество минераловъ въ болѣе или менѣе крупныхъ (рѣдко очень большихъ) массахъ, ограниченныхъ плоскими гранями, т. е. имѣющихъ геометрическую форму, главныя черты которой повторяются во всѣхъ экземплярахъ одной и той же природы: эти твердыя геометрическія тѣла называются кристаллами. Фигура 2 представляетъ группу кристалловъ кварца или кремнезема SiO_2 . Можно также изготовлять кристаллы въ лабораторіи, для чего существуетъ множество способовъ: медленное отвердѣваніе жидкости, выпариваніе или охлажденіе раствора, полученіе вещества путемъ химической реакціи, ступленіе газа при температурѣ ниже той, при которой вещество отвердѣваетъ, и др. Можно даже сказать, что вообще твердыя вещества получаютъ въ кристаллахъ, при чемъ для этого не требуется принимать никакихъ особыхъ предосторожностей. Что дѣйствительно часто бываетъ трудно, это — получить крупныя кристаллы, въ особенности вполне правильно образованныя кристаллы, т. е. такіе, которые почти въ совершенствѣ представляли бы собою твердое геометрическое тѣло опредѣленной формы. Въ дѣйствительности же какъ природныя, такъ и искусственныя кристаллы чаще всего бываютъ весьма неправильными, и опредѣленіе ихъ можетъ быть сдѣлано не на основаніи самой формы ихъ, но на основаніи относительнаго расположенія плоскихъ граней и угловъ, которые эти грани образуютъ одна съ другой. Напримѣръ, когда мы говоримъ, что вещество кристаллизуется въ кубахъ, то это не значитъ, что кристаллы его всѣ суть кубы (фиг. 3); это значитъ лишь, что грани его кристалловъ пересѣкаются парно

подъ прямым угломъ и ничѣмъ не отличаются другъ отъ друга. Характерной операцией кристаллографическихъ изысканій является измѣненіе угловъ граней.



Фиг. 2.

Лабораторному воспроизведенію естественныхъ кристалловъ посвящены прекрасныя изслѣдованія, теперь немного заброшенныя; они имѣютъ большое научное значеніе. Вниманіе публики привлекали, главнымъ образомъ, опыты, касающіеся драгоцѣнныхъ кристалловъ.

Эти опыты для алмаза не увѣличались практическимъ успѣхомъ. Нѣкоторые другіе опыты удалсь лучше; напримѣръ, фабрикація искусственныхъ рубиновъ, основанная на изысканіяхъ Фреми (Fremy) и Вернейля (Verneuil) въ настоящее время доставляетъ эти кристаллы въ большихъ количествахъ.

Фиг. 3.

Здѣсь я разсмотрю лишь въ видѣ примѣра образованіе кристалловъ изъ растворовъ, отличающаеся большою легкостью.

43. — Образованіе кристалловъ въ раствѣрѣ. — Можно поступать слѣдующимъ образомъ. Изъ вещества, которое желаемъ получить въ кристаллахъ, приготовляютъ насыщенный растворъ въ водѣ или въ какой-нибудь другой жидкости и даютъ раствору медленно испаряться. Растворенное тѣло осѣдаетъ, образуя кристаллы. При обычныхъ условіяхъ эти кристаллы образуются въ маломъ количествѣ по всей поверхности стѣнокъ сосуда; ростъ ихъ задерживается этими стѣнками и сосѣдними кристаллами, и, въ общемъ, они отличаются большою неправильностью. Для полученія правильныхъ кристалловъ можно прибѣгнуть къ нѣсколькимъ способамъ, между

прочимъ, къ слѣдующему. На тонкой нити подвѣшиваютъ въ насыщенномъ раствѣрѣ маленькій кристаллъ, для чего выбираютъ между кристаллами, полученными безпорядочной кристаллизацией, возможно болѣе правильныя кристаллики. Вещество, выдѣляемое изъ раствора благодаря испаренію жидкости, отлагается на этомъ маломъ кристаллѣ, который растетъ, сохраняя свою форму. Скоро петля, образуемая нитью вокругъ кристаллика, зарастаетъ, покрываясь отлагающимся изъ раствора веществомъ. Если на главномъ кристаллѣ образуются паразитическіе кристаллы, то ихъ удаляютъ ножомъ или напильникомъ и снова погружаютъ кристаллъ въ питательный растворъ. Скоро неправильности, обусловленныя соскабливаніемъ, сглаживаются, и кристаллъ начинаетъ расти правильно. Смотря по обстоятельствамъ, черезъ нѣсколько дней или недѣль можно получить такимъ образомъ прекрасныя кристаллы, напримѣръ, кристаллы хромовыхъ квасцовъ или обыкновенныхъ квасцовъ, которые имѣютъ форму правильныхъ октаэдровъ (фиг. 4).



Фиг. 4.

На форму получаемыхъ кристалловъ могутъ вліять различныя обстоятельства: присутствіе въ раствѣрѣ постороннихъ веществъ, которая иногда поглощаются въ небольшомъ количествѣ кристалломъ во время его образованія; скорость образованія кристалла, температура и пр. Обычно видоизмѣненія касаются не элементовъ симметріи, характеризующихъ геометрическій типъ кристалла (мы сейчасъ вернемся къ этому пункту), но лишь существованія или развитія нѣкоторыхъ граней, удовлетворяющихъ тѣмъ же общимъ условіямъ симметріи.



Фиг. 5.

Напримѣръ, обыкновенныя квасцы, выкристаллизовавшіяся изъ чистаго воднаго раствора, имѣютъ форму правильныхъ октаэдровъ. Если растворъ содержитъ немного углекислой или угленатріевой соли, то на мѣстѣ угловъ октаэдровъ появляются небольшія грани (фиг. 5), которая при продолженіи образовали бы кубы; при достаточномъ количествѣ углекислой соли онѣ являются единственными гранями кристалловъ, которые въ этомъ случаѣ представляютъ собой кубы. Хлористый натрій, или поваренная соль, выкристаллизовавшаяся изъ чистаго воднаго раствора, имѣетъ форму кубовъ. Если къ раствору прибавлено небольшое количество борной кислоты, то получающіеся кристаллы имѣютъ видъ кубовъ, углы которыхъ усѣчены

небольшими гранями (октаэдрическими гранями (фиг. 6); если прибавить к раствору мочевины, то кристаллы будут правильными октаэдрами. Я заимствую другой пример из новой работы Гюбера (Gaubert)¹⁾, который много работал над этими вопросами: из чистого раствора азотсиснищовой соль выкристаллизовывается в правильных октаэдрах; если раствор содержит метиленовую синь, то образующиеся кристаллы суть кубы и содержат некоторое количество этого красящаго вещества; достаточно присутствія в растворе $\frac{1}{7000}$ части метиленовой сини, чтобы изменить правильную октаэдрическую форму кристаллов. Очень часто кристаллы поглощают таким образом небольшие количества посторонних веществ, которая обуславливают собою, например, цвѣтъ кристалла.



Фиг. 6.

Быстро образовавшиеся кристаллы иногда бывают больше бѣды гранями, чѣм кристаллы того же вещества, образовавшиеся медленно, т. е. послѣдніе могутъ быть богаче гранями, совокупность которыхъ совмѣстима съ общей симметрией кристалла.

44. — Теорія образования кристалловъ Кюри (Curie). — Мы видѣли (19), что жидкость, подвѣшенная въ другой жидкости, принимаетъ подъ дѣйствіемъ поверхностнаго натяженія въ мѣстѣ соприкосновения двухъ жидкостей сферическую форму; послѣдняя является формой, которая соотвѣтствуетъ наименьшей поверхности, т. е. наименьшей поверхностной энергій. Но разсужденіе, приведенное для доказательства, что поверхностный слой жидкости находится съ точки зрѣнія молекулярныхъ дѣйствій въ особѣхъ условіяхъ, не зависитъ отъ природы среды, съ которой соприкасается жидкость; подобно тому, какъ мы принимаемъ существованіе поверхностной энергій въ мѣстѣ соприкосновения жидкости и газа или двухъ жидкостей, точно такъ же мы должны принять существованіе такой энергій въ мѣстѣ соприкосновения жидкости съ твердымъ тѣломъ.

Вообразимъ теперь кристаллъ, образующійся въ растврѣ. Онъ также будетъ стремиться принять форму, соотвѣтствующую минимуму поверхностной энергій и совмѣстимую съ направляющими силами кристаллизаціи. Предположимъ, напримеръ, что въ кристаллѣ

¹⁾ P. Gaubert, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 28 декабря 1908

имѣются три рода граней. Обозначимъ через S_1, S_2, S_3 ихъ полную поверхность и через E_1, E_2, E_3 поверхностную энергію, приходящуюся на единицу поверхности соприкосновения между растворомъ и каждымъ изъ этихъ трехъ родовъ граней. Полная поверхностная энергій, т. е. выраженіе $S_1E_1 + S_2E_2 + S_3E_3$, должна имѣть величину минимумъ. Если бы кристаллъ имѣлъ большее число различныхъ родовъ граней, то пришлось бы разсматривать аналогичное выраженіе съ большимъ числомъ членовъ.

Эта формула Кюри показывааетъ, какимъ образомъ можетъ вліять составъ раствора: поверхностныя натяженія въ мѣстѣ соприкосновения граней кристалла и раствора могутъ зависѣть отъ природы послѣдняго, вслѣдствіе чего и происходитъ измѣненіе въ относительномъ развитіи граней. Поверхностное натяженіе зависитъ отъ температуры и вообще убываетъ съ возрастаніемъ температуры. Понятно поэтому, что повышеніе температуры, какъ показывааетъ наблюденіе, тоже можетъ видоизмѣнить форму кристалловъ и благоприятствовать образованію крупныхъ кристалловъ. Такимъ же образомъ объясняется фактъ, что полученію хорошихъ кристалловъ часто способствуетъ подбавленіе къ раствору такихъ веществъ, которая уменьшаютъ поверхностное натяженіе, напримеръ, глицерина.

Поверхностное натяженіе можетъ имѣть неодинаковую величину по различнымъ направленіямъ въ кристаллической грани. Эти различія въ величинѣ, вообще, бываютъ малы. Въ тѣхъ случаяхъ, когда различія достаточно сильны, они вліютъ на образованіе кристалла. Такимъ образомъ, грань получаетъ удлинненую форму въ томъ направленіи, въ которомъ поверхностное натяженіе сравнительно слабо. Повышеніе температуры, уменьшая всѣ поверхностныя натяженія, очень часто увеличиваетъ различія въ ихъ величинѣ, и такимъ путемъ иногда влечетъ за собой различія въ развитіи, напримеръ, кристаллизацію въ длинныхъ иглахъ¹⁾.

¹⁾ См. M. Brillouin, „Tension superficielle et formes cristallines“, *Annales de Chimie et de Physique*. 7-я серия. т. VI, декабрь 1895. Исходя изъ условія устойчивости кристаллическихъ реберъ и граней, Бриллюанъ приходитъ къ заключенію, что радіусъ сферы притяженія кристаллическихъ молекулъ имѣетъ величину, которая содержится между 3 или 4 и 8 или 10 средними расстояніями центровъ двухъ сосѣднихъ молекулъ. Онъ показывааетъ также, какимъ образомъ условія устойчивости могутъ повлечь за собой слабое искривленіе граней и реберъ.

45. — Когда говорить о скорости роста граней, необходимо различать между ростом грани в ширь и ростом в толщину перпендикулярно к этой грани. Эти два роста некоторым образом противоположны друг другу: если кристаллическое вещество на одной грани отлагается медленно, чем на соседних гранях, то относительная величина этой грани возрастает; напротив, грань, на которой вещество отлагается быстро, стремится исчезнуть, потому что благодаря этому отложению возрастает величина прилежащих граней; послѣднія стремятся таким образом соединиться, вследствие чего грань съ быстрымъ ростомъ соединяется ребромъ или вершиной. Такимъ образомъ, грани съ сравнительно медленнымъ ростомъ в толщину растутъ въ стороны и образуютъ господствующія грани кристалла. Онѣ являются тѣми именно гранями, для которыхъ поверхностная энергія имѣетъ наименьшую величину; мы можемъ, следовательно, сравнивать энергію поверхности, соответствующую различнымъ гранямъ, путемъ измѣренія скорости роста перпендикулярно къ этимъ гранямъ.

Для производства такихъ измѣреній необходимо достигнуть, чтобы ростъ кристалла былъ вполне правильнымъ. Въ особенности слѣдуетъ остерегаться концентрационныхъ токовъ, для чего нужно принять мѣры, чтобы ростъ кристалла былъ медленнымъ. При такихъ условіяхъ по мѣрѣ того, какъ растворенное вещество отлагается на кристаллѣ, диффузія этого вещества въ растворѣ восстанавливаетъ концентрацію въ соседнихъ съ кристалломъ слояхъ; но если ростъ слишкомъ быстрый, напримеръ, если слишкомъ быстро охладить насыщенный растворъ вещества, которое въ нагрѣтомъ состояніи болѣе растворимо, чемъ на холоду, то диффузія можетъ оказаться настолько медленной, что не будетъ въ состояніи поддерживать равенства концентрацій; вследствие этого соседніе съ кристалломъ слои, ставшіе слишкомъ легкими благодаря отложению на кристаллѣ части вещества, которое они содержатъ, поднимаются сквозь растворъ. Эти именно концентрационные токи принимаютъ особенное участие въ возобновленіи раствореннаго вещества вблизи кристалла, и благодаря имъ могутъ происходить неправильности въ его ростѣ; напримеръ, растворенное вещество обновляется такимъ образомъ на верхнихъ граняхъ кристалла не съ такой легкостью, какъ на нижнихъ.

Приведемъ нѣсколько примѣровъ скоростей роста перпендикулярно къ различнымъ направленіямъ возможныхъ граней въ кристаллѣ. Въ

аммоніевожелѣзныхъ квасцахъ, принадлежащихъ къ кубической системѣ (47), скорости роста перпендикулярно къ гранямъ октаэдра или гранямъ куба находятся приблизительно въ отношеніи 1 къ 4, а для другого рода граней (перпендикулярныхъ къ діагоналямъ граней куба) скорость роста еще въ два раза больше, чемъ для граней куба. Въ двойной желѣзаноаммоніевой сѣрнокислой соли (орторомбической) скорости роста перпендикулярно къ шести родамъ граней мѣняются пропорціонально числамъ отъ 1 до 2,77¹⁾.

Скорости растворенія различныхъ граней, наблюдаемая при погруженіи кристалла въ чистый или ненасыщенный растворитель, не находятся ни въ какомъ отношеніи со скоростями роста; эти явленія, повидимому, несравнимы другъ съ другомъ: во время роста кристалла грани сохраняютъ ровную и гладкую поверхность, тогда какъ при раствореніи грани теряютъ свою гладкость и усѣиваются маленькими впадинами²⁾.

46. — **Регенерація кристалловъ.** — Когда кристаллъ растетъ правильнымъ образомъ въ растворѣ, составъ котораго поддерживается постояннымъ, онъ увеличивается, оставаясь подобнымъ самому себѣ, и единственными гранями, ростъ которыхъ можно тогда изучать, являются тѣ, которыми онъ обладаетъ при этихъ условіяхъ. Возможно, однако, изучать скорость роста другихъ граней. Можно, напримеръ, взять за ядро образованія кристаллъ того же вещества, полученный въ растворѣ слегка отличнаго состава и обладающий другими плоскостями сравнительно съ кристалломъ, который образовался весь въ первомъ растворѣ. Скорость роста перпендикулярно къ этимъ гранямъ болѣе велика, чемъ перпендикулярно къ обыкновеннымъ гранямъ, такъ что именно эти послѣднія растутъ вширь, какъ мы уже объяснили выше, и въ результатъ заставляютъ исчезнуть необычныя грани.

Можно еще искусственно видоизмѣнить форму нормальнаго кристалла и изучить его регенерацію. Вообще, если удалить часть нормальнаго кристалла и погрузить его въ питательную ванну, то на раненой части происходитъ быстрое отложение. Образованная искусственнымъ путемъ поверхность, которая была шероховата, сперва быстро

¹⁾ См. Н. Baumhauer, „Die neuere Entwicklung der Kristallographie“ стр. 152; Braunschwieg, F. Vieweg u. Sohn, 1905.

²⁾ См. I. Schurr, Thèse de la Faculté de Clermont, 1904.

покрывается множеством граней различных ориентировок; затѣмъ послѣдовательно вытѣсняются тѣ грани, которыя не составляютъ части нормальной формы кристалла, а нормальныя грани расширяются; черезъ нѣкоторое время заживленіе завершается, а въ кристаллѣ остаются лишь обычныя грани. Различныя фазы явленія вполне согласуются съ теоріей Кюри: шероховатая поверхность срѣза имѣла благодаря своимъ неправильностямъ сравнительно большую площадь; сперва она замѣняется меньшей поверхностью, составленной изъ маленькихъ граней съ меньшей энергіей поверхности, и, наконецъ, изъ числа этихъ граней остаются лишь тѣ, которыя имѣютъ наименьшую энергію поверхности.

Эти опыты легко произвести, напримѣръ, съ хромовыми квасцами, которые выкристаллизовываются изъ чистаго воднаго раствора въ прекрасныхъ октаэдрахъ. Если напильникомъ вырѣзать изъ этихъ кристалловъ маленький шаръ и опустить его въ ванну, то шарикъ черезъ нѣсколько часовъ покрывается множествомъ плоскихъ граней, между которыми находятся грани октаэдра; затѣмъ послѣднія расширяются, и черезъ нѣсколько дней кристаллъ снова получаетъ форму правильнаго октаэдра. Можно также срѣзать напильникомъ вершины октаэдра квасцовъ такъ, чтобы сообщить ему одну или нѣсколько граней куба. Эти искусственныя грани будутъ шероховаты и лишены блеска; но черезъ короткое время питательная ванна превращаетъ ихъ въ натуральную блестящія грани; затѣмъ процессъ нарастанія ихъ въ толщину совершается быстро, и черезъ нѣсколько дней онѣ исчезаютъ. Нужно отмѣтить слѣдующее обстоятельство: такъ какъ въ опытахъ этого рода ростъ совершается быстрее на измѣненныхъ частяхъ, чѣмъ на нормальныхъ граняхъ, то благодаря самой своей быстротѣ онъ иногда отличается также меньшей правильностью; временныя грани покрываются трещинами, но послѣднія сами собой заполняются, и эти маленькія неправильности не затѣмняютъ хода явленія.

47. Кристаллическія системы. — Кристаллографы воспользовались внѣшней формой кристалловъ для опредѣленія характера ихъ симметріи и для классификаціи ихъ въ нѣсколько системъ. Я не буду приводить здѣсь всего того, что изложено въ курсахъ кристаллографіи¹⁾. Я напомню лишь въ весьма краткихъ чертахъ опредѣленіе

¹⁾ См. также томъ VI „Cours de Physique“ Н. Bouasse (Vеніе о симметріяхъ), 1910.

главныхъ элементовъ симметріи и отношеніе ихъ къ различнымъ кристаллическимъ системамъ.

Плоскость симметріи тѣла есть плоскость, обладающая тѣмъ свойствомъ, что тѣло можетъ быть совмѣщено со своимъ зеркальнымъ изображеніемъ, если разсматривать эту плоскость, какъ зеркало. Осью симметріи называется прямая, обладающая тѣмъ свойствомъ, что если повернуть тѣло вокругъ этой прямой на уголъ, равный данной дробной части окружности, то оно совмѣстится съ самимъ собой. Если этотъ уголъ соответствуетъ половинѣ окружности, то ось симметріи называется двойной; если онъ составляетъ треть окружности, то ось называется тройной и т. д.

Теперь приведемъ названія, характерныя элементы симметріи и наиболее простыя формы 7 кристаллическихъ системъ; мы начнемъ съ наименѣе симметричныхъ.

Триклиническая или анортическая система: нѣтъ ни одной плоскости и ни одной оси симметріи; наклонный параллелепипедъ.

Моноклиническая или клиноромбическая система: одна плоскость симметріи; наклонная призма съ ромбическимъ основаніемъ.



Фиг. 7.

Орторомбическая система: двѣ взаимноперпендикулярныя плоскости симметріи; прямая призма съ ромбическимъ основаніемъ.

Квадратная система: четверная ось симметріи; прямая призма съ квадратнымъ основаніемъ (фиг. 7)¹⁾.

Ромбоэдрическая система: тройная ось симметріи; ромбоэдр²⁾ (фиг. 8).

Гексагональная система: шестерная ось симметріи; прямая призма съ правильнымъ шестиугольнымъ въ основаніи.

Кубическая система: три четверныя взаимноперпендикулярныя оси симметріи; кубъ.

Во всякой системѣ всѣ формы могутъ быть выведены изъ ука-

¹⁾ Другія призмы здѣсь не начерчены, такъ какъ ихъ трудно изобразить въ перспективѣ и легко ихъ себѣ представить.

²⁾ Легко представить себѣ ромбоэдръ, если вообразить, что кубъ распустить или сжать по одной изъ діагоналей его, которая становится, такимъ образомъ, тройной осью симметріи ромбоэдра.

занной простой формы путем измѣненія реберъ или угловъ съ помощью граней. Напримеръ, замѣнивъ вершины куба гранями, одинаково наклоненными къ ребрамъ, мы получимъ кубо-октаэдръ (фиг. 6), который представляетъ собой форму кубической системы; твердое геометрическое тѣло, которое образуется изъ однихъ лишь этихъ граней при продолженіи ихъ до взаимнаго пересѣченія, есть правильный октаэдръ (фиг. 4), т. е. другая форма кубической системы.

48. — Свойства кристалловъ, зависящія отъ направленія. —

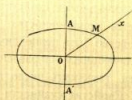
Классификація кристалловъ производится на основаніи ихъ внѣшней формы. Но и самое вещество, изъ котораго они образовались, имѣетъ особенныя свойства. Если вырѣзать изъ кристалла шаръ возможно болѣе правильной формы, то а priori онъ ничѣмъ не будетъ отличаться отъ шара, вырѣзаннаго изъ другого некристаллическаго тѣла; но въ действительности онъ отличается отъ него рядомъ свойствъ, зависящихъ отъ направленія.

Свойствами вещества, зависящими отъ направленія, или векторіальными свойствами, называются такія, которыя имѣютъ определенное значеніе для даннаго направленія. Плотность не есть векторіальное свойство: она определяется путемъ взвѣшивания нѣкотораго объема вещества. Линейное расширеніе отъ нагреванія, наоборотъ, — векторіальное свойство: оно измѣряется, напримеръ, путемъ наблюденія удлинненія стержня, который подвергается нагреванію; въ этомъ случаѣ расширеніе определяется для направленія этого стержня. Можно также измѣрить его, наблюдая удлинненіе нѣкотораго прямолинейнаго направленія тѣла; въ такомъ случаѣ расширеніе будетъ определено для даннаго направленія.

Предположимъ, что изъ куска хорошо выдѣланнаго стекла вырѣзано нѣсколько стержней въ различныхъ направленіяхъ относительно этого куска, и мы измѣряемъ ихъ линейное расширеніе; мы будемъ получать каждый разъ одно и то же число, конечно, въ предѣлахъ приближенія измѣреній. Если вмѣсто куска стекла взять кристаллъ и повторить этотъ опытъ, то полученные числа будутъ вообще неодинаковы, но различія между ними будутъ отличаться нѣкоторой правильностью: расширеніе оказывается одинаковымъ для ряда параллельныхъ стержней, и оно правильно мѣняется въ зависимости отъ направленія, при чемъ измѣненіе отличается извѣстной симметричностью. Возьмемъ, напримеръ, кристаллъ кварца, форма

котораго относится къ ромбоэдрической системѣ. Коэффициентъ линейнаго расширенія (т. е. удлинненіе, приходящееся на 1 см. при повшеніи температуры на одинъ градусъ) равенъ 0,0000078 въ направленіи, параллельномъ оси. Въ другомъ направленіи расширеніе болѣе велико. Оно имѣетъ максимальную величину 0,0000142 въ направленіи, перпендикулярномъ къ оси. Расширеніе имѣетъ также одну и ту же величину для всѣхъ направленій, образующихъ съ осью уголъ одинаковой величины, т. е. для всѣхъ направленій, которыя заключаются въ конусъ вращенія ¹⁾ вокругъ оси; величина эта занимаетъ промежуточное положеніе между двумя предыдущими, возрастая правильнымъ образомъ по мѣрѣ возрастанія угла съ осью.

Эти измѣненія удобно представить слѣдующимъ способомъ. Изъ одной и той же точки проводимъ по всѣмъ направленіямъ прямолинейные отрѣзки, при чемъ длина каждаго пропорціанна величинѣ коэффициента расширенія въ параллельномъ направленіи кристалла; концы этихъ векторовъ опредѣляютъ собой нѣкоторую поверхность вокругъ направленія AA' , параллельнаго оси (фиг. 9); коэффициентъ расширенія въ направленіи Ox представитъ векторомъ OM . Въ случаѣ стекла получился просто шаровая поверхность. Замѣтимъ, что форма такой поверхности для кварца находится въ соотношеніи съ родомъ симметріи геометрической формы кристалла. Подобно послѣдней, она имѣетъ ось, но она болѣе



Фиг. 9.

симметрична. Ось ez , которая представляетъ собою ось вращенія, можно назвать осью симметріи порядка безконечности; вращеніе поверхности вокругъ этой оси на любой уголъ приводитъ поверхность къ точному совпаденію съ ея первоначальнымъ положеніемъ.

Мимоходомъ замѣтимъ еще, что такимъ образомъ можно было бы обнаружить различныя признаки термическохъ расширеній стекла и кварца: шаръ изъ стекла расширится одинаково по всѣмъ направленіямъ, и при всякой температурѣ остается шаромъ; шаръ же изъ

¹⁾ Поверхностью вращенія вокругъ нѣкоторой оси называется такая поверхность, которая можетъ быть образована вращеніемъ плоской фигуры вокругъ этой оси; напримеръ, конусъ вращенія образуется вращеніемъ вокругъ оси прямой линіи, наклоненной къ этой оси.

кварца, имѣющей при нѣкоторой температурѣ совершенно правильную форму, не сохранять шаровой формы при его нагреваніи или охлажденіи; въ этихъ двухъ случаяхъ онъ деформируется, оставаясь поверхностью вращения, но въ первомъ случаѣ онъ расширяется вдоль экватора, тогда какъ во второмъ случаѣ онъ сжимается по экватору. Эти деформации, впрочемъ, очень малы; онѣ были бы незамѣтны для глазъ, и для обнаруженія ихъ потребовались бы точныя измѣренія.

49. — Соображенія, аналогичныя предыдущимъ, примѣняются ко всякому векторіальному свойству, напримеръ, къ теплопроводности, электропроводности, упругости, скорости свѣта, намагничиванію и др. Вполнѣ определенное и правильное измѣненіе этихъ свойствъ въ зависимости отъ направленія характеризуетъ кристаллическое вещество.

Внѣшняя форма кристалла можетъ быть разсматриваема, какъ одно изъ проявленій измѣненія свойствъ съ направленіемъ, находящееся, если угодно, въ соотношеніи со скоростью роста по данному направленію. Но это проявленіе отличается особымъ характеромъ: соответствующее измѣненіе разрывно, тогда какъ вообще измѣненіе векторіальныхъ свойствъ, о которыхъ я только-что упомянулъ, отличается непрерывностью; напримеръ, нѣкоторое направленіе имѣетъ свойство быть перпендикулярнымъ къ грани кристалла, но очень мало отличающіяся направленія уже не имѣютъ вовсе аналогичнаго свойства, такъ какъ число граней ограничено.

Свойства спайности отличаются разрывнымъ распредѣленіемъ такого же рода; они состоятъ въ томъ, что кристаллы болѣе или менѣе легко могутъ быть расколоты по плоскостямъ, имѣющимъ вполнѣ определеннаго направленія по отношенію къ кристаллу и называемымъ плоскостями спайности. Иногда раскалываніе отличается такой легкостью, что тѣло можетъ быть расщеплено на очень тонкія пластинки: таковы гипсъ и слюда; чаще же раскалываніе требуетъ приложенія извѣстной силы. Здѣсь измѣненіе также разрывное, такъ какъ число плоскостей спайности ограничено, а другія направленія совершенно лишены подобнаго свойства. Вслѣдствіи мы увидимъ, каковымъ образомъ кристаллографы объясняютъ въ своихъ теоріяхъ строенія кристалловъ эти свойства съ разрывнымъ измѣненіемъ.

50. — **Определеніе симметріи кристаллическаго вещества.** — Итакъ, кристаллическое вещество отличается и характеризуется измѣ-

неніемъ своихъ векторіальныхъ свойствъ въ зависимости отъ направленія. Такое вещество, различныя направленія котораго не отличаются другъ отъ друга ни въ одномъ свойствѣ, называется изотропнымъ; газы, жидкости и стекло суть изотропныя вещества. Кристаллы же суть анизотропныя вещества, анизотропія которыхъ представляетъ нѣкоторую симметричность: въ измѣненіи каждаго ихъ векторіальнаго свойства въ зависимости отъ направленія проявляются известная правильность, которая характеризуется определенными элементами симметріи. Симметріи, соответствующія различнымъ свойствамъ кристалла, бывають выражены въ болѣе или менѣе ясной степени; онѣ согласованы между собою, и совокупностью ихъ определяется та симметрія, которая должна быть приписана кристаллу.

Замѣтимъ, что характерной стороной кристаллическаго вещества является его диссиметрія, такъ какъ полной симметріи соответствуетъ изотропность. То или другое свойство этого вещества можетъ обладать болѣе симметричнымъ распредѣленіемъ, чѣмъ самое вещество, потому что нѣкоторые элементы диссиметріи могутъ не оказывать дѣйствія на это свойство или же имѣть столь слабое дѣйствіе, что оно ускользаетъ отъ современныхъ средствъ наблюденія. Именно это и имѣетъ мѣсто во множествѣ изъ упомянутыхъ выше векторіальныхъ свойствъ; возможно, впрочемъ, что при лучшемъ знакомствѣ съ ними они окажутся болѣе диссиметричными, чѣмъ предполагается теперь.

Для многихъ кристалловъ внѣшняя форма является или являлась въ теченіе долгаго времени наиболее диссиметричнымъ свойствомъ; она играла поэтому рѣшающую роль при установленіи симметріи, приписываемой кристаллу. Однако, при обзорѣ главныхъ векторіальныхъ свойствъ мы увидимъ, что новѣйшія изысканія отводятъ нѣкоторымъ изъ нихъ все большую и большую роль на ряду съ внѣшней формой, и что въ нѣкоторыхъ случаяхъ упругія и магнитныя свойства, напримеръ, обнаружили диссиметрію такого рода, какой нельзя было предвидѣть на основаніи внѣшней формы.

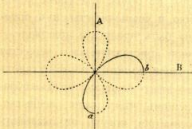
51. — **Термическое расширеніе.** — Чтобы изложить измѣненія векторіальныхъ свойствъ кристалловъ, удобно раздѣлить послѣдніе на три группы: 1) кристаллы кубической системы; они отличаются наибольшей симметричностью; 2) кристаллы, обладающіе такъ называемой „главной осью“; сюда относятся кристаллы квадратной, гексагональ-

ной и ромбоэдрической системы, имеющие соответственно ось четверной, шестерной или тройной симметрии; 3) кристаллы трех остальных систем (орторомбической, триклинической и анортической (моноклинической), не имеющие ни одной оси симметрии.

Во всех кристаллах кубической системы расширение одинаково по всем направлениям (конечно, в пределах точности измерений; эта оговорка относится и ко всему последующему).

В кристаллах с главной осью поверхность, изображающая изменения коэффициента расширения (см. выше), есть поверхность вращения вокруг этой оси, но она не всегда имеет форму, которую мы указали выше для кварца. Часто бывает, что расширение имеет не один и тот же смысл для направлений оси и для перпендикулярного к ней направления, и для промежуточного направления сводится к нулю. В этом случае сечение этой поверхности плоскостью, проходящей через ось, представляет собой фигуру, аналогичную той, которая изображена на рис. 10. Последняя очень мало отличается от той, которая соответствует изумруду (силикат алюминия и берилла, гексагональной системы), сокращающемуся при нагревании по главной оси и расширяющемуся по перпендикулярным к ней направлениям. Для направлений, заключающихся между направлением OA оси и перпендикулярным к ней направлением OB коэффициент расширения меняется, как показывает радиус-вектор, от отрицательного значения, представленного отрезком Oa ($-0,00000106$) до положительного значения, представленного отрезком Ob ($+0,00000137$). Кальцит, или исландский шпатель, (углекислый кальций, ромбоэдрической системы) обнаруживает противоположное изменение: его коэффициент расширения имеет положительную величину по оси ($+0,0000262$) и отрицательную в перпендикулярном к оси направлении ($-0,0000054$).

В кристаллах третьей группы поверхность, представляющая изменения коэффициента расширения, уже не есть поверхность вращения; она имеет более или менее сложную форму, смотря по тому, имеют ли все коэффициенты расширения положительную вели-



Фиг. 10.

чину (например, гидрат сернокислого кальция — гипс, моноклинической системы) или же частью положительную, частью отрицательную (например, силикат калия и алюминия — полевой шпат, моноклинической системы).

52. — Общая теория эллипсоида. — Здесь уместно будет сделать замечание общего характера о том, каким образом теоретически представить изменение векторальных свойств кристалла. При установлении относящихся к этому вопросу теорий исходили из предположений, что вещество непрерывно, так как трудно было вывести теорию из гипотез о строении кристаллов. Кроме того, для большей простоты вычислений были приняты некоторые упрощающие гипотезы. Возьмем, например, случай термического расширения. Рассмотрим точки, расположенные при данной температуре на одной и той же сфере. После некоторого изменения температуры одна из этих точек M переносится в точку M' . Аналитически координаты точки M' суть функции координат точки M ; если мы допустим, что эти функции линейны, то из того обстоятельства, что точки M лежат на сфере, вытекает, что точки M' находятся на эллипсоиде. При изучении векторального свойства кристалла приходится рассматривать два ряда векторов, из которых один зависит от другого, как вектор OM' от OM в предыдущем случае (обозначая через O центр шара), и с помощью той же самой гипотезы мы будем получать каждый раз эллипсоид, из которого можно затеять вывести все, что касается изменения изучаемого свойства.

Ясно, что подобная гипотеза может быть оправдана лишь согласием вытекающих из нее следствий с опытом. Термическое расширение и есть именно одно из свойств, для которых это согласие вполне удовлетворительно. В подобном случае достаточно знать указываемой теорией эллипсоид, чтобы вывести из него путем вычисления величину, соответствующую изучаемому свойству в любом направлении. Эллипсоид вполне определен, когда известны три оси его, или, в случае эллипсоида вращения, когда известны его ось и диаметр экватора. Таким образом, в этих случаях достаточно двух или трех измерений, чтобы знать полностью изменения изучаемого векторального свойства.

В случае кристалла кубической системы эллипсоиды, получаю-

ишея по этой теории, переходить в сферы, а в случае кристалла с главной осью — в эллипсоид вращения вокруг оси. Для кристаллов остальных систем получаются эллипсоиды с тремя неравными осями.

Таким образом, при нагревании шара, выточенного из кристалла, он превращается в концентрический шар, если кристалл кубической системы; в эллипсоид вращения, — если кристалл обладает главной осью, и в эллипсоид с неравными осями — во всех других случаях. Легко показать, что коэффициент расширения в каком-нибудь данном направлении выражается единицей, деленной на квадрат радиуса-вектора поверхности второго порядка, которая представляет собой эллипсоид, если расширение имеет положительное значение для всех направлений, и гиперболоид, если расширение имеет в одних направлениях положительное значение, а в других — отрицательное. Зная главные коэффициенты расширения, т. е. коэффициенты, соответствующие направлениям осей этой поверхности второго порядка, можно вычислить коэффициент расширения в каком угодно направлении. Для кристалла кубической системы достаточно, следовательно, произвести одно измерение, как и для изотропного вещества. Для кристалла с главной осью необходимы два измерения; выше я привел уже два главных коэффициента расширения кварца и шпата. Для всякого другого кристалла необходимы три измерения; например, главные

коэффициенты расширения гипса следующие:
$$\begin{cases} +0,00004163 \\ +0,00000157 \\ +0,00002933 \end{cases}$$
, а для

полевого шпата соответствующая числа:
$$\begin{cases} -0,00000203 \\ +0,00001905 \\ -0,00000151 \end{cases}$$
.

53. — Теплопроводность. — Опыты над теплопроводностью, хотя и менее точные, чем опыты относительно термического расширения, тоже дали результаты, удовлетворительно согласующиеся с результатами, к которым приводит теория эллипсоида. Она и здесь также служила полезным руководством и позволяет дать полную картину явлений на основании результатов небольшого числа измерений. Если нагревать кристалл в одной точке (предполагая размеры кристалла настолько большими, чтобы форма по-

верхности его не затеняла явления), то изотермические поверхности представляют собой эллипсоиды, при чем в кристаллах с главной осью они суть эллипсоиды вращения, а в кристаллах кубической системы эллипсоид переходит в шар. В частности, если нагревать точку пластинки достаточно больших размеров, вырезанной из кристалла (большая часть опытов производилась именно таким способом), то изотермические линии суть эллипсы, которые в некоторых случаях переходят в окружности, например, во всякой пластинке, вырезанной из кристалла кубической системы, или в пластинках, вырезанных из кристаллов с главной осью перпендикулярно к последней.

Приведем для некоторых кристаллов с главной осью числа, выражающие отношение между теплопроводностями по главной оси и перпендикулярно к ней: сурьма (ромбоэдрической системы) 0,63; железный блеск (окис железа Fe_2O_3 , ромбоэдрической системы) 0,91; изумруд 1,1; кварц 1,31. Приведем еще для нескольких кристаллов без главной оси отношения трех главных теплопроводностей: гипс 1 — 0,8 — 0,65; слюда (гидрат алюминиевого силиката калия и натрия, моноклинной системы) 1 — 2,42 — 2,5.

54. — Электропроводность. — Относительно хорошо проводящих кристаллов, т. е. металлических кристаллов или аналогичных им, имеется мало сведений, потому что для измерений необходимо располагать довольно крупными кристаллами, а такие встречаются редко. Удалось сделать несколько измерений с висмутом; кристаллы его ромбоэдрической системы; агломераты их, окрашенные в радужные цвета благодаря тонкому слою окисла, можно часто видеть у продавцов химических продуктов; эти кристаллические образования получены путем медленного отверждения. Ромбоэдры висмута мало отличаются от куба: угол между грани составляет $87^{\circ}40'$ вместо 90° ; отношение электропроводностей в направлении, перпендикулярном к оси и параллельном ей, равно около 1,7.

Железный блеск имеет в направлении оси электропроводность $1,24 \cdot 10^{-9}$ (в единицах С. Г. С.) и $2,41 \cdot 10^{-9}$ в перпендикулярном направлении (грут $1,063 \cdot 10^{-9}$).

Относительно плохо проводящих кристаллов сведения наши столь же скудные, потому что проводимость их, как и вообще

всѣхъ почти плохо проводящихъ тѣлъ, по своей природѣ трудно поддается опредѣленію. Различныя образцы одного и того же кристалла даютъ неодинаковыя числа. Кроме того, если долго нагревать кристаллъ такого рода въ хорошо высушенномъ сосудѣ, то онъ становится послѣ этого болѣе дурнымъ проводникомъ, чѣмъ до нагреванія; это наводитъ на мысль, что вода или включенія другихъ веществъ въ кристаллахъ могутъ играть извѣстную роль въ его проводимости. Какъ бы тамъ ни было, опыты доказываютъ измѣненіе проводимости въ зависимости отъ направленія, при чемъ это измѣненіе можетъ принять здѣсь огромныя размѣры. Напримеръ, кварцъ проводитъ въ направленіи, перпендикулярномъ къ оси, приблизительно въ 2500 хуже, чѣмъ въ направленіи параллельно оси, въ которомъ проводимость равна около 10^{-23} . Исландскій шпатъ почти въ 10 разъ хуже проводитъ перпендикулярно къ оси, чѣмъ параллельно ей; въ этомъ послѣднемъ направленіи проводимость его имѣетъ величину того же порядка, что и кварцъ.

Результаты, полученные относительно электропроводности, слишкомъ малочисленны, чтобы можно было утверждать что-нибудь объ измѣненности ея въ зависимости отъ направленія.

55. — Свойства упругости. — Если подвергать твердое тѣло деформирующимъ дѣйствіямъ, напримеръ, растягиванію, сгибанію, крученію и т. д., и деформация слаба, то по прекращеніи дѣйствія, вызывавшаго ее, она исчезаетъ. Если же деформация велика, то она не исчезаетъ полностью; получается такъ называемая длительная деформация. Различныя роды деформаций находятся въ нѣкоторой взаимной зависимости; ограничиваясь недлительными, обратимыми деформациями, удалось построить такъ называемую теорію упругости, которая примѣняется къ различнымъ деформациямъ и устанавливаетъ соотношенія между ними. Съ помощью указанныхъ выше гипотезъ сдѣлана была попытка распространить эту теорію на кристаллы. Она приводитъ къ результатамъ, аналогичнымъ тѣмъ, которые мы изложили относительно термическаго расширенія; кристаллы кубической системы по этой теоріи оказываются подобными изотропнымъ веществамъ, а для другихъ кристалловъ измѣненіе свойствъ упругости съ направленіемъ изображается посредствомъ эллипсоида, который можетъ быть эллипсоидомъ вращенія или обыкновеннымъ.

Когда же были произведены¹⁾ точныя опыты, то они оказались въ полномъ противорѣчій съ результатами этой теоріи; допущенныя гипотезы, которая для нѣкоторыхъ свойствъ достаточно близки къ дѣйствительности, оказываются неправильными по отношенію къ свойствамъ упругости, и такимъ образомъ приходится отказаться отъ этой теоріи. Фойхтъ (Voigt) пытался установить другую теорію, но послѣдняя слишкомъ сложна, чтобы я могъ здѣсь дать представленіе о ней.

Впрочемъ, съ точки зрѣнія симметріи результаты опытовъ относительно свойствъ упругости кристалловъ вполне согласуются съ данными относительно другихъ векторіальныхъ свойствъ, и лишь диссиметрія свойствъ упругости болѣе выражена, чѣмъ для большинства свойствъ. Эта диссиметрія въ общемъ того же порядка почти въ 10 разъ хуже проводитъ перпендикулярно къ оси, чѣмъ параллельно ей; въ этомъ послѣднемъ направленіи проводимость его имѣетъ величину того же порядка, что и кварцъ.

56. — На нѣсколькихъ слѣдующихъ примѣрахъ я укажу лишь значенія коэффициента упругости, соответствующія удлинению стержня при растягиваніи; этотъ коэффициентъ, который называется также модулемъ Юнга, ясно характеризуетъ векторіальное свойство; по своей численной величинѣ онъ равенъ растягивающей силѣ, которую необходимо приложить къ каждой единицѣ поверхности, чтобы получить удлинение стержня, равное его первоначальной длинѣ²⁾.

Каменная соль кристаллизуется въ кубической системѣ. Коэффициентъ упругости (который по теоріи эллипсоида долженъ быть въ имѣть постоянную величину) измѣняется въ зависимости отъ направленія; напримеръ, по направленію кубической оси (прямой, соединяющей центры двухъ граней куба) онъ имѣетъ величину 4190 ки-

¹⁾ См. Voigt, *Rapports au Congrès de Physique de 1900*, т. I, стр. 277; Paris, Gauthier Villars, 1900.

²⁾ Въ дѣйствительности подобное удлинение неосуществимо, и коэффициентъ определяется формулой $l \frac{\Delta l}{E \frac{l}{S}}$, гдѣ E есть модуль Юнга, Δl небольшое обратное удлинение, испытываемое стержнемъ, имѣющимъ длину l и поперечное сѣченіе S , подъ дѣйствіемъ растягивающей силы P .

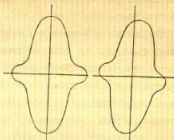
лограммовъ на квадратный миллиметр, по тройной оси (т. е. по діагонали куба) 3030, а по двойной оси (прямой, соединяющей середины двухъ противоположныхъ реберъ) 3490. Такимъ образомъ, для этого кубическаго кристалла направленія явственно различаются по свойствамъ упругости, измененіе которыхъ, впрочемъ, воплѣт допускаетъ симметрію, совмѣстиму съ симметріей куба. Всѣ другіе изученные кристаллы кубической системы, квасцы, хлорноватонатріевая соль, плавиковый шпатъ (фтористый кальцій), пиритъ (двѣхристное желѣзо) и сильвинъ (хлористый калий) представляютъ аналогичныя явленія съ значительными измененіями; напримѣръ, для сильвина измененіе доходитъ до удвоенія.

Равнымъ образомъ для кристалловъ съ главной осью измененіе свойствъ упругости отличается большей диссиметріей, чѣмъ слѣдовало бы по теоріи залписонда. Эта диссиметрія всегда находится въ полномъ согласіи съ той, которая соответствуетъ геометрическимъ формамъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ она больше послѣдней. Любопытный примѣръ даетъ намъ сравненіе кальцита, или исландскаго шпата, съ доломитомъ. Оба эти вещества углекислыя соли: первое есть углекислый кальцій, а второе — углекислый кальцій и магній; по совокупности своихъ физическихъ и химическихъ свойствъ оба эти минерала воплѣт подобны другъ другу и относятся къ ряду изоморфныхъ ромбоэдрическихъ углекислыхъ солей. Эти тѣла образуютъ сходные кристаллы, въ которыхъ ничто не указываетъ на различіе симметріи; однако, опыты двоякаго рода показываютъ, что кристаллы доломита болѣе диссиметричны, чѣмъ кристаллы кальцита.

Объ этомъ свидѣтельствуетъ, во-первыхъ, форма фигуръ травленія; такъ называются маленькія углубленія, которая образуются на грани кристалла при осторожной обработкѣ надлежащимъ реактивомъ, въ данномъ случаѣ — хлористоводородной кислотой; они наблюдаются подъ микроскопомъ или дулою. Фигуры, полученные на кальцитѣ, симметричны по отношенію къ малой діагонали ромбоэдрической грани, тогда какъ фигуры травленія на доломитѣ не обнаруживаютъ этого (Чермакъ). Кромѣ указанія такого рода, фигуры травленія ничего больше не даютъ: онѣ служатъ лишь для того, чтобы установить съ точностью диссиметрію кристалла, но не для того, чтобы дать представленіе о всей совокупности его симметріи ¹⁾.

¹⁾ Аналогичную роль играли фигуры давленія, или ударныя; чтобы получить ихъ, на грань кристалла надавливаютъ тонкой иглою или ударяютъ ею.

Измѣренія свойствъ упругости приводятъ къ такому же самому результату ¹⁾. Фигура 11 представляетъ измѣненіе коэффициента упругости въ различныхъ направленіяхъ по грани ромбоэдра. Кривая справа, соответствующая кальциту, воплѣт симметрична относительно діагоналей; кривая слѣва, соответствующая доломиту, лишена этой симметричности.



Фиг. 11.

57. — Аналогичные результаты получили Осмондъ (Osmond) и Фремонъ (Frémont), изслѣдая предѣлъ упругости (т. е. предѣлъ обратимыхъ деформаций) при сплавленіи стержней, вырѣзанныхъ изъ желѣзныхъ кристалловъ кубической системы ²⁾. Эти кристаллы представляютъ собою наиболѣе крутые изъ полученныхъ когда-либо кристалловъ желѣза; они образовались въ стальномъ рельсѣ, служившемъ 15 лѣтъ въ качествѣ арматуры печи; нѣкоторые изъ нихъ имѣли объемъ въ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ. Оказалось, что предѣлъ упругости такъ же, какъ и твердость, измѣняется въ зависимости отъ направленія.

58. — **Магнитныя свойства.** — Магнитныя свойства даютъ весьма замѣчательные примѣры того случая, когда изученіе физическаго свойства позволяетъ установить съ точностью диссиметрію кристалла. Чтобы изложить эти случаи, необходимо сказать нѣсколько словъ о магнитныхъ свойствахъ вообще.

Всѣмъ извѣстно, что такое магнитъ, который имѣетъ, напримѣръ, свойство притягивать желѣзныя опилки. катушка, черезъ обмотку которой проходитъ электрическій токъ, обладаетъ подобными же магнитными свойствами и представляетъ собой особаго рода магнитъ. Этотъ магнитъ особенно увеличивается въ силѣ, если, не измѣняя электрическаго тока, помѣстить внутри катушки желѣзный стержень (электромагнитъ). Напримѣръ, если мы имѣемъ катушку удлиненной формы и съ однимъ лишь слоемъ обмотки, при

¹⁾ Voigt, *Annalen der Physik*, т. 40, стр. 642; 1890.

²⁾ Osmond и Frémont, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 7 авг. 1895.

чемъ желѣзный стержень можетъ занимать почти все пространство внутри обмотки, то введеніе этого стержня можетъ усилить магнитныя свойства катушки въ нѣсколько сотъ и даже въ нѣсколько тысячъ разъ.

Въ этомъ отношеніи съ желѣзомъ сходны небольшое число другихъ тѣлъ, т. е. они весьма усиливаютъ магнитныя свойства катушки въ описанномъ опытѣ. Къ этимъ веществамъ относятся три металла, которые стоятъ близко другъ къ другу по своимъ химическимъ свойствамъ: желѣзо, никкель и кобальтъ; производныя или сплавы этихъ металловъ, каковы промышленные сорта желѣза и стали, состоящіе изъ желѣза, небольшого количества углерода и изъ другихъ веществъ въ еще меньшемъ количествѣ (кремній, марганецъ и др.), желѣзно-никкелевые сплавы (никкелевая сталь); магнититъ или магнитная окись желѣза, пиритъ или сѣрное желѣзо; наконецъ, сюда относятся еще сплавы изъ марганца, мѣди и алюминія, магнитныя свойства которыхъ были открыты недавно Гейслеромъ (Heusler)¹⁾. Этимъ веществамъ даютъ названіе желѣзомагнитныхъ, чтобы указать, что они въ болѣе или менѣе сильной степени обнаруживаютъ свойства, аналогичныя съ желѣзомъ.

Если ввести въ катушку другія тѣла, то обусловливаемое ими измѣненіе магнитныхъ свойствъ чрезвычайно мало: оно выражается самое большое въ десятитысячныхъ доляхъ, и можетъ быть измѣрено лишь съ помощью очень тонкихъ методовъ. Одни вещества слегка усиливаютъ магнитныя свойства и называются парамагнитными; другія же немного ослабляютъ эти свойства и называются діамангнитными.

Эти факты и аналогичные имъ объясняются слѣдующимъ образомъ: катушка, по обмоткѣ которой проходитъ токъ, возбуждаетъ во внутреннемъ пространствѣ магнитное поле въ направленіи катушки и въ опредѣленную сторону. Вещества, помѣщенные въ катушку, намагничиваются подъ дѣйствіемъ этого магнитнаго поля. Желѣзомагнитныя вещества намагничиваются очень сильно и въ такомъ же направленіи, какое имѣетъ магнитное поле; парамагнитныя и діамангнитныя тѣла намагничиваются очень слабо; парамагнитныя въ направленіи магнитнаго поля, а діамангнитныя — въ противоположномъ.

Въ дѣйствительности діамангнитизмъ по своей природѣ совер-

шенно отличается отъ парамагнитизма и желѣзомагнитизма (П. Кюри). Это вытекаетъ, напримѣръ, изъ того, что намагничиваніе, соответствующее нѣкоторому магнитному полю, не зависитъ отъ температуры въ случаѣ діамангнитныхъ веществъ (исключая, однако, висмутъ), а для парамагнитныхъ веществъ, напротивъ, убываетъ съ возрастаніемъ температуры (оно обратно пропорціонально абсолютной температурѣ по закону Кюри)¹⁾. Однако, съ точки зрѣнія изображенія магнитныхъ явленій можно отвлечься отъ этого различія и прибавить одни и тѣ же способы вычисленія къ различнымъ измѣненіямъ.

59. — Перейдемъ теперь къ тому пункту, который интересуетъ насъ здѣсь, т. е. къ измѣненію магнитныхъ свойствъ въ зависимости отъ направленія въ кристаллахъ. Для магнитныхъ свойствъ можно такъ же, какъ и для другихъ векторіальныхъ свойствъ, установить на простыхъ гипотезахъ теорію этого измѣненія, и получатся такіе же самые результаты: оказывается, что степень намагничиванія можетъ быть представлена радиусомъ-векторомъ эллипсоида, который въ случаѣ кристалловъ кубической системы переходитъ въ шаръ.

Слѣдствія, вытекающія изъ этой теоріи, хорошо согласуются съ опытомъ для случая парамагнитныхъ и діамангнитныхъ кристалловъ, т. е. для кристалловъ съ весьма слабымъ намагничиваніемъ, и даютъ возможность объяснить ориентировку, которая эти кристаллы принимаютъ между полюсами электромагнита. Но это согласіе происходитъ, безъ сомнѣнія, отъ того, что измѣненія намагничиванія не могли быть подробно изучены съ достаточной точностью, такъ какъ намагничиваніе этихъ кристалловъ очень слабо. Дѣйствительно, въ случаѣ желѣзомагнитныхъ кристалловъ отнюдь не получается этого согласія.

60. — Желѣзомагнитные кристаллы, которыхъ извѣстно небольшое число, П. Вейсъ сдѣлалъ предметомъ своихъ удивительныхъ изслѣдованій, которые интересны не только сами по себѣ, но еще и

¹⁾ Ланжевѣн (P. Langevin) показалъ, что на свойствахъ электроновъ можно основать теорію діамангнитизма, которая разсматриваетъ его, какъ совершенно общее явленіе, а также теорію парамагнитизма, съ которой П. Вейсъ связалъ теорію желѣзомагнитизма. См. P. Weiss, *Revue Générale des Sciences*, 15 февр. 1908.

¹⁾ См. *Revue Electricque*, т. VIII, стр. 285 и 304, 1907.

тъмъ, что Вейсъ вывелъ изъ нихъ нѣкую теорію желѣзомагнетизма. Ученики Вейсса продолжали эти изслѣдованія; послѣдніи относятся главнымъ образомъ къ двумъ единственнымъ желѣзомагнитнымъ кристалламъ, встрѣвающимся въ достаточно крупныхъ экземплярахъ: къ магнитному пириту и къ магнетиту¹⁾.

61. — Магнитный пиритъ есть соединеніе желѣза съ сѣрой приблизительно состава FeS, но съ небольшимъ избыткомъ сѣры; по наружному виду кристаллы гексагональны. Первые опыты показали слѣдующее: въ направленіи гексагональной оси намагничиваніе равно нулю; въ перпендикулярной къ ней плоскости, или въ магнитной плоскости, намагничиваніе измѣняется въ зависимости отъ направленія, но это измѣненіе не согласуется съ гексагональной симметрией. Анализъ этого измѣненія обнаружилъ, что кристаллы магнитного пирита въ дѣйствительности образовались путемъ группировки трехъ кристаллическихъ элементовъ съ орторомбической симметрией, которые имѣютъ ось нулевого намагничиванія, и въ перпендикулярной плоскости, или магнитной плоскости, имѣютъ направленіе максимальнаго намагничиванія и перпендикулярное къ предыдущему направленію минимальнаго намагничиванія; эти элементы связаны между собой такимъ образомъ, что ихъ магнитныя плоскости параллельны и смѣщены по отношенію другъ къ другу на 60°. Гипотеза подобной группировки была сдѣлана уже минералогомъ Штреингомъ (Streng) для объясненія нѣкоторыхъ кристаллографическихъ особенностей, но онъ самъ оставилъ эту гипотезу, такъ какъ вся совокупность свойствъ, включая спайность и фигуры травленія, указываетъ на гексагональную симметрію. Въ данномъ случаѣ строеніе кристалла²⁾ было констатировано на осно-

¹⁾ P. Weiss, «Recherches sur l'aimantation de la magnétite cristallisée», *Thèse de Paris* n° 890, 1896, и *Eclairage électrique*, томъ VII и VIII, 1896. — «Propriétés magnétiques de la Pyrrhotine», *Journal de Physique*, июль 1905, и въ сотрудничествѣ съ Кундемъ, декабрь 1905. — L. Kunz, «Propriétés magnétiques de l'Hématite», *Archives des Sciences physiques et naturelles*, т. XXIII, стр. 137, 1907. — V. Quittner, «Propriétés magnétiques de la magnétite cristallisée», *Thèse de Zurich*, 1908 и *Archives des Sciences physiques et naturelles*, т. XXVI, 1908.

²⁾ Новѣйшія изслѣдованія привели къ допущенію аналогичнаго строенія для множества кристалловъ, кристаллы, которые кажутся кубическими, гексагональными и др., образовались путемъ группированія или сплетенія нѣ-

ваній однихъ лишь магнитныхъ свойствъ. Пропорціи этихъ трехъ кристаллическихъ элементовъ неодинаковы для различныхъ экземпляровъ; магнитныя свойства позволяютъ опредѣлить эти отношенія: напримеръ, для одного экземпляра 100-66, 1-16,9, для второго 100-4,75-3,1 и для другого 100-3-0.

Изложенная свойства относятся лишь къ нѣкоторымъ пирротинамъ (магнитнымъ пиритамъ), которые Вейсъ назвалъ нормальными. Для большаго числа другихъ, такъ называемыхъ аномальныхъ, магнитныя свойства обнаруживаютъ еще болѣе сложное строеніе; напримеръ, намагничиваніе уже не равно нулю по псевдогексагональной оси. Далѣе, измѣненіе магнитныхъ свойствъ нормальныхъ пирротиновъ въ зависимости отъ температуры обратимо, т. е. при одной и той же температурѣ мы находимъ одни и тѣ же свойства, какова бы ни была послѣдовательная совокупность предшествующихъ термическихъ состояній; наоборотъ, магнитныя свойства аномальныхъ пирротиновъ по возвращеніи къ первоначальной температурѣ обнаруживаютъ болѣе или менѣе глубокія измѣненія отъ нагреванія, и самая отношенія трехъ составляющихъ элементовъ кажутся измѣненными либо вслѣдствіе того, что при повышенной температурѣ элементы могутъ подвергнуться превращенію, либо еще отъ того, что магнитное состояніе каждаго изъ элементовъ подвержено измѣненію.

Я прибавлю нѣсколько свѣдѣній о намагничиваніи по отношенію къ составляющему элементу, предполагая, что онъ изолированъ; эти данныя можно вывести путемъ вычисленій изъ измѣреній, произведенныхъ надъ сложными кристаллами. Въ желѣзѣ и другихъ обыкновенныхъ желѣзомагнитныхъ веществахъ намагничиваніе возрастаетъ съ усиленіемъ магнитнаго поля, которое производитъ его, и стремится къ предѣлу, который называется магнитнымъ насыщеніемъ.

Сколькохъ кристаллическихъ элементовъ, при чемъ этой группировкой достигается въ отношеніи опредѣленныхъ признаковъ кубическая симметрія, гексагональная и др. Этимъ кристалламъ даютъ названіе псевдокубическихъ, псевдогексагональных. Чаше всего подобная группировка можно узнать по кристаллографическимъ или оптическимъ признакамъ, но, какъ видно, магнитныя свойства дали возможность сдѣлать особенно точный анализъ такого рода. Эти группировки имѣютъ очень важное значеніе; мы еще вернемся къ нимъ при разсмотрѣніи полиморфизма.

Здесь намагничивание в направлении максимального намагничивания также возрастает вместе с усилением поля, но достигается насыщения при довольно слабом напряжении этого поля, и затем остается строго постоянным. В направлении наименьшего намагничивания возрастает намагничивание медленно, и насыщение достигается лишь при довольно большом напряжении магнитного поля. Степень этого насыщения такова же, как и в перпендикулярном направлении, так что в сильных магнитных полях распределение намагничивания становится почти равномерным в магнитном поле. На основании различных соображений следует думать, что если бы можно было получить гораздо более сильное магнитное поле, чем то, которыми мы располагаем теперь, то по направлению, перпендикулярно к магнитной плоскости, также получилось бы намагничивание, стремящееся к тому же насыщению, так что распределение намагничивания оказалось бы тогда совершенно равномерным. Однако, в тех магнитных полях, которые мы в настоящее время в состоянии получать, намагничивание в этом направлении почти незаметно.

62. — Кристаллический магнетит, или магнитная окись железа Fe_3O_4 , по наружному виду принадлежит к кубической системе; теория, основанная на простых гипотезах, привела бы, следовательно, к заключению, что магнетиту следует приписать магнитные свойства изотропных веществ. В действительности же дело обстоит иначе, и притом явление отличается большой сложностью, так как изменение магнитных свойств неодинаково для различных образцов. Мы сейчас выделим то же самое на случаях аномальных пирротитов, но в пирротиты несколько образцов обнаружали одни и те же сравнительно простые свойства и дали возможность охарактеризовать нормальный тип. Здесь же это не имеет больше места.

Рассмотрим сперва сравнительно простой случай, но не очень часто встречающийся. При малых напряжениях магнитного поля распределение намагничивания равномерно; вещество в этом отношении обнаруживает такие свойства, как если бы оно было изотропно. То же самое происходит и при очень высоких напряжениях магнитного поля. При средних же напряжениях распределение намагничивания неравномерно: поверхность изменений намагни-

чивания с изменением направления имеет сложную форму, симметричную, по крайней мере, приблизительно, с кубической симметрией, т. е. с симметрией, указываемой другими свойствами магнетита. Например, при определенных напряжениях поля эта поверхность похожа на куб с впадинами гранями и округленными ребрами.

Но большая часть образцов обнаруживают другие явления. Правда, в случае сильных полей мы снова видим равномерное распределение, но в средних или даже слабых полях распределение не только не бывает равномерным, но представляет даже более слабую симметрию, чем кубическая система; отличие от кубической симметрии переменное: иногда оно сильно, иногда мало, а иногда совсем исчезает, как в тех образцах, о которых мы говорили вначале.

Естественно попытаться объяснить эти факты группировкой кристаллических элементов; пока еще недостает данных, чтобы произвести этот анализ точным и определенным образом, как в случае пирротина, но можно удовлетворительно объяснить все эти факты, если прибегнуть к элементам, аналогичным тем, из которых состоит пирротит. „Магнетит“, как говорит Киттеръ (цитир. работа, стр. §82), по этому взгляду был бы составлен из равных количеств трех элементов, магнитная плоскость которых взаимно перпендикулярны. Молекулы расположены таким образом, что образуют три системы равно отстоящих взаимно перпендикулярных плоскостей, разделяющих пространство на кубические клетки. Этот идеальный магнетит был бы разбит на четыре системы плоскостей, параллельных граням октаэдра, на множество маленьких октаэдров, каждый из которых содержит, вероятно, множество молекулярных кубов. Если четыре системы плоскостей равны, то кристалл обладает кубической симметрией; он, напротив, уклоняется от нее, если некоторая система более велика, чем другая*.

63. — Я прибавлю лишь несколько слов относительно гематита или железного блеска Fe_2O_3 . Он обладает гораздо более слабой магнитностью, чем пирротит и магнетит, и потому его свойства еще труднее поддаются изучению. Удалось, однако, обнаружить существование магнитной плоскости и показать, что кристаллы его составлены из трех кристаллических элементов, соединен-

нихъ между собой въ перемѣнныхъ отношеніяхъ, т. е. что по своему строенію они аналогичны кристалламъ пирротина.

Дальше я буду имѣть случай указать, какимъ образомъ Вейсъ объяснилъ магнитныя свойства обыкновенныхъ сортовъ желѣза, исходя изъ предположенія аналогичныхъ свойствъ въ кристаллахъ желѣза (малая величина полученныхъ кристалловъ до сихъ поръ не давала возможности произвести точное изслѣдованіе).

64. — Оптическія свойства. — Оптическія свойства кристалловъ имѣютъ особенно важное значеніе; на зависящихъ отъ нихъ весьма разнообразныхъ явленіяхъ основаны знаменитая теорія, между которыми первое мѣсто слѣдуетъ отвести теоріи Френеля. Кроме того, эти явленія легко поддаются быстро микроскопическому наблюденію, и къ нимъ постоянно прибѣгаютъ минералогіи и физики.

Основной фактъ состоитъ въ томъ, что скорость распространенія свѣта, которая въ изотропномъ тѣлѣ одинакова по всѣмъ направленіямъ, въ кристаллѣ зависитъ отъ направленія распространенія. Преломленіе, зависящее, какъ извѣстно, отъ скорости свѣта въ двухъ сопрягающихся средахъ, преобразуетъ поэтому лучъ, падающій на кристаллъ, въ два луча, надѣленныхъ неодинаковыми свойствами. Основной вопросъ въ изученіи двойного лучепреломленія есть распределеніе скоростей свѣта въ зависимости отъ направленія. Графически оно изображается подобно другимъ векторіальнымъ свойствамъ, о которыхъ мы говорили; здѣсь тоже можно примѣнить теорію эллипсоида, и въ этомъ случаѣ результаты, къ которымъ приводитъ теорія, подтверждаются опытомъ. Они состоятъ въ слѣдующемъ.

Кристаллы кубической системы въ данномъ отношеніи подобны изотропнымъ тѣламъ, т. е. скорость свѣта имѣетъ въ каждомъ направленіи одно лишь значеніе, одинаковое по всѣмъ направленіямъ; эти кристаллы не принадлежатъ къ числу двуупреломляющихъ.

Въ кристаллахъ съ главной осью одна изъ скоростей распространенія не зависитъ отъ направленія, и соответствующая ей поверхность измѣненія скорости свѣта съ направленіемъ есть шаровая, другая же скорость представлена радиусомъ-векторомъ эллипсоида, вращающагося вокругъ оси, касающагося предыдущей сферы въ точкахъ, въ которыхъ она пересѣкается осью, и находящагося либо внутри сферы, либо снаружіе ея. Такимъ образомъ, въ направленіи оси двѣ скорости

одинаковы, и оба радиуса совпадаютъ, во всѣхъ же другихъ направленіяхъ существуютъ два радиуса, при чемъ въ направленіи, перпендикулярномъ къ оси, разность между скоростями этихъ двухъ радиусовъ наибольшая. Напримѣръ, въ кварцѣ эллипсоидъ находится внутри сферы, т. е. перемѣнная скорость распространенія меньше, чѣмъ скорость по направленію оси, и наименьшая величина первой составляетъ 0,994 скорости по оси. Въ кальцитѣ перемѣнная скорость распространенія, напротивъ, больше, чѣмъ скорость по оси, и наибольшая величина первой доходитъ до 1,116 второй.

Въ кристаллахъ, не имѣющихъ главной оси, обѣ скорости мѣняются съ направленіемъ и могутъ быть представлены посредствомъ поверхности, образованной двумя пересѣкающимися поверхностями, радиусы-векторы которыхъ выводятся довольно просто изъ радиусовъ эллипсоида съ тремя неравными осями ¹⁾; эти двѣ поверхности пересѣкаются въ двухъ точкахъ, т. е. существуютъ два направленія, которымъ соответствуетъ по одной лишь скорости распространенія. Эти два направленія играютъ въ распределеніи и въ которыхъ оптическихъ явленій роль, аналогичную той, которую имѣетъ главная ось въ кристаллахъ, обладающихъ ею. На этомъ основаніи, когда имѣютъ въ виду лишь оптическія свойства, кристаллы съ главной осью часто называются одноосными, а кристаллы, о которыхъ мы только-что говорили, двуосными.

65. — Двойное лучепреломленіе кристалловъ никогда не бываетъ очень сильнымъ, т. е. крайнія значенія скоростей свѣта въ нихъ не очень отличаются другъ отъ друга. Кальцитъ, въ которомъ отношеніе этихъ крайнихъ скоростей равно 1,116, принадлежитъ къ числу кристалловъ съ наиболее сильнымъ двойнымъ преломленіемъ. Здѣсь мы не находимъ тѣхъ чрезвычайныхъ измѣненій и въ которыхъ векторіальныхъ свойствъ, о которыхъ мы говорили. Возможно, что согласіе, которое въ настоящее время существуетъ между результатами опытовъ и слѣдствіями теоріи эллипсоида, обуславливается слабой величиной этого двуупреломленія, и что оно не имѣло бы мѣста въ кристаллахъ съ сильнымъ двуупреломленіемъ. Слѣдуетъ, однако, замѣтить, что оптическія измѣненія производятся съ большою точностью.

¹⁾ Когда дано направленіе, эллипсоидъ пересѣкается плоскостью, перпендикулярной къ этому направленію; въ сѣченіи получается эллипсъ, ось котораго представляютъ двѣ скорости въ рассматриваемомъ направленіи.

и что теоретическое распределение согласуется с экспериментально найденным до четвертого десятичного знака.

Мы не можем дать здесь представление о разнообразии явлений, которая основаны на двуупреломлении. Микроскопическое наблюдение их дало возможность изучить очень малые кристаллы. В дальнейшем изложении я буду иметь случай указать на некоторые применения оптических наблюдений, например, при изучении кристаллических преобразований.

Некоторые кристаллы обнаруживают оптические аномалии, т. е. оптические свойства их отличаются от тех, которые должны были бы, повидимому, соответствовать симметрии, проявляемой их другими свойствами, в особенности их внешней формой. Так, кристаллы, принадлежащие по наружному виду к кубической системе, отличаются двойным преломлением (борачит, естественное соединение хлоробората магния). Эти аномалии обусловлены тем, что эти кристаллы в действительности построены из комплексов кристаллических индивидуумов с меньшей симметрией, чем видимая симметрия комплекса. Я уже указал, что группировки такого рода встречаются довольно часто (61, примечание).

Кристаллы не являются единственными двуупреломляющими телами: те же самые явления наблюдаются в веществах, которые нормально являются изотропными, и становятся двуупреломляющими при известных условиях, например, при деформировании под действием давлений, или же когда им дают особую структуру; в этом последнем случае наблюдение оптических явлений дает важную свидѣнія о строении этих веществ. Ниже мы рассмотрим несколько примеров.

66. — Строение кристаллов. — Стремление объяснить свойства спайности и внешней формы кристаллов привели кристаллографов к весьма правдоподобным гипотезам о строении кристаллов. Эти гипотезы, кроме того, удовлетворительно объясняют изменение других свойств в зависимости от направления. Сущность этих гипотез можно изложить вкратце следующим образом: кристалл построен из сходных между собой частиц, имеющих все одну и ту же ориентировку, при чем каждая занимает один из узлов сѣти, т. е. одну из точек, в которых пересекаются три системы параллельных плоскостей. Пло-

скость, содержащая три узла сѣти, вмѣщает вслѣдствіе правильности пространственнаго распределения безконечное множество такихъ узловъ. Такими именно плоскостями являются между прочими плоскости спайности и плоскости граней кристалла. Такимъ образомъ, симметрия наружной формы кристалла связана съ симметрией сѣти, и изучение этой зависимости составляетъ основаніе кристаллографіи; здѣсь я не буду останавливаться на этомъ вопросѣ. Понятно, кромѣ того, что такому строенію соответствуетъ правильное измененіе векторіальныхъ свойствъ въ зависимости отъ рассматриваемаго направленія въ кристаллѣ, и измененіе находится въ связи съ симметрией сѣти.

67. — Здѣсь предъ нами представленіе, совершенно отличное отъ техъ кинетическихъ представленій, которые послужили намъ для объясненія свойствъ жидкостей и газовъ. Тамъ мы представили себѣ, что частицы все время находятся въ быстромъ движеніи, здѣсь же мы говоримъ о неподвижныхъ частицахъ, связанныхъ другъ съ другомъ неизмѣннымъ образомъ. Очевидно, что это есть лишь способъ выраженія, обусловливаемый нашимъ недостаточнымъ знаніемъ твердаго состоянія вещества. Всякая теорія должна быть основана на данныхъ, которая являются наиболее характерными изъ числа подлежащихъ объясненію. Чрезвычайная подвижность газовъ естественно приводитъ къ кинетической теоріи, которая удовлетворительно объясняетъ почти всѣ ихъ свойства. Для жидкостей кинетическая теорія представляеть уже гораздо больше трудностей и имѣеть меньшее значеніе, и существенное значеніе приобретаютъ дѣйствія, которая связываютъ сближенныя молекулы. Всякія основанія (съ нѣкоторыми изъ нихъ мы познакомимся ниже) заставляютъ думать, что и въ твердыхъ веществахъ молекулы также находятся въ движеніи, но характернымъ свойствомъ здѣсь является твердость, и мы вынуждены допустить, что рѣшающую роль здѣсь играютъ молекулярныя связи, подробности которыхъ намъ неизвѣстны. Отъ теорій, которая всегда имѣють лишь временный характеръ, мы можемъ ожидать лишь грубого воспроизведенія явленій; для послѣдней цѣли принимаютъ въ расчетъ лишь эти молекулярныя связи и допускають, что молекулы неподвижны. Можно было бы прибавить, что достаточно допустить неизмѣнность ихъ среднихъ положеній. Когда кинетическая сторона явленій будетъ лучше изучена, быть можетъ, черезъ посредство жидкостей, тогда можно будетъ достигнуть большей точности.

68. — Какова природа этих частей, которая, согласно допущению, будучи распределена с равномерной ориентировкой в узлах сѣти, образуют кристаллы? Прежде всего из самого факта кристаллизации с необходимостью вытекает, что эти частицы отличаются нѣкоторой диссимметричностью: если бы онѣ были столь же симметричны, как шаръ, то нельзя было бы понять, каким образом между ними могут возникнуть тѣ дѣйствія, которыя даютъ имъ опредѣленную ориентировку. Именно характеръ симметріи этихъ частицъ влечетъ за собой образование сѣти, которая между всѣми возможными сѣтями наилучшимъ образомъ согласуется съ этой симметріей. Но элементы симметріи частицы и сѣти не должны быть непременно одинаковы; слѣдующіе факты, повидимому, доказываютъ, что эти элементы въ извѣстныхъ случаяхъ бываютъ различны.

Одинъ изъ экспериментальныхъ законовъ кристаллографіи состоитъ въ томъ, что когда одинъ изъ элементовъ кристаллической формы подвергается измѣненію, то послѣднее охватываетъ также всѣ сходные элементы. Напримеръ, если одна вершина гексагональной призмы замѣняется плоскостью, то такая же плоскость должна оказаться на всѣхъ двѣнадцати вершинахъ. Но встрѣчаются кристаллы, въ которыхъ имѣется лишь половина плоскостей данного рода (гемидриі) или только четвертая часть (тетартоэдриі). Наиболее естественное объясненіе этихъ фактовъ состоитъ въ томъ, что для одной части элементовъ симметріи недостаетъ частицъ, которыя образовали бы эту сѣть, такъ что степень симметріи кристаллическаго зданія оказывается уменьшенной.

Каковы же эти частицы, опредѣляющія симметрію? Проще всего была бы гипотеза, что онѣ представляютъ собою химическія молекулы. Но послѣднія, повидимому, не могутъ обладать той степенью симметріи, которая совмѣстима съ образованіемъ сѣти, и, повидимому, цѣлесообразно допустить, что кристаллическія молекулы составлены изъ нѣкотораго, безъ сомнѣнія, достаточно большого числа молекулъ, соединенныхъ между собой такимъ образомъ, что получается маленькое зданіе, надѣленное нѣкоторыми элементами симметріи. Мы не имѣемъ надобности распространяться здѣсь далѣе о возможномъ строеніи этихъ кристаллическихъ частицъ¹⁾.

¹⁾ См. F. Wallerant, „Cristallographie“, Introduction, Paris, Béranger, 1909. G. Wyrouboff, *Revue Générale des Sciences*, 1903, стр. 1050.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХЪ ВЕЩЕСТВЪ.

69. — Кристаллическое строеніе твердыхъ веществъ. — Выше мы познакомились съ кристаллами, т. е. съ твердыми тѣлами опредѣленнаго характера, и мимоходомъ рассмотрѣли нѣкоторыя свойства, правильное измѣненіе которыхъ съ направлениемъ характеризуетъ симметрію кристалловъ. Большое число твердыхъ веществъ не кристаллически; при поверхностномъ разсмотрѣніи кажется даже, что кристаллы составляютъ вообще исключеніе. Но болѣе глубокое изученіе показываеъ, что много твердыхъ веществъ представляютъ собой агломераты маленькихъ кристаллическихъ частицъ, имѣющихъ разнообразныя формы и ориентированныхъ по всѣмъ направленіямъ. Напримеръ, если будемъ разсматривать подъ микроскопомъ надлежащимъ образомъ обработанный разръзъ куска металла, то мы увидимъ кристаллическія зерна и пластинки съ болѣе или менѣе неправильными контурами, образующія довольно разнородный ансамбль; между маленькими кристаллическими зернами нѣрѣдко встрѣчается очень мелкозернистое вещество, образующее родъ неправильной сѣти.

Условія образованія подобнаго тѣла дѣлаютъ понятнымъ его строеніе. Металлъ, какъ это чаще всего бываетъ, подвергался плавленію; отвердѣваніе же совершается настолько быстро, что ориентировка его молекулъ не успѣваетъ распространиться отъ одного мѣста къ другому, и онѣ не могутъ образовать крупныхъ кристалловъ. Начинаютъ, конечно, формироваться маленькіе кристаллы, но во всѣхъ точкахъ сразу, и въ результатѣ металлъ состоитъ изъ беспорядочнаго сплетенія этихъ маленькихъ кристалловъ, которые въ общемъ отличаются, конечно, чрезвычайной неправильностью. Уже въ томъ случаѣ, когда вызываютъ кристаллизацию вещества путемъ выпариванія раствора, т. е. медленнымъ образомъ, кристаллы, тѣсныя взаимно другъ другому, а также стѣнками сосуда, отличаются неправильностью, грани ихъ развиты весьма неодинаково, и если

мы дадим образоваться сколько-нибудь значительной компактной массе, то она будет состоять из скопления неправильных кристаллов разных ориентировок. При отвердваніи же, происходящем гораздо быстрее, кристаллы не успевают вырасти, они перемешиваются и размежевываются между собой гораздо более запутанным образом.

Эти кристаллы, вкрапленные въ обыкновенныхъ металлахъ, вообще очень малы; лишь въ исключительныхъ случаяхъ размеры ихъ превосходятъ нѣсколько десятыхъ миллиметра, и несомнѣнно, что часто они бываютъ настолько малы, что наши методы наблюденія не позволяютъ различить ихъ.

70. — Эти методы наблюденія, получившіе особенно важное значеніе при изученіи металловъ и сплавовъ, составляютъ цѣлую науку, такъ называемую металлографію (Сорби, Осмонъ, Ле-Шателье, Гилье). Принципъ ея состоитъ въ микроскопическомъ наблюденіи поверхности, полученной въ изучаемомъ металлѣ и надлежащимъ образомъ обработанной. Последнее состоитъ главнымъ образомъ въ шлифовкѣ, которая должна быть произведена съ чрезвычайной тщательностью, и въ обработкѣ отшлифованной поверхности реактивами, которые подбираются такимъ образомъ, чтобы выступали кристаллическія зерна или нѣкоторыя составляющія части (въ сплавахъ).

Предположимъ, что дѣло идетъ о почти чистомъ металлѣ. Дѣйствіе шлифованія состоитъ въ раздробленіи поверхностныхъ частей и превращеніи ихъ въ чрезвычайно тонкій порошокъ, который увлекается шлифовальнымъ камнемъ и распределяется на поверхности; такимъ образомъ шероховатости сглаживаются, щели заполняются, словомъ, поверхность изъ неровной превращается въ сплошную зеркальную. Въ этой работѣ поверхностныя маленькія кристаллы деформируются и раздробляются; именно они или остатки ихъ въ видѣ мелкаго порошка подвергаются дѣйствию реактива, а видимыми являются лишь достаточно крупныя кристаллы. Кроме того, разрывающая сила микроскопа имѣетъ предѣлъ (5), и очень малыхъ кристалловъ нельзя поэтому различить, даже если они не слишкомъ изменились отъ шлифовки.

Аналогичные методы могутъ быть примѣнены къ изученію не только металловъ, но и другихъ твердыхъ кристаллическихъ тѣлъ, напримѣръ, горныхъ породъ, смѣси солей и др. Часто эти вещества

въ тонкихъ пластинкахъ прозрачны. Этимъ обстоятельствомъ пользуются для большей легкости и точности изученія, вырѣвая изъ металловъ очень тонкія пластинки, которая легко наблюдать благодаря прозрачности, тогда какъ наблюденіе металлическихъ поверхностей можетъ производиться лишь въ отраженномъ свѣтѣ. Благодаря прозрачности является возможность использовать оптическія свойства, обусловленныя двойнымъ лучепреломленіемъ (наблюденія въ поляризованномъ свѣтѣ).

71. — Тонкое строеніе. Аморфное состояніе. Стеклообразное состояніе. — Если зерна очень мелкія, то микроскопъ не въ состояніи разрѣшить ихъ, и вслѣдствіе этого получается пробѣлъ въ нашихъ свѣдѣніяхъ. Существуютъ, безъ сомнѣнія, чрезвычайно мелкіе кристаллы, столь малые, что они состоятъ лишь изъ малаго числа тѣхъ кристаллическихъ частицъ, размѣщеніе которыхъ въ сѣти составляетъ кристаллы; при такой степени малости, собственно говоря, нѣтъ уже ни кристалловъ, ни плоскостей, ни сѣти. Допуская, что эти кристаллическія частицы составлены путемъ правильнаго скопленія большаго числа молекулъ, ничто не мѣшаетъ предполагать, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ или въ нѣкоторыхъ пунктахъ жидкія молекулы охватываются отвердваніемъ слишкомъ быстро, чтобы могли образоваться такія скопленія, такъ что твердое вещество находится тогда въ такомъ состояніи, которое не имѣетъ ничего общаго съ кристаллическимъ. Это и есть такъ называемое аморфное состояніе твердаго вещества.

Строеніе, получаемое веществомъ при отвердваніи, зависитъ, кроме того, въ значительной мѣрѣ отъ его природы; направляющія силы, участвующія въ образованіи кристалловъ, бываютъ болѣе или менѣе интенсивны, вязкость — болѣе или менѣе велика; смотря по обстоятельствамъ, образованіе кристалловъ совершается съ болѣе или менѣе быстротой, и можно имѣть всевозможные роды структуры, начиная отъ крупнозернистаго кристаллическаго строенія до совершенно аморфнаго состоянія. Последний случай соотносится съ тѣми веществами, которая не имѣютъ ясно выраженной точки отвердванія, каковы, напримѣръ, стекла, воски и т. д.: съ пониженіемъ температуры они постепенно переходятъ изъ явственно жидкаго состоянія черезъ послѣдовательный рядъ тѣстообразныхъ состояній съ все возрастающей вязкостью въ явственно твердое состояніе, въ которомъ

молекулы сохраняют, повидимому, почти те же самая относительная положения, что и в жидком состояніи. Если сопоставить это послѣдовательное возрастание вязкости съ тѣмъ, которое мы выше описали для переохлажденных жидкостей (29), то придется разсматривать эти твердые вещества, какъ примѣры предѣльнаго состоянія переохлажденных жидкостей. Это — вещества въ такъ называемомъ стеклообразномъ состояніи; они имѣютъ изломъ совершенно другого вида, чѣмъ вещества съ кристаллическимъ строеніемъ.

Часто названіе аморфнаго состоянія давалось другимъ случаямъ, которыя не обнаруживали явнаго кристаллическаго строенія. Многія вещества, которыя иной разъ принимаются за аморфныя, въ дѣйствительности представляютъ собою аггломераты очень маленькихъ кристалловъ: халцедонъ, яшма и кремъ суть конгломераты маленькихъ кристалловъ кварца, а мраморъ — маленькихъ кристалловъ кальцита. Это названіе аморфнаго состоянія было дано также частямъ металла, которыя получили въ результатъ механической работы весьма мелкозернистое строеніе; ниже я вернусь къ этому предмету.

Можно сказать, что всѣ твердыя неорганическія вещества подходить подъ тотъ или другой изъ предыдущихъ типовъ; имъ можно противопоставить лишь нѣкоторыя тѣстообразныя и студнеобразныя тѣла, съ которыми мы встрѣимся при разсмотрѣніи коллоидовъ и которыя имѣютъ особенное строеніе и свойства.

Теперь мы будемъ продолжать изученіе свойствъ твердыхъ веществъ въ связи съ ихъ строеніемъ, но при этомъ мы сперва оставимъ въ сторонѣ вещества, представляющія собою смѣси, т. е. мы займемся специально чистыми или почти чистыми веществами.

72. — Изотропныя и псевдоизотропныя вещества. — Теперь мы можемъ установить съ точностью понятіе изотропности. Стекло представляетъ собою изотропное вещество такъ же, какъ жидкость. Прямая линия, проведенная въ какомъ-либо направленіи, встрѣчаетъ безчисленное множество молекулъ, ориентированныхъ всевозможнымъ образомъ; вслѣдствіе этого векторіальныя свойства имѣютъ вполнѣ опредѣленную величину, независимую отъ направленія.

Вещество съ кристаллическимъ строеніемъ, напримѣръ, металл, не изотропно, потому что оно содержитъ кристаллы; но эти кристаллы малы и ориентированы во всѣ стороны. Какая-либо прямая линия встрѣчаетъ большое число ихъ, имѣющихъ всевозможныя ориен-

тировки, и величина векторіальнаго свойства, измѣняемая въ направленіи этой прямой, есть средняя величина. Если маленькіе кристаллы расположены и ориентированы совершенно случайнымъ образомъ, то эта средняя величина одинакова для всѣхъ направленій, что характерно для изотропности; но дѣло идетъ лишь о псевдоизотропности. Вещества съ кристаллической структурой псевдоизотропны.

Нетрудно понять, что, зная измѣненіе векторіальнаго свойства кристалла въ зависимости отъ направленія, можно путемъ вычисленія среднихъ величинъ вывести величину этого свойства для псевдоизотропнаго тѣла, составленнаго изъ аггломерата кристалловъ одной и той же природы; сильное затрудненіе обуславливается присутствіемъ между зернами болѣе или менѣе расплывенныхъ слоевъ, которые, даже въ томъ случаѣ, если масса ихъ мала сравнительно со всей массой, могутъ имѣть существенное вліяніе при опредѣленіи свойствъ. В. Фойхтъ (В. Voigt), напримѣръ, теоретически связалъ свойства упругости компактнаго вещества со свойствами соотвѣствующаго кристалла; полученные такимъ образомъ абсолютныя величины довольно плохо согласуются съ данными опытовъ несомнѣнно вѣдѣтвенно для отношеній различныхъ константъ упругости, которыя, какъ можно дѣйствительно предположить, тоже находятся въ зависимости отъ присутствія этой сѣти. Такъ, отношенія коэффициентовъ удлиненія и крученія кремня и опала, двухъ плотныхъ разновидностей кварца, хорошо согласуются съ отношеніемъ, выведеннымъ изъ свойствъ упругости этого кристалла.

П. Вейсу удалось построить аналогичнымъ способомъ весьма удовлетворительный синтезъ магнитныхъ свойствъ обыкновенныхъ жѣлѣзomagнитныхъ веществъ, исходя изъ свойствъ кристалловъ. Разсматривая обыкновенное жѣлѣзо, какъ аггломератъ кристалловъ, можно было бы свести свойства кристалла къ свойствамъ аггломерата; къ несчастью, за отсутствіемъ подходящаго образца до сихъ поръ еще не было возможности изучить магнитныя свойства кристалловъ жѣлѣза; но если принять для простаго кристалла жѣлѣза свойства, аналогичныя съ простыми кристалломъ пирротина (61), то этимъ способомъ, удастся объяснить магнитныя свойства компактнаго жѣлѣза.

73. — Измѣненія свойствъ металловъ въ связи съ ихъ строеніемъ. Ковка. Отжигъ. — Жидкости, которыя представляютъ собою

однородныя и изотропныя вещества, при определенных условиях температуры и давления имѣютъ вполне определенныя свойства. Совсѣмъ не то мы находимъ въ твердыхъ веществахъ съ кристаллическимъ строеніемъ. Строеніе такого вещества, а также, следовательно, его свойства сильно зависятъ отъ механической и тепловой обработки, которымъ оно было подвергнуто. Эти дѣйствія могутъ вызвать въ векторіальныхъ свойствахъ нѣкоторую дифференціацию. Напримеръ, если охлажденіе расплавленной металлической массы, а также, следовательно, отвердѣваніе ея совершается въ определенномъ направленіи, то въ результатъ можетъ оказаться, что ориентировка малыхъ кристалловъ не распределена совершенно случайно, и въ общей своей совокупности находится въ связи съ направлениемъ охлажденія; точно такъ же, если металлъ былъ прокатанъ, то зерна удлинены и сплюснены въ определенномъ направленіи, и вслѣдствіе этого получаются, очевидно, различія въ векторіальныхъ свойствахъ.

Вообще, ковка металла, т. е. энергичное механическое дѣйствіе, какъ ударъ молотомъ, сплющиваніе, вытягиваніе въ проволоку, приводитъ къ деформированію зеренъ и раздробленію ихъ; чѣмъ сильнѣе металлъ прокованъ, тѣмъ мельче его зерна. Можно получить обратно болѣе крупныя зерна, отжигая металлъ, т. е. держа его нѣкоторое время при температурѣ, которая зависитъ отъ природы металла, въ среднемъ, при температурѣ отъ 200° до 400°; это повышеніе температуры облегчаетъ движеніе молекулъ, которая группируются заново и опять образуютъ крупныя кристаллическія зерна.

74. — Эта кристаллизация путемъ отжига сильно видоизмѣняетъ свойства металла, особенно механическія свойства. Напримеръ, серебряная проволока, имѣющая одинъ миллиметръ въ діаметрѣ и полученная путемъ протягиванія, начинаетъ испытывать перманентное удлиненіе, когда ее растягиваютъ посредствомъ груза въ 8-9 килограммовъ (если нагрузка не была доведена до такой величины, то нить по удаленіи груза возвращается къ своей первоначальной длинѣ), и разрывается, когда нагрузка доходитъ почти до 23 килограммовъ. Серебряная проволока, приготовленная тѣмъ же способомъ, но, кромѣ того, подвергнутая отжигу, начинаетъ испытывать замѣтное перманентное удлиненіе при нагрузкѣ въ 2 килограмма, и разрывается подъ дѣйствіемъ груза въ 12 или 13 килограммовъ.

Коэффициентъ упругости при удлинении металла, подвергнутого отжигу, меньше соответственнаго коэффициента того же металла, но кованого: въ случаѣ серебра на 3-4%, мѣди — на 20% и золота на 35-40%.

Другія свойства также измѣняются: электропроводность серебра, подвергнутого отжигу, на 8-9% выше электропроводности кованого серебра, а электропроводность подвергнутой отжигу мѣди на 4-5% выше, чѣмъ кованой.

Въ нѣкоторыхъ металлахъ перекристаллизация совершается, начиная отъ обыкновенной температуры, но только медленнѣе, чѣмъ при повышенной температурѣ (мѣдь, цинкъ); вслѣдствіе этого получается измѣненіе въ свойствахъ, повидимому, безъ всякаго вмѣшательства какого-либо дѣйствія извнѣ.

Явленія, которая происходятъ при ковкѣ и отжигѣ, имѣютъ очень важное практическое значеніе; имъ посвящены многочисленныя изслѣдованія металлурговъ¹⁾; я вернусь къ нимъ, когда буду говорить о сплавахъ; въ послѣднѣхъ эти явленія усложняются химическими превращеніями, которая могутъ возникнуть въ твердой смѣси; теперь я изложу лишь нѣсколько интересныхъ фактовъ, наблюдавшихся у чистыхъ металловъ.

75. — Бильби (Beilby) изучалъ, главнымъ образомъ, превращенія въ строеніи и свойствахъ, обусловленная ковкою и отжигомъ въ поверхностныхъ слояхъ металловъ, а также въ тонкихъ металлическихъ пластинкахъ. Строеніе поверхностнаго слоя металла представляется ему отличимъ отъ кристаллическаго строенія внутренней массы; оно, повидимому, «обусловлено въ большей степени дѣйствіемъ поверхностнаго натяженія, чѣмъ силами кристаллизации». Когда эту поверхность подвергаютъ сильнымъ механическимъ дѣйствіямъ путемъ вторичнаго дѣйствія гладила, наблюдаются явленія, аналогичныя тѣмъ,

¹⁾ См. L. Guillet, "Produits métallurgiques. Trempe, Recuit, Revenu," Paris, Dunod et Pinat, 1909.—I. Cavalier, "Leçons sur les alliages métalliques", Paris, Vuibert et Nony, 1909. Я называю лишь слѣдующія работы, изъ которыхъ я заимствовалъ нѣкоторые результаты, которые ниже будутъ указаны мною: Ewing et Rosenhain, "The crystalline structure of Metals" (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1899).—A. Ewing, "The molecular structure of metals" (*Philosophical Magazine*, 6-я серия, т. XII, стр. 254, 1906).—Beilby, "The Hard and Soft States in metals" (*Philosophical Magazine*, 6-я серия, т. VIII, стр. 258, 1904).

которая я указал выше по вопросу о приготовлении разрывов металлов для металлографии: поверхностный слой дѣлается чрезвычайно мелкозернистымъ до глубины отъ 0,5и до 5и, смотря по металламъ, и крайній поверхностный слой находится въ совершенно распыленномъ состояніи. Обрабатывая такимъ путемъ достаточно тонкую пластинку и дѣйствуя съ осторожностью, можно сообщить почти всей массѣ чрезвычайно тонкое строеніе. Билъби рассматриваетъ это распыленное состояніе, какъ рѣзко отличающееся отъ обыкновеннаго кристаллическаго состоянія; это мнѣніе опирается на тотъ фактъ, что при сравненіи этихъ двухъ состояній наблюдаютъ различія, аналогичныя съ тѣми, которыя существуютъ между двумя различными металлами. Такъ, работая съ тонкими пластинками, для которыхъ превращеніе можетъ быть достаточно полнымъ, можно показать, что подобныя двѣ разновидности серебра (обыкновенное серебро и тонкая серебряная пластинка, получившая отъковки мелкозернистое строеніе), будучи погружены въ разбавленную кислоту, получаютъ небольшую разность потенциаловъ, подобно двумъ различнымъ металламъ ($1/10$ вольта). Изъ двухъ разновидностей серебра можно составить термоэлектрическую пару съ электродвижущей силой въ 0,17 микровольта на градусъ (для пары серебро-мѣдь, напримеръ, эта сила равна 0,28 микровольта); другіе металлы, изучавшіеся въ этихъ же условіяхъ, даютъ иногда болѣе высокія электродвижущія силы (никкель), а, вообще говоря, болѣе слабыя.

76. — Очень маленькія зерна, получаемая при проковкѣ поверхностныхъ слоевъ, образуются также, какъ я уже указалъ, при внутреннемъ треніи, вызываемомъ деформациями металлической массы, подвергнутой сильному механическому дѣйствию; относительная часть металла, претерпѣвшая такого рода превращеніе, тѣмъ болѣе велика, чѣмъ продолжительнѣе или сильнѣе механическое дѣйствіе. Напримеръ, если подвергать металлы давленіямъ въ нѣсколько тысячъ атмосферъ, то получается глубокое превращеніе такого рода, и въ своихъ массахъ обнаруживаются измѣненія: при очень сильныхъ давленіяхъ, превышающихъ 10000 атмосферъ, плотность металла получаетъ перманентное ¹⁾ уменьшеніе; это уменьшеніе плотности

¹⁾ При очень слабыхъ давленіяхъ наблюдаютъ превращеніе плотности, происходящее несомнѣнно, по крайней мѣрѣ отчасти, отъ исчезновенія маленькихъ полостей, которыя могли раньше находиться въ массѣ.

впервые наблюдалось Кальбаумомъ въ очень чистыхъ металлахъ, очищенныхъ путемъ перегонки въ пустотѣ, и было подтверждено Шпрингомъ¹⁾; оно подтверждаетъ результатъ предыдущихъ опытовъ, т. е. различіе въ свойствахъ металловъ въ распыленномъ состояніи и въ кристаллическомъ. Это распыленное состояніе металловъ, повидимому, имѣетъ нѣкоторое сходство съ жидкимъ состояніемъ (этимъ въ нѣкоторой степени оправдывается названіе „аморфное состояніе металловъ“, которое вообще даютъ ему²⁾): дѣйствительно, плотность металловъ въ жидкомъ состояніи меньше, чѣмъ въ обыкновенномъ твердомъ состояніи, какъ и плотность распыленной разновидности; но, какъ извѣстно, какъ разъ обратный случай наблюдается для висмута, который отличается большей плотностью въ жидкомъ состояніи, чѣмъ въ твердомъ; но и здѣсь еще вышеуказанная аналогія остается въ силѣ, потому что висмутъ, прокованный дѣйствіемъ очень сильнаго давленія, имѣетъ болѣе высокую плотность, чѣмъ обыкновенный висмутъ.

Не слѣдуетъ удивляться, что въ кускахъ металла, подвергнутыхъ сильной проковкѣ, напримеръ, въ тонкихъ проволокахъ, полученныхъ вытягиваніемъ черезъ волоочильный станокъ, оказываются другія свойства, чѣмъ въ обыкновенномъ металлѣ съ кристаллическимъ строеніемъ. Опыты, произведенные съ подобными проволоками, обнаружили измѣненіе нѣкоторыхъ механическихъ свойствъ съ температурой, припадающее безъ видимаго разрыва сплошности къ свойствамъ, которыя соответствуютъ жидкости.

77. — **Истеченіе металловъ.** — Къ этимъ фактамъ примыкаютъ столь интересныя явленія истеченія металловъ, изученныя главнымъ образомъ Треска и Шпрингомъ³⁾. Если подвергнуть металлъ въ замкнутомъ пространствѣ, въ оболочкѣ котораго имѣется лишь одно отверстіе, сильному давленію въ нѣсколько тысячъ атмосферъ, то металлъ вытекаетъ черезъ отверстіе, деформируясь подобно вязкой жидкости, вытекающей подъ слабымъ давленіемъ. При этомъ энергичнымъ протискиваніемъ часть массы приходитъ въ распыленное со-

¹⁾ Kahlbaum, *Journal de Chimie-Physique*, т. II, стр. 537, 1904. — Spring, *Ib.*, т. I, стр. 593, 1903.

²⁾ См. Ch. Ed. Guillaume, *Revue générale des Sciences*, 1907, стр. 1005.

³⁾ См. W. Spring, *Rapport au Congrès de Physique de 1900*, т. I, стр. 402; Gauthier-Villars, Paris.

состояніе, о котором я только что говорил, и можно обнаружить измѣненія свойствъ, аналогичныя тѣмъ, которыя наблюдались въ пластинкахъ Бильби. Напримѣръ, вытекшей стержень съ обыкновеннымъ (кованымъ) даетъ при погруженіи въ растворъ соли металла разность потенциаловъ; знакъ этой разности металловъ одинъ и тотъ же для всѣхъ металловъ, за исключеніемъ висмута. Путемъ отжига можно привести вытекшие стержни въ обыкновенное состояніе; при этомъ они снова получаютъ кристаллическое строеніе. Свойства вытекшихъ стержней висмута особенно любопытны: они отличаются такой гибкостью и такой тягучестью, что ихъ можно безъ поломки завязывать узломъ.

78. — Диффузія металловъ. — Движенія частицъ твердыхъ тѣлъ явственно обнаруживаются въ явленіи диффузіи соприкасающихся другъ съ другомъ металловъ. Шпрингъ наблюдалъ такую диффузію путемъ простаго накладыванія другъ на друга двухъ малыхъ цилиндровъ высотой въ нѣсколько сантиметровъ; приведенныя въ соприкосновеніе другъ съ другомъ плоскія основанія ихъ были тщательно сфраны и очищены. Для ускоренія диффузіи цилиндры были нагрѣты, но до температуры значительно ниже точки плавленія, напримѣръ, до 200—300° въ случаѣ платины (которая плавится при температурѣ около 1780°) или золота и мѣди (точка плавленія около 1050°), и до болѣе низкой температуры въ случаѣ легкоплавкихъ металловъ. Спустя нѣсколько часовъ цилиндры изъ одного и того же металла оказываются совершенно спаянными. Если цилиндры не изъ одного металла, то они могутъ спаяться, образуя сплавъ. Такими образомъ, олово и свинецъ въ одномъ подобномъ опытѣ образовали слой спая (сплава) въ 6 миллиметровъ толщиной, мѣдь съ цинкомъ — въ $\frac{1}{4}$ миллиметра. Золото и свинецъ диффундируютъ замѣтнымъ образомъ уже при 40°. Нѣкоторыя пары металловъ при этихъ условіяхъ сплавляются, но только непрочны (хотя и диффундируютъ): цинкъ и свинецъ, цинкъ и висмутъ; но эти металлы не растворяются другъ въ другъ даже при температурѣ плавленія (или, по крайней мѣрѣ, растворяются чрезвычайно мало).

Въ этихъ опытахъ металлы слегка были прижаты другъ къ другу. Подвергая ихъ сильнымъ давленіямъ, облегчаютъ процессъ спаяванія. Металлическій порошокъ подъ дѣйствіемъ очень сильнаго давленія даетъ компактный кусокъ, и если порошокъ представляя собою смѣсь, то при этомъ получается сплавъ (мѣдь-олово, мѣдь-цинкъ и др.).

79. — Эти явленія пластичности и диффузіи, ускоряемая сильнымъ давленіемъ, могутъ служить однимъ изъ доказательствъ, что въ свойствахъ, которыя отличаютъ твердыя тѣла отъ жидкихъ, все зависитъ лишь отъ степени. Нѣтъ такого физическаго свойства, для котораго нельзя было бы найти въ различныхъ веществахъ всѣ промежуточные переходы между тѣми двумя крайними стадіями, которыя обычно характеризуютъ твердое и жидкое состоянія. Но въ случаѣ какого-либо даннаго вещества, если измѣнять условія, между которыми наиболѣе важными являются температура и давленіе, въ физическихъ свойствахъ возникаютъ рѣзкія измѣненія, и при томъ обыкновенно при опредѣленныхъ условіяхъ, напримѣръ, для извѣстныхъ температуръ подъ атмосфернымъ давленіемъ; эти рѣзкія измѣненія характеризуютъ перемену состоянія, переходъ изъ твердаго, или жидкаго, или газообразнаго состоянія въ другое, или еще, какъ мы увидимъ ниже, переходъ изъ одного твердаго состоянія въ другое твердое, или также изъ одного жидкаго состоянія въ другое жидкое.

80. — Трудности точнаго опредѣленія свойствъ твердыхъ веществъ. — Послѣ всего сказаннаго становится понятнымъ, насколько трудно дать точное опредѣленіе свойствъ твердаго вещества, напримѣръ, металла. Къ трудностямъ, обусловленнымъ строеніемъ вещества, присоединяется еще трудности, которая обуславливается его составомъ. Очистить жидкость довольно легко; перегонка даетъ возможность отдѣлить ее отъ растворенныхъ въ ней веществъ, а фракціонированная перегонка позволяетъ отдѣлить ее отъ жидкостей, съ которыми она смѣшана; чтобы удалить нѣкоторыя упорныя примѣси, можно воспользоваться подвижностью и дѣлимостью жидкости и привести ее въ тѣсное соприкосновеніе съ реактивомъ, который освободитъ бы ее отъ этой примѣси. Для очистки твердаго вещества можно прибѣгнуть къ растворенію его въ жидкости и кристаллизациі изъ этого раствора; но для металловъ и многихъ другихъ твердыхъ веществъ этотъ способъ непримѣнимъ. Можно дѣйствовать путемъ растворенія въ кислотѣ и электролиза (очищеніе мѣди), но часто полученный такимъ образомъ металлъ еще не является чистымъ, онъ можетъ содержать въ себѣ водородъ, который получается одновременно съ нимъ при электролизѣ, а иногда изъ твердыхъ веществъ, присутствіе которыхъ трудно объяснить; по этой именно причинѣ электролитическое желѣзо содержитъ много водорода и не-

много углерода. Желая изучить очень чистые образцы металлов, Кальбаум¹⁾ получил их посредством перегонки в вакуум.

Что касается обыкновенных металлов, приготовляемых из нечистых руд, то они сами всегда больше или меньше нечисты. Но малые количества посторонних веществ могут сильно изменить свойства металла; например, чистая золотая проволока сечением в квадратный миллиметр разрывается под действием груза в 11 кг. послѣ удлиненія на 30%, тогда как золотая проволока, содержащая около $\frac{2}{1000}$ свинца, разрывается грузомъ в 6,5 кг., послѣ удлиненія на 5%. Электропроводность также очень чувствительно изменяется в зависимости от примѣсей; электропроводность мѣди уменьшается почти в три раза от прибавленія 1% алюминія. Мѣдь, полученная путемъ электролиза, содержитъ всего лишь нѣсколько десятитысячныхъ частей примѣсей, а иногда и того меньше.

81. — Весьма нелегко устранить совершенно всѣ эти трудности, обусловленная различіями в составѣ и строеніи; если приготовить два образка одного и того же металла, стараясь сдѣлать ихъ возможно больше тождественными, то, измѣряя ихъ свойства, мы почти всегда обнаружимъ различія, выходящія изъ предѣловъ погрѣшности опыта. Такъ, величины, полученныя для электропроводности очищенного серебра и прокаленного, колеблутся между $64,9 \cdot 10^{-8}$ и $68 \cdot 10^{-8}$, и отклоненія еще больше велики в случаѣ платины. По этой именно причинѣ для установленія единицы электропроводности пользуются жидкими металлами — ртутью, такъ какъ эталоны должны имѣть электропроводность, вполне опредѣляемую ихъ размѣрами.

82. — Итакъ, твердая вещества съ кристаллическимъ строеніемъ, т. е. почти всѣ обыкновенныя твердыя вещества, имѣютъ нелюбопытно опредѣленныя свойства; лишь кристаллы всякаго вещества имѣютъ опредѣленныя свойства, которыя можно измѣрить разъ навсегда; если же мы желаемъ знать съ точностью свойства какого-нибудь некристаллизованнаго образка вещества, то необходимо опредѣлить эти свойства на этомъ самомъ образчикѣ.

Поэтому изученіе свойствъ кристалловъ имѣетъ очень важное значеніе. Къ несчастью, что касается металловъ, то изученіе ихъ кристалловъ пока еще мало подвинулось впередъ, такъ какъ для большинства металловъ мы не умѣемъ получить сколько-нибудь крупныхъ кристалловъ. Только висмутъ и сурьма дали достаточно большіе кристаллы, позволившіе произвести тѣ измѣренія, примѣры которыхъ я привелъ выше.

Мы имѣемъ свѣдѣнія лишь о кристаллической формѣ металловъ; они были получены изъ наблюденія очень малыхъ натуральныхъ или поверхностныхъ кристалловъ, либо же путемъ изученія разрывовъ, сдѣланныхъ внутри массы. Большинство металловъ относится, повидимому, къ кубической системѣ; таковы золото, серебро, мѣдь, платина, свинецъ, желѣзо. Три первыхъ металла иногда встрѣчаются въ природномъ состояніи въ малыхъ, не очень правильныхъ кристаллахъ. Желѣзо встрѣчается въ обыкновенныхъ углеродистыхъ сортахъ въ зернахъ, вообще плохо сформированныхъ; наибольшіе крупныя изъ этихъ зеренъ имѣютъ стороны въ нѣсколько десятыхъ миллиметра, иногда въ одинъ или два миллиметра; кубическіе кристаллы въ нѣсколько сантиметровъ, о которыхъ я говорю выше (57), составляютъ рѣдкое исключеніе; попытки образовывать кристаллы желѣза химическимъ путемъ дали лишь микроскопическіе кристаллы, и аналогичные опыты, предпринятыя для получения другихъ металловъ въ правильныхъ кристаллахъ, удались не въ большей степени.

Нѣкоторые другіе металлы даютъ ромбоэдрическіе кристаллы: висмутъ, сурьма, цинкъ, хромъ, магній. Наконецъ, нѣкоторые металлы принадлежатъ къ другимъ системамъ; напримеръ, извѣстны двѣ кристаллическія формы для олова: одна квадратной системы, другая — орторомбической¹⁾.

Можетъ явиться мысль, что въ многочисленныхъ кристаллахъ ме-

¹⁾ Замѣчательно, что вещества съ простѣйшими молекулами кристаллизуются чаще всего въ кубической системѣ, тогда какъ вещества съ многотомными молекулами кристаллизуются чаще всего въ системахъ съ меньше высокой симметрией. Такъ, большинство металловъ (опионованныхъ въ состояніи пара или въ растворѣ, см. § 41) относится къ кубической системѣ; между неорганическими соединеніями, состоящими изъ двухъ атомовъ, почти 70% относится къ кубической системѣ; между трехатомными соединеніями 40% кристаллизуется въ кубической системѣ; между многотомными соединеніями, содержащими больше трехъ атомовъ, всего 6% относится къ кубической системѣ, а между органическими соединеніями 2 $\frac{1}{2}$ %. Полная статистика дана Ретгерсомъ (Retgers, *Zeitschrift für physikalische Chemie* т. XIV, стр. 1, 1894).

талловъ кубической системы свойства мало измѣняются съ направле-
ніемъ; вслѣдствіе давно уже извѣстныхъ результатовъ относи-
тельно термическаго расширенія и оптическихъ свойствъ, привыкли
сопоставлять кристаллы кубической системы съ изотропными ве-
ществами. Мы видѣли, однако, что упругія и магнитныя свойства
въ гѣздахъ кубической системы, напротивъ, сильно мѣняются въ за-
висимости отъ направленія, и что такое измѣненіе было найдено
въ кубическихъ кристаллахъ желѣза; сверхъ того, нѣкоторыя измѣ-
ренія, произведенныя надъ электропроводностью и теплопроводностью
кристалловъ висмута, обнаруживаютъ сильное измѣненіе этихъ
свойствъ съ направле-ніемъ, хотя эти кристаллы представляютъ со-
бою ромбоэдры, весьма сходные съ кубомъ (54). Отсюда можно
вывести вѣроятное заключеніе, что кристаллы металловъ кубической
системы отличаются отъ изотропныхъ веществъ въ отношеніи нѣко-
торыхъ наиболее важныхъ свойствъ, такъ что изложенное нами
еще относительно свойствъ псевдоизотропныхъ веществъ приме-
няется къ обыкновеннымъ металламъ, представляющимъ собой агло-
мераты маленькихъ кристалловъ.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

ИЗМѢНЕНІЯ СОСТОЯНІЯ ТВЕРДЫХЪ ВЕЩЕСТВЪ.

Аллотропическія состоянія. — Поллиморфизмъ. — Превращенія кристалловъ. —
Отвердваніе.

83. — Превращенія кристалловъ. — О веществѣ говорятъ во-
обще, что оно представляетъ различныя аллотропическія состоянія,
если оно существуетъ въ твердомъ состояніи въ нѣсколькихъ видахъ,
отличающихся одинъ отъ другого совокупностью своихъ свойствъ.
Особенно явственно различіе, которое можетъ быть основано на
кристаллическомъ состояніи. Если вещество можетъ образовать кри-
сталлы нѣсколькихъ родовъ, то говорятъ часто, что оно поли-
морфно; коротко говоря, полиморфизмъ есть одна изъ точекъ зрѣ-
нія, на которую можно стать, разсматривая явленіе аллотропизма.

Изученіе многочисленныхъ, полиморфныхъ веществъ раскрыло
слѣдующій фактъ: каждая кристаллическая разновидность устойчива
въ извѣстномъ промежуткѣ температуры, вполнѣ определенномъ для
даннаго давленія; одна изъ разновидностей устойчива при обыкно-
венной температурѣ; если нагрѣвать эту разновидность, то при нѣ-
которой температурѣ она начинаетъ переходить въ разновидность,
устойчивую при болѣе высокой температурѣ, и переходъ становится
полнымъ, если поддерживать эту температуру достаточно продолжи-
тельное время, а при еще болѣе высокой температурѣ остается лишь
вторая разновидность; при пониженіи температуры происходитъ пере-
ходъ въ обратномъ направленіи при той же предѣльной температурѣ.

Иодистое серебро¹⁾, напримѣръ, при обыкновенной температурѣ
даетъ ромбоэдрическіе кристаллы; оно отличается, слѣдовательно,
двупреломленіемъ, и наблюденіе тонкой пластинки въ поляризацион-

¹⁾ Mallard и Le Chatelier, *Bulletin de la Société Minéralogique de France*, т. VI, стр. 181, 1883 и т. VII, стр. 478, 1884.

номъ микроскопѣ дасть поэтому столь красивыя явленія; нагрѣвая пластинку, наблюдаемую такимъ способомъ, замѣчаемъ, что при 146° пластинка рѣзкимъ образомъ теряетъ свои двупреломляющія свойства; выше 146° пластинка является съ оптической точки зрѣнія изотропною, т. е. кристаллы йодистаго серебра относятся тогда къ кубической системѣ. При охлажденіи до 146° пластинка снова становится двупреломляющей. Эта точка перехода обнаруживается также по рѣзкимъ измѣненіямъ другихъ свойствъ: свѣтложелтый цвѣтъ ромбоздрическихъ кристалловъ переходитъ при 146° въ красноватожелтый; кромѣ того, во время перехода ромбоздрической разновидности въ кубическую имѣетъ мѣсто рѣзкое сокращеніе объема приблизительно на 10%; наконецъ, этотъ переходъ сопровождается поглощеніемъ теплоты.

Подобное преобразование представляетъ собой настоящее измѣненіе состоянія, и мы находимъ здѣсь признаки, характерные для перехода изъ твердаго состоянія въ жидкое; единственная основная разница заключается въ томъ, что измѣненіе молекулярныхъ дѣйствій при точкѣ плавленія таково, что уничтожается сѣтленіе. Такія точки перехода изъ одного твердаго состоянія въ другое твердое такъ же, какъ и точки плавленія, измѣняются въ зависимости отъ давления; такъ, напримѣръ, температура перехода йодистаго серебра, при обыкновенномъ давленіи равная 146° , понижается при давленіяхъ въ нѣсколько тысячъ атмосферъ до обыкновенной температуры. Соотношенія, которая термодинамика дасть относительно обратныхъ измѣненій состоянія, и которая не зависятъ отъ состоянія вещества, примѣняются, дѣйствительно, къ кристаллическимъ переходамъ, какъ къ плавленію. Напримѣръ, подобно тому какъ измѣненіе точки таянія льда съ давленіемъ связано съ уменьшеніемъ объема, получающагося при таяніи, такъ и измѣненіе точки перехода йодистаго серебра при возрастаніи давленія сопряжено съ только-что указаннымъ уменьшеніемъ объема.

84. — Число веществъ, обнаруживающихъ явленіе полиморфизма, непрерывно увеличивается. Простыя вещества, опредѣленные соединенія, соли металловъ, какъ безводныя, такъ и гидратныя, органическія вещества, смѣшанные кристаллы (изоморфныя смѣси) даютъ многочисленные примѣры полиморфизма. Намъ часто придется встрѣчаться съ ними, напримѣръ, когда мы будемъ знакомиться съ работами

Тамманна о предѣлахъ кристаллическаго состоянія, о жидкихъ кристаллахъ, о металлическихъ сплавахъ. Теперь я укажу лишь нѣсколько примѣровъ веществъ, представляющихъ двѣ или три кристаллическія разновидности; къ первымъ относятся: углеродъ, олово, йодистая ртуть, сѣрнистый калий, углекислый кальцій, борацитъ (хлороборатъ магнія), протокатеховая кислота, маннитъ; къ вторымъ: йодистая сурьма, двуокись титана, азотнокислыя соли калия, рубидія, талія, хлорноватокислый и бромноватокислый натрій, двойная сѣрно-кислая соль литія и аммонія, гексахлорэтанъ. Нѣкоторыя вещества дають еще большее число разновидностей; напримѣръ, азотноаммоніевая соль имѣетъ четыре кристаллическія формы (кубической, квадратной, моноклинической и орторомбической системъ), а въ сѣрѣ число разновидностей доходить, повидимому, до девяти; изъ нихъ пять хорошо изучены. Въ настоящее время приходится уже разсматривать полиморфизмъ, какъ чрезвычайно общее явленіе, и вещества, обнаруживающія лишь одно кристаллическое состояніе, должны считаться скорѣе исключеніемъ.

85. — Неустойчивыя состоянія. — Кристаллическая разновидность можетъ существовать при температурѣ, не содержащейся въ интервалѣ ея устойчивости. Разсмотримъ примѣръ, хорошо извѣстный со времени работъ Гернеца (Gernetz): сѣра при обыкновенныхъ условіяхъ встрѣчается въ двухъ кристаллическихъ формахъ: въ октаэдрической (орторомбической системѣ) и въ призматической формѣ (моноклинической системѣ); предѣлъ устойчивости ихъ — около 96° . Явленія, которыми сопровождается переходъ первой формы въ другую, совершенно аналогичны явленіямъ, указаннымъ для йодистаго серебра. Напримѣръ, при этомъ происходитъ поглощеніе теплоты, увеличеніе объема, и въ соотвѣтствіи съ этимъ послѣднимъ обстоятельствомъ температура перехода возрастаетъ съ давленіемъ приблизительно на $\frac{1}{30}$ градуса при повшеніи давленія на одну атмосферу. При обыкновенной температурѣ могутъ существовать двѣ разновидности; призматическая разновидность, которая, какъ извѣстно, получается обыкновенно путемъ плавленія и декантировки, существуетъ, начиная съ точки плавленія ($119,5^{\circ}$), при пониженіи температуры до обыкновенной; точно такъ же октаэдрическую сѣру (которая обычно получается посредствомъ выпариванія раствора сѣры въ сѣроуглеродѣ) можно нагрѣвать выше 96° , при чемъ она не будетъ переходить въ

призматическую разновидность вплоть до своей точки плавления, которая равна $113,4^{\circ}$.

Эти замедления перехода вполне сравнимы с замедлениями отверждения, происходившими в очень большом числе жидкостей, которые можно сохранять больше или меньше продолжительное время в состоянии переохлаждения. Они могут прекратиться сами собой. Так, по истечении некоторого времени призматические кристаллы сфры, сохранившиеся при обыкновенной температуре, раздвоятся, не мняв своей внешней формы, на множество маленьких октаэдрических кристаллов, а октаэдры при долом нагревания выше 96° испытывают аналогичную девитрификацию и превращаются в призмы.

Эти замедления могут быть устранены тем же способом, как и замедление отверждения: нужно лишь ввести в разновидность, которую желают образовать, частицу той разновидности, которая должна получиться; именно таким способом был установлен предель области устойчивости октаэдрической и призматической разновидностей сфры.

86. — Пользуясь этими замедлениями, можно получить при одной и той же температуре различные кристаллические разновидности одного и того же вещества; это можно использовать с целью обнаружить другого рода различия свойств, отличная от тех, которые мы указали выше: упругости паров бывают в общем неодинаковы при одной и той же температуре так же, как и коэффициенты растворимости в одном и том же растворителе; наконец, точки плавления обыкновенно бывают неодинаковы, как это имеем мбсто, например, в двух разновидностях сфры, о которых мы сейчас говорили. Из того обстоятельства, что упругости паров различны, выводят заключение, что две кристаллические разновидности вообще не находятся в равновесии в присутствии своего пара: пар в той и другой разновидности один и тот же ¹⁾; разновидность, упругость паров которой больше велика, непрерывно стремится испариться, а пары ее, напротив, стремятся сгуститься, чтобы образовать разновидность со слабой упругостью паров; таким образом получается чрезвычайно медленная перегонка, превращающая одну разновидность в другую; лишь при той температуре, при которой упругости пара имеют одну и ту же величину для обеих

¹⁾ По крайней мере, в огромном большинстве случаев. См. 96.

разновидностей, последние могут находиться в равновесии в присутствии своих паров.

87. — **Скорость перехода.** — Для объяснения различных видов этих кристаллических превращений чрезвычайно важно понятие о скорости перехода. Предположим, что некоторая кристаллическая разновидность находится в неустойчивом состоянии, т. е. при температуре, которая не содержится в температурном промежутке устойчивости; эту разновидность приводить в соприкосновение с частицей разновидности, устойчивой при этой температуре; переход начинается вокруг точки соприкосновения и распространяется с некоторой скоростью все дальше и дальше. Эта скорость зависит от температуры.

Укажем сперва, как мняется скорость перехода ниже нормальной температуры перехода, т. е. когда разновидность находится при температуре, находящейся ниже интервала температуры, в котором она устойчива, и переходит в разновидность, устойчивую при этой температуре, после соприкосновения с частицей этой последней разновидности. Если производить опыт при различных температурах, то оказывается, что скорость перехода сперва бывает тем больше, чем дальше отстоит температура от нормальной точки перехода, затем переходит через максимум, в общем довольно продолжительный, затем убывает для более низких температур и при достаточном понижении температуры становится малой, очень малой и даже равной нулю. Эти явления особенно хорошо выражены в двух разновидностях сфры — призматической и октаэдрической; если прикоснуться частицей октаэдрической сфры к призматической сфре, удерживаемой при температурах ниже 96° , то наблюдается скорость перехода, которая сперва вблизи 96° очень мала, затем растет с понижением температуры, достигает максимума вблизи 50° , затем убывает и становится нулем около температуры в 23° , так что ниже этой температуры обе разновидности могут существовать в соприкосновении друг с другом.

Совершенно аналогичные явления наблюдаются при изучении пространства кристаллизации, исходящей от кристаллического зародыша в переохлажденной жидкости. Этой особенной скорости перехода обыкновенно дают название скорости кристаллизации; после первых опытов Гернеца над переохлаждением сфры и фос-

фора эта скорость составила предметъ многочисленныхъ работъ, въ особенности Тамманна и его учениковъ¹⁾. Тамманнъ нашелъ, что измѣненіе скорости кристаллизаціи съ температурой сходно съ тѣмъ, которое мы указали выше, въ большинствѣ органическихъ переохлажденныхъ жидкостей, которыя могутъ быть поддерживаемы въ состояніи переохлажденія до температуры значительно низшей, чѣмъ ихъ точка плавленія, напримѣръ, на сто градусовъ (бензофенонъ, бетолъ, салициринъ и др.). Леенгардтъ доказалъ то же самое для кристаллизаціи солей въ пересыщенномъ водномъ растворѣ (напримѣръ, для гипосульфита натрія).

88. — Исходя изъ кристаллической разновидности *A*, устойчивой лишь при всякой температурѣ, дадимъ температурѣ понизиться до обыкновенной температуры, и изслѣдуемъ, что можетъ при этомъ происходить. Когда температура достигаетъ величины, соответствующей нормальному переходу, послѣдній можетъ начаться и, если скорость перехода достаточно велика или масса достаточно мала, быстро стать полнымъ. Тогда вещество будетъ находиться въ новомъ устойчивомъ состояніи *B*; очень часто температура переходитъ выше температуры нормального перехода, но послѣднее еще не начинается; тогда разновидность *A* находится въ неустойчивомъ состояніи, и въ каждый моментъ можетъ начаться переходъ. Напримѣръ, онъ начинается всегда (если только температура не слишкомъ низка), если привести въ соприкосновеніе съ разновидностью *A* частицу *B*. Но и при отсутствіи такого рода вмѣшательства онъ можетъ начаться вслѣдствіе обстоятельствъ, недостаточно пока изученныхъ, влекущихъ за собой самопроизвольное образованіе кристаллическихъ зародышей (сейчасъ я вернусь къ этому пункту); превращеніе распространяется тогда со скоростью, зависящей отъ температуры. Если переходъ начинается лишь ниже той температуры, при которой скорость перехода имѣетъ наибольшую величину, то по мѣрѣ паденія температуры онъ распространяется все съ меньшей и меньшей скоростью; наконецъ, температура можетъ понизиться до величины, при которыхъ

¹⁾ G. Tammann, „Kristallisieren und Schmelzen“, Leipzig, I. A. Barth, 1903. Краткое изложеніе вопроса дано въ вступительной части диссертации Леенгардта: Ch. Leenhardt, *Thèse n° 1284 de Paris*, Hermann, 1908. См. также докладъ Б. Вейнберга Физическому Конгрессу „La fusion et la cristallisation“ т. I, стр. 449.

скорость перехода равна нулю или практически есть нуль, и тогда разновидность *A* достигаетъ состоянія, которое теоретически неустойчиво, на практикѣ же можетъ держаться, безъ преобразованія чрезвычайно долгое или даже неопредѣленно долгое время; такое состояніе называется метастабильнымъ.

Гернецъ привелъ недавно типичный примѣръ¹⁾: іодистая ртуть даетъ двѣ разновидности: краснаго цвѣта квадратную, устойчивую при температурахъ ниже 126°, и желтую орторомбическую, устойчивую выше 126°. Найдено, что при сгущеніи паровъ этого вещества (все равно, какой разновидности) на поверхности, температура которой можетъ быть безразлично выше или ниже 126°, возникаетъ желтая разновидность, которая продолжаетъ существовать при обыкновенной температурѣ. Препараты желтой іодистой ртути, полученные такимъ образомъ въ 1899 г., сохранились въ теченіе 10 лѣтъ безъ превращенія.

89. — Этимъ объясняется существованіе природныхъ полиморфныхъ разновидностей одного и того же вещества; обыкновенная температура можетъ входить въ область истинной устойчивости одной изъ этихъ разновидностей; другія, можетъ быть, всѣ, находятся въ условіяхъ теоретической неустойчивости, при которыхъ, однако, переходъ не можетъ имѣть мѣста. Число веществъ съ двумя природными разновидностями довольно велико; примѣрами могутъ служить углеродъ (алмазъ кубической системы и графитъ гексагональной или, можетъ быть, клиноромбической); другія вещества встрѣчаются въ трехъ природныхъ формахъ: двуокись титана (анатазъ и рутилъ квадратной системы и брукитъ орторомбической). Для нѣкоторыхъ изъ этихъ веществъ удалось путемъ повышенія температуры достигнуть превращенія одной изъ разновидностей. Такъ, углекислый кальцій встрѣчается въ природѣ въ двухъ формахъ: въ видѣ кальцита или исландскаго шпата (ромбодрической системы) и арагонита (орторомбической системы). Можно достигнуть перехода арагонита въ кальцитъ, начиная съ 400°; съ оптической точки зрѣнія, пластинка арагонита двуосна; выше 400° появляются одноосная мѣста, которая, согласно результатамъ различныхъ опытовъ, можно отождествить съ кальцитомъ; впрочемъ, скорость перехода еще чрезвычайно мала даже при болѣе высокихъ температурахъ.

¹⁾ D. Gernez, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 19 апрѣля 1909.

90. — Я указалъ, какъ мѣняется скорость перехода ниже температуры нормальнаго перехода; выше этой температуры скорость перехода послѣ сопряженія съ устойчивой разновидностью просто растетъ съ температурой; также и замедленія переходовъ при возрастаніи температуры не столь ясно выражены и менѣе извѣстны, чѣмъ замедленія переходовъ при убываніи температуры.

91. — **Образованіе кристаллическихъ зародышей.** — Возвратимся къ самопроизвольному образованію кристаллическихъ зародышей. Когда разновидность находится при температурѣ, при которой она неустойчива, то по всей ея массѣ могутъ образоваться кристаллическіе зародыши той разновидности, которая устойчива при этой температурѣ; напримѣръ, въ случаѣ переохлажденной жидкости Тамманнъ называетъ число твердыхъ зародышей, которые образуются за данное время въ единицѣ объема, самопроизвольной силой кристаллизаціи. Эта способность самопроизвольнаго образованія зародышей бываетъ перемѣнной; иногда она очень мала или даже практически равна нулю: конечно, послѣдній случай имѣетъ мѣсто лишь для тѣхъ веществъ, которая, подобно йодистой ртути, могутъ пройти промежутокъ температуръ, въ которомъ скорость перехода достаточно велика, не подвергаясь превращенію въ сколько-нибудь замѣтной степени. Въ другихъ случаяхъ эту способность можно было изучити; измѣненіе ея съ температурой ниже точки перехода аналогично измѣненію скорости перехода; начиная съ точки перехода, она возрастаетъ, проходитъ черезъ максимумъ и затѣмъ убываетъ до нуля при достаточномъ пониженіи температуры (ниперингъ, бетоль и др.).

Слѣдѣна была попытка установить съ точностью механизмъ образованія этихъ кристаллическихъ зародышей въ переохлажденныхъ жидкостяхъ. Можно думать, что такой зародышъ образуется въ случаѣ, когда нѣсколько молекулъ жидкости встрѣчаются въ такой ориентировкѣ, при которой онѣ могутъ оставаться соединенными, давая такимъ образомъ начало образованію маленькаго кристалла. Этотъ способъ образованія не зависитъ ни отъ какого вещества, посторонняго по отношенію къ переохлажденной жидкости. Часто, повидимому, играютъ роль и постороннія тѣла; напримѣръ, когда имѣемъ дѣло съ веществомъ, входящимъ въ лабораторный обиходъ, то маленькія частицы его, которыя могутъ быть раскаты въ

небольшомъ числѣ, безъ сомнѣнія, могутъ служить зародышами для кристаллизаціи. Не лишено вѣроятія, что часто ядрами кристаллическихъ зародышей служатъ очень маленькія частицы другихъ тѣлъ, напримѣръ, пылинки ¹⁾. Марсельнъ (Marcelin) имѣлъ случай наблюдать пылинки въ центрахъ кристаллизаціи; онъ доказалъ, что фильтрованіе уменьшаетъ число зародышей, а прибавленіе пылинокъ, напротивъ, увеличиваетъ это число. Далѣе мы увидимъ, что нѣкоторыя явленія, обнаруживаемая кристаллическими жидкостями, весьма правдоподобнымъ образомъ объясняются дѣйствіемъ, обусловленнымъ ориентировкой твердыхъ веществъ на молекулахъ кристаллической жидкости; это дѣйствіе можно было бы сопоставитъ съ предыдущимъ.

Пылинки играютъ также важную роль въ ступеніи насыщенныхъ паровъ воды, но эта роль въ данномъ случаѣ болѣе извѣстна. По причинамъ, изложеннымъ въ предыдущемъ, потребовало бы здѣсь слишкомъ много времени, упругость насыщеннаго пара вблизи выпуклой жидкой поверхности больше, чѣмъ вблизи плоской поверхности, и въ тѣмъ большей степени, чѣмъ сильнѣе выражена кривизна поверхности. Первая жидкія капельки, образующіяся при ступеніи, состоятъ всего лишь изъ нѣсколькихъ молекулъ, т. е. чрезвычайно малы; поверхность ихъ имѣетъ весьма большую кривизну, и для того, чтобъ онѣ продолжали возрастать, необходимо, чтобы онѣ находились въ парѣ, который являлся бы насыщеннымъ по отношенію къ ихъ поверхности, т. е. давленіе его должно въ достаточно сильной степени превышать нормальную упругость насыщеннаго пара. Если пересыщенность не слишкомъ сильна, и газообразная масса, частью которой является пересыщенный паръ, свободна отъ пыли, то ступеніе избытка пара происходитъ чрезвычайно медленно на стѣнкахъ сосуда по мѣрѣ того, какъ избытокъ пара разсѣивается вдоль стѣнокъ. Ступеніе при этихъ условіяхъ облегчается, если въ массѣ плаваютъ пылинки (онѣ имѣются всегда, если не принимать особаго предосторожностей); эти пылинки, весьма крупныя сравнительно съ молекулами, служатъ зародышами для первыхъ капелекъ.

Такую же самую роль здѣсь могутъ играть ионы, которые, какъ мы видѣли, состоятъ изъ маленькыхъ группъ молекулъ; если дѣйствовать ионизирующимъ излученіемъ на газообразную массу, содержащую пары надлежашей насыщенности, то каждый изъ образу-

¹⁾ R. Marcelin, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 8 марта 1909. Моренъ.

щихся ионовъ становится зародышемъ капельки. Прибавимъ, что именно этотъ опытъ далъ возможность считатьъ ионы: можно вычислить количество паровъ, ступившихъ въ воду, а изъ скорости паденія капелекъ въ воздухѣ выводить ихъ величину (28); такимъ образомъ, мы имѣемъ элементы, необходимые для опредѣленія числа капелекъ и, слѣдовательно, числа ионовъ, потому что каждый ионъ образуетъ капельку.

Были произведены опыты съ цѣлью изслѣдовать, имѣло ли бы ионизирующее излученіе аналогичное вліяніе на образованіе кристаллическихъ зародышей¹⁾. Маленькія капли сѣры (отъ 54 до 90 μ въ діаметрѣ), сжатая между стеклянными пластинками, кристаллизуются самопроизвольно лишь спустя довольно долгое время. Изъ двухъ пробъ, приготовленныхъ одинаковымъ образомъ и содержащихъ каждая большое число этихъ маленькихъ капелекъ, одна выставляется подъ дѣйствіе лучей радія, другая же защищена отъ этого излученія; при этомъ оказывается, что число капелекъ, кристаллизующихся въ данный промежутокъ времени, болѣе велико въ той пробѣ, которая была подвергнута дѣйствію радія, чѣмъ въ другой, и черезъ нѣсколько дней превышаетъ его въ три раза. Слѣдовательно, это излученіе благоприятствуетъ, повидимому, образованію кристаллическихъ зародышей.

92. — Теорія Тамманна о предѣлахъ кристаллическаго состоянія. — Только-что сказанное нами даетъ возможность изложить мысли Тамманна о предѣлахъ жидкаго, кристаллическаго и аморфнаго состояній вещества. Разсмотримъ сначала случай вещества, представляющаго лишь одну кристаллическую равновѣдность. По Тамманну кристаллическое состояніе соответствуетъ лишь определенной области температуръ и давленій; напримѣръ, при данномъ давленіи кристаллическое состояніе соответствуетъ по Тамманну определенному промежутку температуръ; при болѣе высокихъ температурахъ устойчивымъ состояніемъ будетъ жидкое, а при болѣе низкихъ — аморфное или стеклообразное. Переходъ отъ жидкаго состоянія къ кристаллическому, т. е. обыкновенное отвердѣваніе, совершается тѣмъ рѣзче, чѣмъ выше для разсматриваемой температуры самопроизвольная способность кристаллизаци и скорость перехода

(которая тогда является скоростью кристаллизаци); въ случаѣ же веществъ, въ которыхъ одна, или другая изъ двухъ скоростей, или обѣ онѣ чрезвычайно малы, вещество, какъ нетрудно понять, можетъ пройти промежутокъ температуръ, соответствующій кристаллическому состоянію, безъ того, чтобы установилось кристаллическое состояніе, и достигаетъ аморфнаго или стеклообразнаго состоянія, которое остается затѣмъ его нормальнымъ состояніемъ.

Понятно, что на это явленіе имѣетъ большое вліяніе скорость охлажденія; чѣмъ она больше, тѣмъ больше шансовъ на то, чтобы промежутокъ, соответствующій кристаллическому состоянію, былъ пройденъ, безъ того, чтобы установилось это состояніе. Въ нѣкоторыхъ веществахъ, какъ стекло, борный ангидридъ и смола, кристаллизаци столь трудна, что непрерывный переходъ отъ жидкаго состоянія къ аморфному является нормальнымъ явленіемъ; для такихъ веществъ невозможно достигнуть определеннымъ путемъ предѣлы жидкаго состоянія и кристаллическаго. Въ другихъ веществахъ, напротивъ, легко получить болѣе или менѣе длительное переохлажденіе, но трудно помѣшать кристаллизаци возникнуть и распространиться въ извѣстный моментъ; путемъ измѣненія скорости охлажденія Тамманну удалось получить въ аморфномъ или стеклообразномъ состояніи около пятидесяти изъ числа 150 веществъ, надъ которыми онъ производилъ свои опыты.

Если долго удерживать трудно кристаллизующееся вещество въ промежуткѣ температуръ, наиболее благоприятномъ для кристаллизаци, то можно достигнуть послѣдней: кусокъ стекла при продолжительномъ нагреваніи получаетъ кристаллическое строеніе, онъ разстекловывается (девитрифицируется). Извѣстна аналогичная девитрификація ячменнаго сахара при обыкновенной температурѣ. Такимъ образомъ удалось сообщить кристаллическое строеніе большинству стеклообразныхъ твердыхъ тѣлъ; борный ангидридъ является однимъ изъ тѣхъ немногихъ тѣлъ, для которыхъ эти опыты не удалась.

Что касается предѣловъ кристаллическаго состоянія и аморфнаго, то они должны соответствовать низкимъ температурамъ, при которыхъ скорость перехода несомнѣнно очень мала для всѣхъ тѣлъ; поэтому очень трудно опредѣлить ихъ опытнымъ путемъ.

При высокихъ давленіяхъ промежутокъ температуръ, соответствующій кристаллическому состоянію, по Тамманну сводится къ

¹⁾ L. Frischauer, *Comptes Rendus*, 10 мая 1909.

нуло, и такимъ образомъ можно было бы перевести любое вещество изъ жидкаго состоянія въ твердое аморфное черезъ непрерывный послѣдовательный рядъ устойчивыхъ состояній.

Эти соображенія пока еще не подтверждены полными опытными доказательствами, которыя, безъ сомнѣнія, трудно будетъ получить, но они, во всякомъ случаѣ, находятся въ связи съ тѣмъ, что мы сказали о полиморфныхъ переходахъ.

Заметимъ еще, что при тѣхъ условіяхъ, въ которыхъ обыкновенно наблюдается аморфное и стеклообразное состояніе твердыхъ тѣлъ, это состояніе можетъ быть не устойчивымъ, но т. н. метастабильнымъ, въ которомъ скорость перехода равна нулю.

93. — Мы видимъ, что, согласно этому представленію, общія условія перехода изъ жидкаго состоянія въ твердое должны довольно сильно отличаться отъ условий перехода изъ газообразнаго состоянія въ жидкое. Въ частности, въ первомъ переходѣ имѣтъ критической точки, какъ въ жидкостяхъ и газахъ, т. е. температуры, соответствующей такимъ условіямъ, при которыхъ свойства жидкости и пара становятся послѣдовательно все болѣе сходными, и переходъ изъ одного состоянія въ другое совершается при этомъ безъ помощи какой-нибудь внѣшней энергіи. Дѣйствительно, трудно было бы представить себѣ, чтобы свойства твердаго кристаллическаго вещества стремились совпасть съ свойствами изотропнаго вещества, какъ это имѣетъ мѣсто съ жидкостью. Такимъ образомъ по Тамману кристаллическая область ограничена со всѣхъ сторонъ условіями, въ которыхъ совершаются рѣзкія измѣненія свойствъ, т. е. вещество не можетъ перейти изъ кристаллическаго состоянія въ другое состояніе — аморфное, жидкое или газообразное, черезъ непрерывный рядъ устойчивыхъ состояній; оно должно подвергнуться измѣненію состоянія.

94. — Стараясь установить съ точностію предмудрѣя понятія, Тамманъ изучилъ до тридцати веществъ въ очень широкихъ границахъ температуры и давленія (до нѣсколькихъ тысячъ атмосферъ). Онъ сдѣлалъ при этомъ много интересныхъ наблюденій; въ частности, онъ открылъ множество новыхъ кристаллическихъ разновидностей, напримѣръ, двѣ для фенола, три для углероднаго ангидрида, четыре для йодистаго метилена. Оказалось, что и вода имѣетъ нѣсколько

твердыхъ разновидностей: при давленіяхъ выше 2000 атмосферъ могутъ существовать двѣ разновидности льда, отличающіяся отъ обыкновеннаго льда, и обѣ съ болѣею плотностію, чѣмъ вода. Тамману удалось прослѣдить отъ -20° приблизительно до -80° переходъ обыкновеннаго льда въ одну изъ этихъ двухъ плотныхъ разновидностей льда, при чемъ температура перехода мѣнялась въ зависимости отъ давленія. Повидимому, весьма часто могутъ существовать нѣсколько кристаллическихъ разновидностей одного и того же вещества; въ этихъ случаяхъ кристаллическая область вмѣщаетъ области устойчивости различныхъ разновидностей.

95. — Характеръ кристаллическихъ превращеній. — Въ предыдущемъ изложеніи кристаллическія превращенія были рассмотрѣны исключительно съ слѣдующей точки зрѣнія: при данной температурѣ возникаетъ рѣзкое измѣненіе всѣхъ свойствъ, и, слѣдовательно, выше и ниже этой температуры одно и то же вещество находится въ двухъ различныхъ состояніяхъ. Если допустить, что такой переходъ обратимъ, то къ нему можно примѣнить законы термодинамики; мы видѣли на нѣсколькихъ примѣрахъ, что опытъ подтверждаетъ результаты, выведенные изъ примѣненія этихъ законовъ. Словомъ, переходы разсматривались нами исключительно съ точки зрѣнія „измѣненія физическаго состоянія“, короче говоря, съ точки зрѣнія физики.

Если пожелаемъ попытаться опредѣлить съ точностію характеръ переходовъ, то передъ нами окажется задача другого рода, въ которой можно извѣстнымъ образомъ различать химическую точку зрѣнія и кристаллографическую.

96. — Съ химической точки зрѣнія задача выражается слѣдующимъ образомъ: одѣ ли и тѣ же или различныя молекулы соответствуютъ даннымъ двумъ разновидностямъ? Можно поставить этотъ вопросъ не только для твердыхъ разновидностей, но для всѣхъ разновидностей, для всѣхъ физическихъ состояній. Чтобы рѣшить его, слѣдуетъ опредѣлить молекулярные вѣса различнаго состоянія одного и того же вещества. Выше (40) мы познакомились съ тѣмъ, что извѣстно въ настоящее время по этому вопросу. Относительно твердыхъ веществъ имѣется очень мало данныхъ, и на поставленный вопросъ нельзя дать отвѣта.

Если бы двѣ кристаллическія разновидности одного и того же вещества давали жидкости, растворы или пары съ различными свойствами, и молекулярные вѣса ихъ (которые тогда могли бы быть опредѣлены) были различны между собой, то изъ этого можно было бы вывести съ нѣкоторой правдоподобностью, что молекулы этихъ двухъ кристаллическихъ разновидностей тоже различны. Но я не думаю, чтобы существовалъ хорошій примѣръ такого рода. Можно лишь привести примѣры, въ которыхъ установленное такимъ образомъ различіе можетъ быть сдѣлано между молекулами твердаго вещества и молекулами жидкости такого же состава. Такъ, плотность паровъ жидкаго хлористаго синерода въ три раза меньше плотности пара, получающагося отъ твердаго хлористаго синерода: молекула паровъ перваго выражается формулой $CNCl$, а втораго — $(CNCl)_2$; не лишено вѣроятности, что такое же различіе существуетъ между молекулами жидкости и молекулами твердаго вещества.

Органическая химія даетъ намъ множество примѣровъ, когда вещества имѣютъ одинъ и тотъ же вѣсовой составъ, но химическія свойства ихъ побуждаютъ насъ считать молекулы однихъ кратными по отношению къ другимъ или приписывать имъ различное строеніе. Но тогда мы имѣемъ дѣло съ дѣйствительно различными веществами съ неодинаковыми химическими свойствами, и области устойчивости ихъ не граничатъ другъ съ другомъ, т. е. они вовсе неспособны къ переходамъ, обратимымъ при извѣстной температурѣ. Сюда относятся столь разнообразныя случаи полимеріи и изомеріи.

Тѣ нѣсколько данныхъ, которыя извѣстны относительно молекулярныхъ вѣсовъ твердыхъ веществъ и кристаллическихъ жидкостей, показываютъ, что а ргіогі молекулы твердыхъ веществъ ничѣмъ не отличаются отъ молекулъ жидкостей или газовъ; поэтому нѣтъ больше никакого основанія думать, что различныя кристаллическія разновидности одного и того же вещества соотвѣтствуютъ различнымъ молекуламъ; что именно происходитъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, долженъ рѣшить опытъ.

97.— Съ кристаллографической точки зрѣнія задача можетъ быть поставлена такъ: какъ совершается переходъ одной кристаллической разновидности въ другую? Относительно этого можно принять нѣсколько гипотезъ: во-первыхъ, если допустить, что въ моментъ нѣкотораго кристаллическаго перехода измѣнилась химическая

молекула, то это измѣненіе могло бы повлечь за собой полную перемѣну въ кристаллической сѣткѣ, глубокое измѣненіе свойствъ. Можно также допустить, что химическая молекула остается та же, а кристаллическая частица, образуемая изъ опредѣленнаго числа химическихъ молекулъ, измѣнилась при температурѣ перехода вслѣдствіе того, что выше этой температуры расположеніе молекулъ иное, чѣмъ ниже ея; въ такомъ случаѣ это измѣненіе кристаллической частицы также можетъ вызвать глубокое измѣненіе въ сѣткѣ. Кромѣ того возможно, что измѣненіе, будь то въ молекулѣ или въ частицѣ, не влечетъ за собой измѣненія сѣткѣ; при этомъ можетъ все-таки произойти измѣненіе свойствъ, т. е. аллотропическій переходъ безъ измѣненія кристаллической формы. Наконецъ, возможно еще превращеніе кристаллической формы въ другую безъ всякаго измѣненія въ молекулѣ или въ кристаллической частицѣ, но лишь съ другимъ расположеніемъ частицъ.

Наблюдавшіяся факты столь разнообразны, что здѣсь, вѣроятно, могутъ представиться всѣ случаи.

Напримѣръ, при переходѣ октаэдрической и призматической разновидностей сѣры происходитъ, повидимому, глубокое измѣненіе, разрушеніе кристаллической сѣткѣ; въ тотъ моментъ, когда призматическую сѣру въ неустойчивомъ состояніи приводятъ въ соприкосновеніе съ октаэдрической сѣрой, каждая призма раздѣляется, не измѣняя своей внѣшней формы, на множество маленькихъ октаэдрическихъ кристалловъ; точно такъ же октаэдры при достаточномъ нагрѣваніи испытываютъ аналогичную деитрификацію и превращаются въ призмѣ.

Столь же явственную деформацию сѣткѣ мы встрѣчаемъ и въ превращеніи протокатеховой кислоты: трислинныя призмы, полученныя при повышенной температурѣ, заканчиваются основаніемъ, почти перпендикулярнымъ къ ихъ длинѣ; въ моментъ перехода призмы изгибаются безъ замѣтнаго измѣненія ихъ основанія, и вслѣдствіе этого образуютъ съ основаніемъ уголь въ 55° .

При превращеніи іодистаго серебра тоже происходитъ деформация сѣткѣ, но слабая и въ направленіи, которое, такъ сказать, предъугадывается предшествующимъ термическимъ расширеніемъ: при обыкновенной температурѣ іодистое серебро имѣетъ удлиненные ромбоэдрическіе кристаллы, при повышеніи же температуры ось ромбоэдра укорачивается, а ширина, напротивъ, увеличивается, такъ что

ромбоэдр стремится принять форму куба, и в результате получается изменение объема; при температурѣ въ 146° , когда совершается переходъ, ромбоэдръ еще не превратился въ кубъ, и тогда происходитъ рѣзкое изменение съ сокращеніемъ объема и переходомъ въ кубическую форму. Аналогичные случаи встрѣчаются въ большемъ числѣ, при чемъ изменение свойствъ въ точкѣ перехода можетъ быть болѣе или менѣе слабымъ вплоть до того, чтобы стать незамѣтнымъ.

98. Довольно большое число случаевъ полиморфизма получается слѣдующимъ образомъ: кристаллъ образуется изъ группировки или сплетенія кристаллическихъ элементовъ опредѣленной симметріи, при чемъ группа образуетъ ансамбль съ кажущейся симметріей болѣе высокаго порядка. При извѣстной температурѣ кристаллъ, дѣйствительно, получаетъ эту болѣе высокую симметрію.

Дадимъ сперва примѣры: обыкновенные кристаллы борачита (хлоробората магнія) кажутся кубическими; въ дѣйствительности же они лишь псевдокубическіе, и изученіе ихъ оптическихъ свойствъ или фигуръ травленія показываетъ, что они составлены изъ группировки орторомбическихъ элементовъ. При 265° кристаллы борачита становятся, дѣйствительно, кубическими и, съ оптической точки зрѣнія, изотропными безъ замѣтнаго изменения въ своей формѣ; это превращеніе сопровождается сокращеніемъ объема и поглощеніемъ тепла и отличается обратимостью.

Встрѣчается большое число случаевъ, которые въ принципѣ аналогичны описанному, но обнаруживаютъ, однако, большое разнообразіе явленій: иногда, какъ въ борачитѣ, группировка образуется изъ вполне различныхъ элементовъ. Но часто элементы мало различимы и сплетены болѣе или менѣе тонкимъ образомъ до того, что становятся незамѣтными; это происходитъ въ весьма часто встрѣчающемся случаѣ, когда форма съ менѣе высокой симметріей близка къ формѣ съ болѣе высокой симметріей, составленной путемъ группировки. Мы находимъ тогда случаи, которые уже не являются, собственно говоря, случаями полиморфизма, разсмотрѣннаго нами.

Напримѣръ, боленитъ (9PbCl_2 , 8CuO , 3AgCl , $9 \text{H}_2\text{O}$) составленъ изъ псевдокубической группировки квадратныхъ элементовъ; въ ихъ, которыхъ экземплярахъ эти элементы могутъ быть вполне различены

въ другихъ же они перемѣшаны болѣе тѣсно, а въ нѣкоторыхъ другихъ ихъ нельзя уже различить, такъ что эти элементы кажутся въ самомъ дѣлѣ кубическими. Можно было бы, слѣдовательно, сказать, что боленитъ диморфенъ и бываетъ то квадратной, то кубической системы, но мы уже не имѣемъ здѣсь полиморфизма въ томъ смыслѣ, въ какомъ мы понимали его до сихъ поръ, съ явственно выраженнымъ переходомъ и областью устойчивости.

Въ троякихъ уксуснокислыхъ соляхъ, изученныхъ Вурбовымъ, сплетеніе элементовъ тоже можетъ быть болѣе или менѣе тѣснымъ, но тонкимъ до невидимости оно становится при повышеніи температуры; при охлажденіи снова обнаруживается характеръ явственной группировки. Въ этомъ случаѣ изменение температуры играетъ, слѣдовательно, роль въ измененіи свойствъ кристалла, хотя здѣсь нельзя говорить о полиморфномъ превращеніи при опредѣленной температурѣ.

Наконѣцъ, иногда даже при довольно явственной группировкѣ элементовъ съ болѣе низкой симметріей свойства при измененіи температуры переходятъ непрерывнымъ образомъ отъ этой симметріи къ болѣе высокой симметріи; таковъ случай двойной сернокислой соли натрія и калия $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{Na}$, которая даетъ псевдогексагональные кристаллы, составленные изъ моноклиническихъ элементовъ, и при повышеніи температуры становятся въ самомъ дѣлѣ гексагональными безъ нарушенія непрерывности (по Госнеру).

Можно замѣтить еще слѣдующее: въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ группировка элементовъ опредѣленной симметріи воспроизводитъ приблизительно образомъ болѣе высокую симметрію, и при извѣстной температурѣ эта послѣдняя симметрія устанавливается рѣзкимъ образомъ, явленіе можетъ быть объяснено соответственнымъ вращеніемъ кристаллическихъ частицъ различныхъ элементовъ безъ деформаціи ихъ сѣти.

99. — Впоследствии, когда мы будемъ говорить о желѣзѣ (168), намъ придется познакомиться съ аллотропическими превращеніями, въ которыхъ кристаллическая система остается та же, т. е. кубическая, при чемъ одно изъ этихъ превращеній съ кристаллографической точки зрѣнія проявляется лишь въ большемъ обиліи октаэдрическихъ плоскостей въ одной изъ разновидностей, а другое превращеніе съ кристаллографической точки зрѣнія совершенно незамѣтно.

Этих нѣсколькихъ примѣровъ достаточно, чтобы показать разнообразіе явленій полиморфизма; какъ замѣтилъ Валлеранъ (Wallerant), надѣяться на удовлетворительное объясненіе ихъ можно будетъ лишь послѣ того, какъ мы будемъ имѣть хорошую теорію кристаллизаціи¹⁾.

¹⁾ Вырубовъ (V. Wyrouboff), *Bulletin de la Société française de minéralogie*, 1890. — Ch. Friedel, статья „Polymorphisme“ въ 2-мъ дополненіи къ словарю Вюрца (Würz). — П. Гротъ, „Введеніе въ химическую кристаллографію“, изд. „Математикъ“, Одесса, 1911. — F. Wallerant, „Cristallographie“, т. VI, Paris, Béranger, 1909.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

АНИЗОТРОПНОСТЬ, ВЫЗВАННАЯ ВНЕШНИМИ ДѢЙСТВИЯМИ.

Мы видѣли, что кристаллы характеризуются правильнымъ измѣненіемъ свойствъ въ зависимости отъ направленія. Въ веществахъ, которыя при обыкновенныхъ условіяхъ изотропны, можно назвать аналогичное правильное измѣненіе нѣкоторыхъ свойствъ, надѣленное известной симметрией; эта анизотропность исчезаетъ вмѣстѣ съ физическими дѣйствіями, которыя производятъ ее: это временная анизотропность. Она представляетъ интересъ благодаря тѣмъ свѣдѣніямъ, которыя она доставляетъ намъ о симметричности дѣйствій, вызывающихъ ее, и вслѣдствіе того обстоятельства, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ удалось установить съ точностью ихъ механизмъ.

100. Временная анизотропность, вызванная въ изотропныхъ веществахъ. Она получается, когда изотропное вещество подвергается такимъ внешнимъ дѣйствіямъ, какъ давленіе, электрическое поле, магнитное поле: эти дѣйствія, отличающіяся самою известной диссимметричностью, сообщаютъ ее изотропному веществу, и она можетъ проявиться въ нѣкоторыхъ свойствахъ послѣдняго.

Возьмемъ кусокъ изотропнаго стекла; подвергнемъ его сперва равномерному давленію черезъ газъ или жидкость, окружающую его со всѣхъ сторонъ; онъ остается изотропнымъ. Теперь подвергнемъ его механическому неравномерному дѣйствію, сгибанію, крученію, боковому давленію; кусокъ стекла перестаетъ быть изотропнымъ, и легко, напримѣръ, обнаружить, что онъ становится двупреломляющимъ. Въ томъ простомъ случаѣ, когда дѣйствіе параллельна плоскости куска стекла сдвигаются между скимающимися плитками тисковъ, стекло приобретаетъ оптическія свойства однооснаго кристалла, ось котораго перпендикулярна къ сдвинутой плоскости. Вызванное такимъ способомъ двойное лучепреломленіе, впрочемъ, слабо; при давленіи въ 10 килограммовъ на квадратный миллиметръ разность между наибольшей и наименьшей скоростями свѣта въ сдвинутомъ стеклѣ (или, что сводится къ тому же, разность между крайними показателями преломленія) составляетъ около $\frac{1}{1000}$ ихъ величины.

Замѣтимъ, что, сжимая такимъ образомъ стеклянную пластинку съ параллельными плоскостями, мы подвергаемъ ее физическому дѣйствию, симметричному котораго такая же, какъ цилиндра вращенія вокругъ оси, перпендикулярной къ сдавливаемымъ плоскостямъ. Нельзя, следовательно, найти въ измѣненіи свойствъ съ направлениемъ большую степень диссиметричности, чѣмъ та, которой обладаетъ подобный цилиндръ; какъ мы уже указали выше (50), эта диссиметричность можетъ не оказать никакого вліянія на распределение нѣкоторыхъ свойствъ. Появляющіяся здѣсь оптическія одноосныя свойства совмѣстима, конечно, съ характеромъ симметріи цилиндра вращенія.

Подобно тому, какъ въ изотропномъ веществѣ можно вызвать диссиметричность, точно такъ же можно усилить диссиметричность вещества, которое уже анизотропно, напримеръ, сжимая кристаллъ по направленію, не перпендикулярному къ главной оси; такимъ образомъ, кристаллу кубической системы можно сообщить оптическія свойства однооснаго кристалла, одноосному кристаллу свойства двуоснаго и т. д. Измѣненія имѣютъ величину такого же порядка, какъ и въ случаѣ изотропныхъ веществъ.

Упомянемъ, что натяженія, которыя очень часто имѣютъ мѣсто въ стеклообразныхъ веществахъ, если охлажденіе ихъ было произведено не вполнѣ правильно, вызываютъ въ нихъ дѣйствія такого же рода, какъ внѣшнія давленія или натяженія (закаленные стекла).

101. — Аналогичныя же явленія удалось вызвать и въ нѣкоторыхъ жидкостяхъ, но условия опыта должны отличаться отъ прежнихъ вслѣдствіе подвижности жидкостей. Въ жидкости помѣщаются, напримеръ, двѣ параллельныя твердыя пластинки, которыя можно быстро сближать или отдалять одну отъ другой; въ моментъ, когда производятъ движеніе, въ жидкости обнаруживаются оптическія явленія, характерныя для двойного лучепреломленія; собственно говоря, при такихъ условіяхъ опять удастся лишь съ весьма вязкими жидкостями, какъ лаки, канадскій бальзамъ, застывшій въ видѣ студія желатинъ, водный растворъ метафосфорной кислоты. Опытъ удастся съ нѣкоторыми болѣе подвижными жидкостями, какъ рициновое масло, водные растворы желатина даже малой концентрации (2% или меньше), если пользоваться слѣдующимъ болѣе дѣйствительнымъ способомъ: въ жидкости помѣщаются другъ противъ друга два винта, которые вра-

щаются въ противоположномъ направленіи и потому постоянно сжимаютъ или растягиваютъ жидкость, заключенную между ними ¹⁾.

Слѣдуетъ замѣтить, что всѣ жидкости, въ которыхъ можно вызвать этими способами двойное лучепреломленіе, либо явственно обнаруживаютъ принадлежность къ классу коллоидальныхъ растворовъ, т. е. зернистаго строенія, либо же являются, по крайней мѣрѣ, разнородными. Результаты оказались отрицательными для всѣхъ чистыхъ жидкостей съ опредѣленнымъ химическимъ составомъ и для однородныхъ растворовъ. Такимъ образомъ полученіе двупреломленія, повидимому, связано съ зернистымъ строеніемъ жидкости.

Это же самое замѣчаніе мы сдѣлали по поводу опытовъ Шведова (30), обнаруживающихъ въ извѣстныхъ жидкостяхъ нѣкоторую малую твердость; въ обоихъ случаяхъ рѣчь идетъ, впрочемъ, объ аналогичныхъ явленіяхъ: въ опытахъ Шведова жидкое состояніе аналогично состоянію деформированнаго твердаго вещества, а здѣсь двупреломленіе аналогично тому, которое сопровождается деформациою твердыхъ веществъ.

Только что изученные нами случаи временнаго двупреломленія жидкостей, являясь, повидимому, связанными съ ихъ зернистымъ строеніемъ, могутъ также быть сопоставлены съ тѣми, которые мы рассмотримъ ниже (104), и которые соотвѣтствуютъ дѣйствию электрическаго или магнитнаго поля на системы, составленныя маленькими частицами, поднятыми въ жидкости; что касается этихъ послѣднихъ, то мы ниже укажемъ гипотезу относительно ихъ механизма.

102. — Временную анизотропность изотропныхъ веществъ можно вызвать еще дѣйствіемъ электрическаго или магнитнаго поля, которое мы для упрощенія будемъ считать однороднымъ, т. е. такимъ, въ которомъ электрическая или магнитная сила постоянна по величинѣ и направленію. Эти поля представляютъ различныя свойства, опредѣляемая либо способомъ ихъ полученія, либо дѣйствіями, которыя они производятъ. Каждое изъ этихъ свойствъ обнаруживаетъ извѣстную симметрію, и совокупность этихъ симметрій даетъ возможность опредѣлить нѣкоторую симметрію, характерную для электрическаго или магнитнаго поля; подобно тому, какъ симметрію, приписываемая веществу, составляющему кристаллъ, есть наибольшая.

¹⁾ G. de Metz, «La double réfraction accidentelle dans les liquides». Paris, Gauthier-Villars (Collection Scientia).

шая, какая совместима с совокупностью его векторных свойств, так же точно и симметрия, которую мы должны приписать, например, электрическому полю, есть наибольшая, какая совместима с его свойствами. Элементы симметрии, которые мы должны таким образом считать характерными для электрического поля, таковы же, какими обладает прямой усеченный конус с круговым основанием, а элементы симметрии, характерные для магнитного поля, таковы же, как и системы, образуемой цилиндром вращения, вращающимся вокруг своей оси ¹⁾.

Поэтому система, образуемая изотропным веществом, помещенным, например, в электрическое поле, уже не изотропна, но отличается диссимметричностью электрического поля, и опыт показывает, что эта диссимметричность является на некоторую его свойства. Так, кусок стекла, введенный в электрическое поле, становится двупреломляющим (явление Керра) и обнаруживает сходство с одноосным кристаллом, имеющим ось, параллельную электрическому полю, т. е. его оптические свойства претерпели такое же изменение, какое они получили бы под действием давления или натяжения параллельно электрическому полю. Ясно, что действие электрического поля здесь больше симметрично, чем само электрическое поле, потому что направление, параллельное оси одноосного кристалла, имеет одинаковые свойства в обе стороны, что не имеет места для направления оси усеченного конуса; действие больше симметрично, чем причина. Диссимметричность кристалла увеличивается действием электрического поля в тех же условиях, что и от сжатия.

Эти действия, впрочем, столь слабы, что из векторных свойств изучено было лишь изменение оптических свойств; обнаружено было изменение длины в направлении поля, и это явление представлять такую же диссимметричность, как и оптические свойства.

Найдено также, что жидкости, помещенные в электрическое поле, становятся двупреломляющими, как и стекло; одноосная оптическая симметрия характеризует это явление для жидкостей так же, как и для твердых веществ. Под действием электрического поля становятся двупреломляющими те жидкости, которые представляют собой дурные проводники электричества, и можно сказать,

¹⁾ P. Curie, *Journal de Physique*, 3-я серия, т. III, стр. 393, 1894. — *Oeuvres*, изд. Французского Физического Общества, стр. 118, Paris, Gauthier-Villars, 1908.

что все жидкости, отличающиеся дурной проводимостью, имеют это свойство; весьма редкие исключения, на которые указывают, не вполне доказаны. Напротив, жидкости, отличающиеся достаточной проводимостью, как водные растворы солей, нечувствительны к действию электрического поля; чистая вода, которая представляет собой весьма дурной проводник, дает это явление.

103. — Что касается диссимметричности, которую магнитное поле сообщает изотропному веществу, то Коттон и Мутон открыли недавно явление, относящееся к жидкостям и даже к переохлажденным жидкостям с вязкой консистенцией, доходящей почти до твердого состояния; подобно предыдущим явлениям, это последнее было открыто благодаря оптическим свойствам ¹⁾. Эти жидкости становятся двупреломляющими, если поместить их в сильном магнитном поле, какое получается между сближенными полюсами большого электромагнита. Все изученные органические жидкости, принадлежащие к так называемому ароматическому ряду, обнаруживают это магнитное двупреломление; напротив, [в жидкостях жирного ряда не было получено никакого двупреломления. Магнитная двупреломляемость особенно велика в нитробензоле, где разность между показателями преломления составляет около $0,5 \cdot 10^{-3}$ для магнитного поля в 18500 С.-Г.-С. единицы.

Замечательно, что электрическое двупреломление нитробензола, которое также очень велико, обнаруживает такие же свойства, как и магнитное преломление его, так что следует, повидимому, допустить для обоих явлений один и тот же механизм, о котором речь будет ниже (107, 2^o).

104. — Анизотропность, произведенная действием электрического или магнитного поля на системы, состоящие из маленьких частичек, подвешенных в жидкости ²⁾. — Мы видели, что очень маленькие частички в жидкости менее плотной,

¹⁾ A. Cotton и H. Mouton, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 22 июля 1907, 20 июля 1908 и 2 августа 1908.

²⁾ См. A. Cotton и H. Mouton, «Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques», т. IX. — G. de Metz, «La double réfraction accidentelle dans les liquides», — G. Meslin, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1903, *passim*. — J. Chaudier, *Thèse de Paris*, n° 1299 и *Annales de Chimie et de Physique*, 8-я серия, т. XV, стр. 67, 1908.

чѣмъ онѣ, падаютъ съ чрезвычайной медленностью (28); пользуясь этимъ, можно получить и изучить смѣси, состоящая изъ частичекъ, подвѣшенныхъ въ жидкости. Подобныя смѣси могутъ быть получены различными способами; можно, напримѣръ, истолочь въ мелкій порошокъ твердое вещество и непосредственно смѣшать порошокъ съ выбранной жидкостью; можно также воспользоваться порошокъ съ выбранной жидкостью; можно также воспользоваться какой-нибудь химической реакціей, медленно дающей твердое вещество, напримѣръ, смѣшать два разбавленныхъ раствора; образующіяся частички, сперва чрезвычайно малыя, растутъ съ большей или меньшей быстротой, и, наконецъ, становятся настолько крупными, что падаютъ на дно сосуда. Путемъ видоизмѣненія этого послѣдняго способа можно приготовить коллоидальные растворы, къ которымъ мы еще вернемся; пока для нашей цѣли достаточно замѣтить, что они состоятъ изъ частичекъ, подвѣшенныхъ въ жидкости. Эти частички меньше тѣхъ, которыя могутъ быть получены толченіемъ, и при обыкновенныхъ условіяхъ онѣ невидимы подъ микроскопомъ; смѣси, которыя онѣ образуютъ съ жидкостями, отличаются особенной устойчивостью.

При обыкновенныхъ условіяхъ эти смѣси являются изотропными; но если помѣстить ихъ въ электрическомъ или магнитномъ полѣ, онѣ могутъ сдѣлаться двупреломляющими, и оптическія свойства ихъ тогда такія же, какъ и въ одноосномъ кристаллическомъ веществѣ съ осью, параллельною полю, т. е. характеръ этого двупреломленія таковъ же, какъ и въ тѣхъ родахъ искусственно вызваннаго двупреломленія, которые мы только-что изучили. Но въ данномъ случаѣ строеніе смѣси дадо возможность проникнуть въ механизмъ явленія, которое состоитъ, повидимому, въ ориентировкѣ частичекъ подъ дѣйствіемъ электрическаго или магнитнаго поля. Эта ориентировка можетъ быть обусловлена двумя причинами, которыя дѣйствуютъ въ разсматриваемыхъ опытахъ либо сообща, либо отдѣльно: если подвѣшенная частичка сама по себѣ анизотропна, то ихъ электрическа и магнитная свойства неодинаковы въ различныхъ направленіяхъ; теорія показываетъ, что вслѣдствіе этого частички стремятся ориентироваться въ соответствующемъ полѣ такимъ образомъ, чтобы одно изъ ихъ направленій, напримѣръ, направленіе наибольшаго намагничиванія, было параллельно магнитному полю. Если же частички изотропны, но не имѣютъ шаровой формы, то можно показать, что онѣ стремятся расположиться такимъ образомъ, чтобы одно изъ ихъ измѣреній (напримѣръ, наибольшее) было параллельно полю. Обѣ при-

чины ориентировки могутъ дѣйствовать одновременно, если частички анизотропны и не имѣютъ сферической формы.

Непрерывныя движенія молекулъ жидкости сообщаются подвѣшеннымъ частичкамъ, и движенія послѣднихъ тѣмъ быстрее и безпорядочнѣе, чѣмъ онѣ меньше. При обыкновенныхъ условіяхъ частички послѣдовательно принимаютъ въ зависимости отъ случая всѣ ориентировки; дѣйствіе электрическаго или магнитнаго поля стремится дать имъ правильную ориентировку, но движенія, въ которыхъ онѣ участвуютъ, сопротивляются съ извѣстной силой правильной и постоянной ориентировкѣ, и въ результатѣ каждая частичка, которая первоначально располагалась въ зависимости отъ случая по всѣмъ направленіямъ, приблизительно придерживается въ среднемъ опредѣленной ориентировки. Понятно, что полученная средняя ориентировка выражена тѣмъ рѣче, чѣмъ сильнѣе поле; если поле отличается достаточнымъ напряженіемъ, то всѣ частички, въ концѣ концовъ, получаютъ одну и ту же ориентировку. Доказано, дѣйствительно, что двупреломленіе, полученное въ данной жидкости съ подвѣшенными частичками, усиливается, напримѣръ, вмѣстѣ съ напряженіемъ магнитнаго поля и, по мѣрѣ усиленія поля, стремится къ максимальному предѣльному значенію.

105. — Оптическія явленія, которыя обнаруживаетъ наблюденіе, отличаются сложностью, и я изложу ихъ лишь въ общихъ чертахъ; они находятся въ согласіи съ только-что описаннымъ механизмомъ. Они измѣняются въ зависимости отъ размѣровъ частичекъ. Двупреломленіе не получается, когда размѣры частичекъ превышаютъ нѣсколько десятыхъ миллиметра; съ помощью меньшихъ частичекъ, полученныхъ путемъ растиранія въ ступкѣ, достигается тѣмъ сильнѣе выраженное двупреломленіе, чѣмъ меньше частички. Для коллоидальныхъ растворовъ, частички которыхъ гораздо меньше предлушшихъ (въ среднемъ отъ 10 до 80 μ), двупреломленіе можно было бы получить лишь при дѣйствіи магнитнаго поля на коллоидальные растворы, частички которыхъ содержатъ желѣзо (коллоидальный желѣзный гидратъ, или желѣзо Брауэ, и др.) преломленіе въ этомъ случаѣ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ крупнѣе зерна; въ связи съ предлушими результатами это доказываетъ, повидимому, что наиболѣе благоприятныя условія для получения двупреломленія соответствуютъ нѣкоторой средней величинѣ частичекъ.

Действуя на жидкости с подвешенными частицами электрическим или магнитным полем, можно получить также явление дихроизма¹⁾, которое особенно хорошо выражено, если подвешенные частицы имеют крупные размеры. Эти различные оптические свойства дают возможность познакомиться с формой и возможной анизотропностью частиц, которая их обуславливают.

106. — Если подвешенная в жидкости частица достаточно велика, и предельная оптическая явления хорошо выражены, то такая смесь часто обнаруживает в слабой степени дихроизм и дупреломление при полном отсутствии электрического или магнитного поля. Это объясняется действием силы тяжести: эти довольно крупные частицы падают в жидкости с малой скоростью; они стремятся разместиться таким образом, чтобы жидкость оказывала возможно меньшее сопротивление их движению, т. е. они стремятся получить ориентировку, аналогичную той, которая обуславливается электрическим или магнитным полем.

Оптические свойства, произведенная ориентировкой подвешенных частиц, можно фиксировать. Например, к коллоидальному раствору железного гидрата прибавляют немного желатина и подвергают его действию магнитного поля электромагнита; раствор делается дупреломляющим; затем ждут, чтобы масса во время действия магнитного поля сгустилась в студень; получается дупреломляющий студень, который сохраняет двойное лучепреломление и после устранения поля, так как частицы сохраняют в студеи то расположение, которое они получили под действием поля. Можно даже показать, что этот студень имеет тогда сходство с магнитом (слабо намагниченным): железосодержащие частицы намагничиваются под действием магнитного поля и, сохраняя свое расположение, образуют своей совокупностью магнит.

¹⁾ О веществе говорят, что оно отличается дихроизмом, если поглощательное действие, которое оно оказывает на поляризованный свет, зависит от направления колебания света по отношению к этому телу. Допускают, что световые колебания поляризованного луча совершаются в плоскости определенном направлении в плоскости, перпендикулярной к лучу. Можно поэтому обнаружить дихроизм, если направить поляризованный луч перпендикулярно на пластинку, ограниченную параллельными плоскостями, и рассмотреть, изменяется ли яркость прошедшего луча при поворачивании пластинки вокруг самой себя. Дихроизм есть одно из проявлений анизотропии вещества.

107. — Различные случаи оптической анизотропии можно сопоставить с теми, которые мы только что изучили.

1° Мы видели (101), что, подвергая жидкости известным механическим действиям, можно получить дупреломление лишь в том случае, когда жидкость отличается разнородностью; придется, следовательно, предположить, что получение дупреломления зависит, как в предыдущих явлениях, от ориентировки частиц находящихся в жидкости. В самом деле, нетрудно понять, что частицы стремятся расположиться таким образом, чтобы представить возможно меньшее зацепление общими движениями, вызванными в жидкости, и вследствие этого стремятся ориентироваться.

2° Мы видели также (102 и 103), что чистые жидкости, например, нитробензол, становятся дупреломляющими под действием электрического или магнитного поля; оба явления имеют один и тот же характер, такой же, как и дупреломление, приобретаемое коллоидальными растворами под действием магнитного поля. Нужно, следовательно, допустить, что дупреломление, приобретаемое чистыми жидкостями, также обуславливается ориентировкой известных элементов; так как в этих жидкостях нет подвешенных частиц, то гипотеза, согласно которой ориентируются сами молекулы, является наиболее простой и наилучшим образом согласуется с всеми данными опытов²⁾.

Тот факт, что магнитное дупреломление наблюдается также в переохлажденных жидкостях, вязкость которых возрастает как бы до твердого состояния (бетоль, сало), повидимому, не подтверждает этого взгляда; достаточно, однако, допустить, что в стеклообразных веществах молекулы обладают еще известной свободой ориентировки³⁾.

3° С помощью катодного распыления можно получить металлические пластинки, тонкие до прозрачности. Это явление состоит в следующем. Когда через трубку с весьма разреженным газом пропускают электрические разряды, то от катода отбываются очень маленькие металлические частицы, которые прикрываются к стенкам трубки или к стеклянным пластинкам, расположенным с этой целью в трубке, и образуют здесь прочно пристающие

¹⁾ A. Cotton и H. Mouton, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 20 июля 1908.

²⁾ Там же, 2 авг. 1909.

пластинки ¹⁾. Эти металлическія слои кажутся непрерывными, и даже съ помощью ультрамикроскопа нельзя открыть въ нихъ зернистаго строенія. Но ихъ можно получить при такихъ условіяхъ, чтобы они обладали двупреломленіемъ и дихроизмомъ ²⁾; то, что мы сейчасъ видѣли, наводитъ на мысль, что и въ этомъ случаѣ эти оптическія свойства также обусловлены нѣкоторой ориентировкой частицъ, составляющихъ эти металлическія пластинки. Если во время своего образованія онѣ свободны отъ всякаго направляющаго воздѣйствія, то онѣ образуются несомнѣно путемъ скопленія выбрасываемыхъ маленькихъ частицъ, располагающихся по всякъмъ направленіямъ и болѣе или менѣе прочно склеивающихся отъ дѣйствія удара. Если же въ этомъ участвуетъ направляющее дѣйствіе, напримѣръ, электрическаго или магнитнаго поля, находящагося внутри трубки во время прохожденія разрядовъ, или также дѣйствіе внѣшняго магнитнаго поля, то частицы, несомнѣно, ориентируются и такимъ образомъ даютъ описанная оптическія свойства пластинкамъ, которыя образуются изъ нихъ ³⁾.

¹⁾ О технической сторонѣ опыта см.: L. Houllevigue, *Journal de Physique*, 4-е серія, т. IV, стр. 396, 1905. — Механизмъ явленія состоитъ, повиданному, въ слѣдующемъ: частицы, заряженныя положительнымъ электричествомъ, притягиваются со всѣхъ сторонъ трубки къ отрицательному электроду или катоду; онѣ ударяются съ большою скоростью о поверхность послѣдняго и отрываютъ отъ нея металлическія частички. См. Ch. Maurain, *Comptes Rendus*, 26 декабря 1905.

²⁾ Kundt, *Wiedemann's Annalen*, т. XXVII, стр. 59, 1886. — Dessau, тамъ же т. XXIX, стр. 353; 1886. — Braun, *Annalen der Physik*, т. XVI, стр. 1 и 238; 1905. — Ch. Maurain, *Comptes Rendus*, апрѣль, 1906.

³⁾ Электропроводность тѣхъ изъ пластинокъ этого рода, которыя отличаются дихроизмомъ, мѣняется также въ зависимости отъ направленія; она наиболѣе велика въ направленіи наибольшей поглощаемости свѣтовыхъ колебаній; теоретическія соображенія показываютъ, что это послѣднее направленіе должно быть то именно, по которому ориентированы наибольшія измѣренія частицъ; повидно, что въ этомъ направленіи электропроводность имѣетъ наибольшую величину.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

МЯГКІЕ КРИСТАЛЛЫ. ЖИДКІЕ КРИСТАЛЛЫ. КРИСТАЛЛИЧЕСКІЯ ЖИДКОСТИ ¹⁾.

108. — Геометрическая форма и свойства твердыхъ кристалловъ могутъ быть объяснены расположеніемъ въ геометрической сѣти сходныхъ и сходнымъ образомъ ориентированныхъ частицъ. Мы видѣли выше, что анизотропность, характеризуемая оптическими свойствами въ родѣ тѣхъ, которыми отличаются кристаллы, можетъ быть порождена различными внѣшними дѣйствіями, и что въ большемъ числѣ случаевъ эта анизотропность можетъ быть объяснена общей частичной или полной ориентировкой, вызванной этими внѣшними движеніями.

Леманъ (Lehmann) и нѣкоторые другіе физики изучали анизотропныя вещества, которыя по своей консистенціи отличаются отъ твердыхъ кристалловъ, хотя анизотропность ихъ характеризуется сходными же оптическими свойствами; эти вещества либо болѣе или менѣе мягкія, либо же совершенно жидкія. Въ большинствѣ опытовъ анизотропность получалась безъ всякаго дѣйствія извнѣ, такъ что она должна быть приписана молекулярнымъ дѣйствіямъ, аналогичнымъ съ тѣми, которыми опредѣляется образование твердыхъ кристалловъ; но здѣсь эти дѣйствія производятъ, повидному, всѣ структуры, занимающія

¹⁾ O. Lehmann, „Flüssige Kristalle“; Leipzig, W. Engelmann, 1904. — R. Scheerck, „Kristallische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle“, Leipzig, W. Engelmann, 1905. — D. Vorländer, „Kristallinisch-flüssige Substanzen“, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1908. — Wallerant, „Cristallographie“, т. IV и стр. 11. Paris, Béranger, 1909. — Хвольсонъ, „Курсъ Физики“, т. II. — P. Gaubert, *Les cristaux fluides, Revue Scientifique*, 9 янв. 1909. — O. Lehmann, „Доказательство Французскому Физическому Обществу“ 16 апр. 1909 (*Bulletin*, стр. 95).

положение, промежуточное между твердой геометрической сферой и простой общей ориентировкой частиц.

Опишем главные факты, и постараемся объяснить их.

109. — В вид первого примера рассмотрим аммониевую соль олеиновой кислоты. Если поместить на предметном стекле микроскопа насыщенный при нагревании алкогольный раствор этого вещества, то мы увидим, что при охлаждении образуются маленькие кристаллы, имеющие форму весьма удлиненной двойной пирамиды; ребра и вершины этих кристаллов слегка округлены. Эти кристаллы имеют оптические свойства одноосного кристалла, но во округленных частях эти свойства слабо выражены или даже совершенно отсутствуют. Они мягки и легко деформируются: когда такой кристалл, уносимый движением жидкости, встречает препятствие, хотя бы в вид маленького пузырька воздуха, он деформируется, чтобы обогнуть препятствие, и затем снова принимает свою нормальную форму. Если разбить один из этих кристаллов, то каждый обломок мѣняет свою форму и принимает нормальную форму; если вследствие движений, которая могут возникнуть в жидкости, два кристалла сближаются до соприкосновения, то эти кристаллы, ориентируясь, соединяются: если они сошлись в параллельном положении или под небольшим углом, то они сливаются в один кристалл нормального вида; если же они сошлись под углом, мало отличающимся от прямого, то они проникают друг в друга, образуя крест, при чем каждый сохраняет в соответствующих вѣтвях свои собственные оптические свойства.

110. — Все эти интересные факты могут быть довольно легко объяснены на основании тех данных, которые мы изложили раньше: силы, от которых зависят ориентировка частиц во время образования кристалла и которая удерживают кристаллическую сферу в неподвижно связанном видѣ, могут иметь большую или меньшую величину; обыкновенные твердые кристаллы бывают весьма различной консистенции; большей частью они совершенно твердые, но некоторые бывают довольно мягкими и деформируются без большого усилия; таковы кристаллы камфоры, золота; таковы также кристаллы подстаго серебра выше температуры перехода (146°), о которой мы говорили раньше (83): чем выше температура, тем больше возрастает их пластичность. Достаточно предположить,

что в аммониевой соли олеиновой кислоты эти силы особенно малы, благодаря чему кристаллическая сфера особенно легко деформируется, и тогда свойства кристаллов его объясняются очень хорошо; поверхностного натяжения в мѣст соприкосновения с жидкостью достаточно, чтобы округлить ребра и углы и видоизменить в этих точках строение вещества; превращение различных обломков кристалла в нормальные кристаллы есть лишь частный случай регенерации кристаллов (46): каждый обломок получает устойчивую форму под действием ориентирующих сил и поверхностных натяжений. Это явление протекает довольно быстро, потому что кристаллы малы; соединение двух соседних кристаллов, которое здесь возможно по причине пластичности вещества, обнаруживает действие направляющих сил, и в предельном случае, когда один из кристаллов очень мал по отношению к другому, может иллюстрировать механизм роста кристаллов.

111. — Обратимся теперь к явлениям другого рода; рассматривая под микроскопом горячей насыщенный раствор параозоксифенетол в оливковом масле, можно видеть, как при охлаждении отдѣляются капли, которая отличаются двупреломлением; в этом случае капли совершенно жидки и имеют круглую форму. Эти капли прозрачны; однако, при наблюдении в обыкновенном свѣтѣ они обнаруживают особенное строение: в одном определенном направлении они представляются в вид ядра, окруженного концентрическими поясами, а в перпендикулярном направлении — в вид двух темных пучков. Они обнаруживают (при наблюдении в поляризованном свѣтѣ) оптические свойства, указывающа на симметрию вокруг оси; они изменяют свою форму еще легче, чем кристаллы аммонийноолеиновой соли, столь же легко, как жидкія капельки, подвѣшенная в другой жидкости; две встречающаися капли соединяются¹⁾.

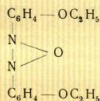
Если сравнить этот случай с случаем аммонийноолеиновой соли, то можно утверждать на эти капли ориентирующее действие, которое стремится расположить их ось симметрии параллельно полю. Когда условия таковы, что капля не может получить движение, как выше, то в момент, когда мы заставляем действовать магнитное поле, в оптических свойствах капли возникает изменение, которое по Леману может быть объяснено стремлением молекул ориентироваться под действием магнитного поля.

¹⁾ Магнитное поле оказывает на эти капли ориентирующее действие, которое стремится расположить их ось симметрии параллельно полю. Когда условия таковы, что капля не может получить движение, как выше, то в момент, когда мы заставляем действовать магнитное поле, в оптических свойствах капли возникает изменение, которое по Леману может быть объяснено стремлением молекул ориентироваться под действием магнитного поля.

то его можно объяснить так: силы, отъ которыхъ зависитъ ориентированіе частицъ, здѣсь еще болѣе слабы, и поверхностное натяженіе имѣетъ перевѣсъ; оно не даетъ совершенно образоваться плоскимъ гранямъ и заставляетъ принять шаровую форму; вслѣдствіе этого въ каждой каплѣ получается распределеніе и ориентировка частицъ, сохраняющія извѣстную симметрію, но это уже не то распределеніе по правильной геометрической сѣти, которое характерно для твердыхъ кристалловъ.

Въ этихъ веществахъ, дающихъ жидкіе кристаллы, внутреннія связи, безъ сомнѣній, достаточно слабы, чтобы устанавливающееся расположеніе частицъ сильно зависѣло отъ внѣшнихъ вліяній; векторіальныя свойства, напримѣръ, оптическія, могли бы поэтому оказаться различными при одной и той же температурѣ, смотря по условіямъ наблюденія; какъ мы увидимъ ниже, это вполнѣ подтверждается опытомъ. Не слѣдуетъ разсматривать эти вещества, какъ кристаллы съ опредѣленными свойствами; нужно лишь предположить, что молекулы веществъ, изъ которыхъ они образуются, имѣютъ наклонность къ взаимному ориентированію (въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры) и могутъ образовывать небольшіе анизотропные агломераты, надѣленные извѣстной степенью симметріи.

112. — Большое число веществъ обнаруживаетъ явленія, аналогичныя тѣмъ, которыя мы только-что описали для аммонійноолеиновой соли и параоксифенетолу или же промежуточныя явленія. Къ аммонійноолеиновой соли приближаются олеаты калия, натрія, метиламина, диметиламина, триметиламина и холестерина, и многочисленныя соединенія холестерина и эргостерина, напримѣръ, пропіонаты, бутираты, глицолаты, каприматы; болѣе же близко къ параоксифенетолу стоятъ параоксисалициловъ и этиловыя эфиры параоксисалициловой и параоксисалициловой кислотъ. Мы видимъ, что эти вещества представляютъ собою болѣею частью органическія соединенія съ довольно сложнымъ составомъ; напримѣръ, структурная формула параоксифенетолу:



Эти вещества даютъ либо сферическія капли, либо же геометрическія формы съ болѣе или менѣе закругленными углами и ребрами и съ болѣею или менѣею текучестью.

113. — Мягкіе кристаллы или жидкіе кристаллы, о которыхъ мы только-что говорили, наблюдались подъ микроскопомъ и въ соприкосновеніи съ другимъ жидкимъ веществомъ, которое можетъ быть либо растворомъ, выдѣлившимъ ихъ при охлажденіи, либо же посторонней жидкостью, какъ оливковое масло, колофанъ, глицеринъ, петролеумъ и т. д. Но какія явленія обнаруживаютъ эти вещества въ чистомъ состояніи?

Для большинства этихъ веществъ доказано существованіе двухъ точекъ перехода, такъ сказать, двухъ послѣдовательныхъ плавленій; исходя изъ твердаго состоянія, первое плавленіе даетъ непрозрачную жидкость, болѣе или менѣе текучую, иногда столь же текучую, какъ вода или даже еще сильнѣе, а второе плавленіе превращаетъ мутную жидкость въ прозрачную. Обѣ температуры перехода (при обыкновенномъ давленіи) являются вполнѣ опредѣленными, и при охлажденіи получаютъ тѣ же превращенія въ обратномъ порядкѣ. Напримѣръ, въ случаѣ параоксифенетолу двѣ точки перехода суть 134° и 165°; при 165° въ этомъ веществѣ (то же самое явленіе обнаруживаютъ и многія другія вещества), какъ оказывается, происходитъ рѣзкое уменьшеніе текучести, т. е. прозрачная жидкая разновидность вблизи точки перехода менѣе текуча, чѣмъ непрозрачная разновидность, несмотря на повышеніе температуры.

Здѣсь насъ интересуютъ промежуточная разновидность, т. е. непрозрачная жидкость. Невозможно изучать оптическихъ свойствъ этихъ жидкостей въ сколько-нибудь большой массѣ, такъ какъ онѣ непрозрачны. Наблюдая подъ микроскопомъ (въ поляризованномъ свѣтѣ) немного толстый слой чистаго вещества, мы уже не найдемъ ни въ одной точкѣ ясно выраженныхъ оптическихъ свойствъ, характерныхъ для опредѣленной симметріи, а только сложныя оптическія свойства, все же характерныя для двуупреломленія (эллиптической свѣтъ); при болѣею толщинѣ слоя уже ничего нельзя видѣть, такъ какъ онъ непрозраченъ.

Это непрозрачное состояніе не должно удивлять насъ: оно совершенно аналогично столь часто встрѣчающемуся состоянію твердыхъ веществъ въ чистомъ видѣ (мы говорили о нихъ выше (60)), которая

состоять из маленьких кристаллов всевозможных форм и ориентировки; крупный кристалл может быть очень прозрачным, тогда как скопление мелких кристаллов того же вещества оказывается непрозрачным; таков случай плотного кремнезема (халцедон, кремень, некоторые опалы), состоящего из маленьких кристаллов кварца; другим примером может служить мрамор, состоящий из маленьких кристаллов кальцита.

Эти жидкости, непрозрачные в массе, можно также рассмотреть, как агломераты прижатых друг к другу маленьких мягких или жидких кристаллов различных размеров любой формы и ориентировки; каждый из этих кристалликов может сохранять свою индивидуальность, совсем как кристаллики твердых тел; так как деформация их совершается легко, то ничто не мешает принять, что они постоянно деформируются или даже соединяются или разъединяются в зависимости от движений массы. Они не соединяются таким образом, чтобы образовывать крупные кристаллы, но вьются, как мы видели, и в металлах, например, мы обыкновенно не находим крупных кристаллов, даже когда мы стараемся благоприятствовать их образованию. Ничто не мешает нам также предположить, что между кристалликами находится жидкость из более мелкого зерна, которую можно уподобить аморфному состоянию металлов (76). Словом, мы здесь имеем жидкости с кристаллическим строением, аналогичная изученным нами твердым веществам с кристаллическим строением.

114. — Итак, невозможно изучать оптических свойств этих двупреломляющих жидких разнородностей в сколько-нибудь крупных массах; но эти свойства можно изучать на тонких слоях чистой жидкости без всякой примеси. Например, на предметное стекло микроскопа кладут несколько очень маленьких твердых частиц параазоксифенетол, нагревают до плавления, покрывают тонким покровным стеклышком и дают веществу охладиться. Таким образом получают зажатые между двумя пластинками маленькие участки (plages) твердого двупреломляющего вещества, которые в некоторых точках могут соприкасаться друг с другом; эти участки имеют как угодно ориентировку относительно своих оптических осей (направлений, в которых скрещенные нитки дают темноту). Загнем препарат нагревают, и при температурь пере-

ваго перехода, в данном случае при 134° , эти маленькие участки становятся жидкими, оставаясь сильно двупреломляющими и сохраняя форму и направления оптических осей твердых участков, от которых они происходят. Если затеять желают собрать вместе эти маленькие жидкие массы, то подбавляют небольшое количество одного из указанных выше веществ — масла, канифоли и т. п., и тогда произойдет описанное уже образование маленьких шариков.

Этот опыт может быть произведен почти со всеми указанными веществами, и большинство их дает также следующую явление: очень тонкий слой чистого вещества расплавляют и сильно сжимают между предметным стеклом и покровным, при чем участки, занимающие большую часть препарата, приобретают свойства двупреломления одноосного кристалла, ось которого перпендикулярна к двум поверхностям стекла; эти участки разделены полосками, где характер двупреломления больше или меньше явственно соответствует одноосным кристаллическим веществам с осью, которая, напротив, параллельна этим поверхностям¹⁾. В некоторых случаях островок с осью, перпендикулярной поверхностям стекла, покрывает почти весь препарат, и лишь края его имеют другие свойства²⁾.

115. — Чтобы объяснить эти последние явления, Леманн допускает, что молекулы вещества испытывают со стороны стеклянных пластинок ориентирующее действие, которое стремится поставить одно определенное направление их, например, направление большей длины, перпендикулярно к поверхности стекла; это ориентирующее действие стекла производится с обеих сторон на известное расстояние, и если жидкий слой, заключенный между пластинками, очень тонок, то все молекулы слоя могут быть ориентированы одинаковым образом, чем обуславливается роль оптической

¹⁾ Т. е. в параллельном свете широкие участки кажутся изотропными и темнеют между скрещенными нитками, полосы же, напротив, светлеют в большей или меньшей степени; однако, из слывшихся лучей участки обнаруживают известные признаки одноосных пластинок, перпендикулярных к оси; например, черный крест и кольцо.

²⁾ Измерения двупреломления кристаллических жидкостей показали, что для некоторых из них оно превышает двупреломление шпата, например, шпиком в два раза больше для двух солей, изученных Дорном (Dorn) и Ломанном (Lohmann) (*Annalen der Physik*, т. XXIX, стр. 533, 1909).

симметріи этихъ участковъ; въ промежуточныхъ полоскахъ молекулы были бы ориентированы иначе, большей частью, перпендикулярно къ предыдущимъ, что вызываетъ оптическія свойства по оси, которая перпендикулярна къ оси предыдущихъ участковъ.

Эта разрывность является весьма правдоподобной и находится въ согласіи съ тѣмъ, что мы выше узнали о строеніи этихъ веществъ: такъ какъ кристаллическія силы, стремящія группировать молекулы и удерживать ихъ, несомнѣнно малы, то это группированіе должно происходить различнымъ образомъ въ зависимости отъ внѣшнихъ вліяній; въ одномъ и томъ же веществѣ можно имѣть, въ зависимости отъ обстоятельствъ и отъ разсматриваемыхъ точекъ массы либо правильное распределеніе съ сѣтью, либо же простой параллелизмъ молекулъ безъ распределенія въ сѣть.

По этой именно причинѣ аммонійноолеиновая соль, иѣкоторая картины которой мы описали выше, при иныхъ условіяхъ можетъ представлять другой обликъ. Опишемъ тѣ картины, которая наблюдать Валлеранъ; съ этой цѣлью мы приводимъ его собственное описаніе и объясненіе ¹⁾. „Взятая для опыта олеонокислая соль была приготовлена путемъ полного насыщенія амміачной струей олеиновой кислоты, разбавленной небольшимъ количествомъ спирта. Эта соль имѣетъ видъ желтаго прозрачнаго зернистаго вещества. Если раздвинуть ее подъ покровнымъ стеклышкомъ и разсматривать въ микроскопъ, то можно увидѣть, что это вещество представляетъ собой скопленіе маленькихъ участковъ съ контурами какого-угодно вида, но весьма отчетливыми; эти участки сплюснуты перпендикулярно къ оптической оси. Если производить на одинъ изъ этихъ участковъ давленіе черезъ покровное стеклышко, то въ результатѣ возникнуть три системы группировокъ, расположенныя подъ угломъ въ 120° другъ къ другу и съ совершенно прямоугольными границами. Отсюда слѣдуетъ, что кристаллы имѣютъ тройную симметрію, и что сверхъ того элементы этихъ кристалловъ подвержены сѣтчатому распределенію. Если же смѣшать эту олеонокислую соль съ небольшимъ количествомъ олеиновой кислоты и воды, и разсмотрѣть чаштицу ея, зажатую между предметнымъ стекломъ и покровнымъ, то мы увидимъ, что вышеказанные участки совершенно исчезли: передъ нами оказывается непрозрачное вещество, дающее поляризацию

¹⁾ F. Wallerant, *Cristallographie*, стр. 11.

агрегата. Но стеклянная пластинка производить на это вещество ориентирующее дѣйствіе, и если содѣйствовать ему путемъ повторныхъ ударовъ иглою, то можно увидѣть, какъ обособляются совершенно прозрачныя участки, имѣющіе оптическія свойства одноосной пластинки, перпендикулярной къ своей оси. Эти однородныя участки текучи, и если заставить ихъ течь путемъ давленія на покровное стекло, то можно убѣдиться, что ориентирующее дѣйствіе стеклянной пластинки достаточно энергично, чтобы удерживать ориентировку во время теченія. Такъ какъ нельзя было допустить существованіе сѣтчатаго распределенія во время теченія, то слѣдуетъ признать, что подбавленная вода и олеиновая кислота привели въ результатъ къ разрушенію сѣтчатаго распределенія, но не мѣшаютъ существовать кристаллическимъ частицамъ*.

116. — Возвратимся теперь къ превращеніямъ, которая испытываетъ одно изъ этихъ веществъ при переходѣ изъ твердаго состоянія въ жидкое кристаллическое или изъ этого послѣдняго въ изотропное жидкое состояніе. Мы имѣемъ здѣсь дѣло съ измѣненіями состоянія, которая вполнѣ можно сравнить съ обыкновенными измѣненіями состоянія и съ превращеніями твердыхъ кристалловъ, и которыя характеризуются рѣзкимъ измѣненіемъ свойствъ. Для перваго перехода это очевидно, такъ какъ вещество переходитъ изъ твердаго состоянія въ жидкое состояніе; во второмъ переходѣ помимо измѣненія въ наружномъ видѣ и въ оптическихъ свойствахъ обнаруживаются еще измѣненія въ величинахъ, измѣняющихся другія свойства. Напримѣръ, плотность жидкой кристаллической разновидности параазоксибензола при 165° равна 1,073, а плотность изотропной жидкой разновидности равна 1,059; я уже указалъ разницу между текучестью этихъ двухъ разновидностей. Теплоемкости трехъ разновидностей параазоксибензола (твердой, жидкой кристаллической и жидкой изотропной) равны приблизительно 0,335 — 0,526 — 0,479, а для параазоксианизола 0,282 — 0,529 — 0,531. Диэлектрическа ¹⁾ постоянныя трехъ разновидностей этого послѣдняго вещества суть 2,48 — 4,9. Измѣреніе теплоты этихъ переходовъ дало около 21 калорій и 1,6 кал. для двухъ переходовъ параазоксибензола, 29,8 кал. и

¹⁾ Диэлектрической постоянной вещества называется число, на которое нужно умножить закрюемость конденсатора съ воздушнымъ слоемъ, если между обкладками конденсатора помѣстить данное вещество вмѣсто воздуха.

симметріи этихъ участковъ; въ промежуточныхъ полоскахъ молекулы были бы ориентированы иначе, большей частью, перпендикулярно къ предыдущимъ, что вызываетъ оптическія свойства по оси, которая перпендикулярна къ оси предыдущихъ участковъ.

Эта разрывность является весьма правдоподобной и находится въ согласіи съ тѣмъ, что мы выше узнали о строеніи этихъ веществъ: такъ какъ кристаллическія силы, стремящіяся группировать молекулы и удерживать ихъ, несомнѣнно малы, то это группированіе должно происходить различнымъ образомъ въ зависимости отъ вѣншихъ вліяній; въ одномъ и томъ же веществѣ можно имѣть, въ зависимости отъ обстоятельствъ и отъ разсматриваемыхъ точекъ массы либо правильное распредѣленіе съ сѣтью, либо же простой параллелизмъ молекулъ безъ распредѣленія въ сѣть.

По этой именно причинѣ аммонійоленовая соль, нѣкоторыя картины которой мы описали выше, при иныхъ условіяхъ можетъ представлять другой обликъ. Опишемъ тѣ картины, которыя наблюдаетъ Валлерангъ; съ этой цѣлью мы приводимъ его собственное описаніе и объясненіе ¹⁾. „Взятая для опыта оленокислая соль была приготовлена путемъ полного насыщенія амміачной струею оленовой кислоты, разбавленной небольшимъ количествомъ спирта. Эта соль имѣетъ видъ желтаго прозрачнаго зернистаго вещества. Если раздѣлить ее подъ покровнымъ стеклышкомъ и разсматривать въ микроскопъ, то можно увидѣть, что это вещество представляетъ собой скопленіе маленькихъ участковъ съ контурами какого-угодно вида, но весьма отчетливыми; эти участки сплюснуты перпендикулярно къ оптической оси. Если производить на одинъ изъ этихъ участковъ давленіе черезъ покровное стеклышко, то въ результатѣ возникнутъ три системы группировокъ, расположенныя подъ угломъ въ 120° другъ къ другу и съ совершенно прямолинейными границами. Отсюда слѣдуетъ, что кристаллы имѣютъ тройную симметрію, и что сверхъ того элементы этихъ кристалловъ подвержены сѣтчатому распредѣленію. Если же смѣшать эту оленокислую соль съ небольшимъ количествомъ оленовой кислоты и воды, и разсмотрѣть частицу ея, зажатую между предметнымъ стекломъ и покровнымъ, то мы увидимъ, что вышеуказанные участки совершенно исчезли: передъ нами оказывается непрозрачное вещество, дающее поляризацию

¹⁾ F. Wallerant, *Cristallographie*, стр. 11.

агрегата. Но стеклянныя пластинки производятъ на это вещество ориентирующее дѣйствіе, и если содѣйствовать ему путемъ повторныхъ ударовъ иглою, то можно увидѣть, какъ обособляются совершенно прозрачныя участки, имѣющіе оптическія свойства одноосной пластинки, перпендикулярной къ своей оси. Эти однородныя участки текутъ, и если заставить ихъ течь путемъ давленія на покровное стекло, то можно убѣдиться, что ориентирующее дѣйствіе стеклянной пластинки достаточно энергично, чтобы удерживать ориентировку во время теченія. Такъ какъ нельзя было бы допустить существованіе сѣтчатого распредѣленія во время теченія, то слѣдуетъ признать, что подбавленная вода и оленовая кислота привели въ результатѣ къ разрушенію сѣтчатого распредѣленія, но не мѣшаютъ существовать кристаллическимъ частицамъ*.

116. — Возвратимся теперь къ превращеніямъ, которыя испытываетъ одно изъ этихъ веществъ при переходѣ изъ твердаго состоянія въ жидкое кристаллическое или изъ этого послѣдняго въ изотропное жидкое состояніе. Мы имѣемъ здѣсь дѣло съ измѣненіями состоянія, которыя вполнѣ можно сравнить съ обыкновенными измѣненіями состоянія и съ превращеніями твердыхъ кристалловъ, и которыя характеризуются рѣзкимъ измѣненіемъ свойствъ. Для перваго перехода это очевидно, такъ какъ вещество переходитъ изъ твердаго состоянія въ жидкое состояніе; во второмъ переходѣ помимо измѣненія въ наружномъ видѣ и въ оптическихъ свойствахъ обнаруживаются еще измѣненія въ величинахъ, измѣряющихъ другія свойства. Напримѣръ, плотность жидкой кристаллической разновидности параазоксибензола при 165° равна 1,073, а плотность изотропной жидкой разновидности равна 1,059; я уже указалъ разницу между текучестью этихъ двухъ разновидностей. Теплоемкости трехъ разновидностей параазоксибензола (твердой, жидкой кристаллической и жидкой изотропной) равны приблизительно 0,335 — 0,526 — 0,479, а для параазоксанизола 0,282 — 0,529 — 0,531. Диэлектрическая ¹⁾ постоянная трехъ разновидностей этого послѣдняго вещества суть 2 — 4,8 — 4,9. Измѣреніе теплоты этихъ переходовъ дало около 21 калорій и 1,6 кал. для двухъ переходовъ параазоксибензола, 29,8 кал. и

¹⁾ Диэлектрической постоянной вещества называется число, на которое нужно умножить электроемкость конденсатора съ воздушнымъ слоемъ, если между обкладками конденсатора помѣститъ данное вещество вмѣсто воздуха.

0,7 кал. для переходов параазоксианизола; мы видим, что величины, соответствующия переходу одной жидкой разновидности в другую, малы сравнительно с другими. Наконец, было изучено изменение точек перехода с давлением; две точки перехода параазоксифенетол повышаются с возрастанием давления, первая приблизительно на $0,037^\circ$ с увеличением давления на одну атмосферу, а вторая — на $0,048^\circ$; это изменение происходит, конечно, в направлении, соответствующем изменению плотности.

117. — Я старался сосредоточить описания и численные данные на небольшом числе жидкокристаллических веществ, так чтобы возможно точнее представить ход явлений; но предметом аналогичных опытов и измерений служило множество других веществ; соответствующия описания читатель может найти в сочинениях, названных в начале этой главы.

Я прибавлю лишь несколько слов о тех из числа этих веществ, переходы которых совершаются не по тому наиболее часто встречающемуся образу, как у веществ, взятых нами в качестве примеров. Некоторые вещества представляют несколько жидких кристаллических разновидностей и служат любопытными примерами разнообразия физических состояний, в которых может находиться одно и то же вещество.

Некоторые вещества переходят при плавлении из твердого состояния в изотропное жидкое, а при охлаждении изотропная жидкость дает, смотря по условиям, либо твердую разновидность, либо же жидкую кристаллическую разновидность, которая переходит затем в твердую; их жидкая кристаллическая разновидность существует, следовательно, лишь в неустойчивом состоянии (ацетилацетилен, анизалаксидинг).

Другия вещества дают по две кристаллическия твердая разновидности с различными точками плавления, как сфера, чем обусловливается возможность различных превращений (анизалфенилгидроксиламин, бензояноксильный фенетолазофеноль).

Другия вещества дают по две жидкия кристаллическия разновидности, т. е. являются примерами полиморфизма жидкостей; существование этих двух разновидностей может, понятно, дать повод к переходам разного рода. Например, этиловый эфир анизалапараминокоричной кислоты имеет одну точку плавления при 108° ,

переходя из твердого состояния в первую кристаллическую разновидность, далее вторую точку перехода, от первой жидкой кристаллической разновидности к второй, при 117° , и третью точку перехода, при 136° , от этой последней разновидности к изотропному жидкому состоянию; при охлаждении он подвергается при тех же температурах обратным превращениям. То же явление наблюдается и в многих других эфирах, но иногда переходы совершаются иначе: плавление твердого вещества дает первую жидкую кристаллическую разновидность, которая, в свою очередь, дает изотропную жидкость; при охлаждении изотропная жидкость дает первую жидкую кристаллическую разновидность, но эта последняя может давать либо непосредственно твердое вещество, либо же вторую жидкую кристаллическую разновидность, превращаясь после переохлаждения этого рода в твердое вещество. Таков случай каприновоксиаго холестерина. Назовем еще этиловый эфир параазоксирной кислоты, который дает две жидкия кристаллическия разновидности и три твердые кристаллическия разновидности.

Следует, наконец, отметить, что некоторые вещества, которые в нормальном виде никогда не обнаруживали жидкой кристаллической разновидности, дают ее, напротив, когда они смешаны с другой кристаллической жидкостью; иногда даже два вещества, которые, будучи взяты в отдельности, не дают вовсе жидкой кристаллической разновидности, становятся обид кристаллическими, если смешать их в жидком состоянии.

118. — Много внимания было уделено молекулярному вису кристаллических жидкостей; действительно, располагая методами, дающими молекулярный вису жидкостей (38), мы получим, путем применения этих методов к кристаллическим жидкостям, молекулярный вису кристаллических веществ, т. е. величину, представляющую особенный интерес.

Оказалось возможным измерить поверхностное натяжение двух жидких разновидностей (кристаллической и изотропной) параазоксифенетол и параазоксианизола, и изучить изменения его с температурой; формула Этвеса-Рамзая применяется при одном и том же значении коэффициента k к двум разновидностям обоих этих; этот коэффициент равен 2,1, т. е. величин, соответствующей жидкостям, в которых молекулы не кратны. Отсюда вытекает,

слѣдовательно, что молекулы обѣихъ разновидностей однѣ и тѣ же, и что эти молекулы простыя, т. е. соответствующія простѣйшей химической формулѣ: $C_{16}H_{18}N_2O_2$ для перваго изъ этихъ тѣлъ и $C_{14}H_{14}N_2O_2$ для втораго. Эти опыты показываютъ, слѣдовательно, какъ и описанные выше (40), что молекула кристаллическихъ веществъ можетъ быть такова же, какъ и молекула тѣхъ же веществъ въ жидкомъ или газообразномъ состояніи. Другія измѣренія такого же рода показываютъ, что иногда молекула бываетъ неодинакова: въ бензойнокисломъ холестеринѣ значеніе коэффициента k , соответствующее кристаллической жидкости, гораздо меньше того, которое соответствуетъ изотропной жидкости; это доказываетъ, повидимому, что въ этомъ соединеніи молекулы кристаллической жидкости болѣе сложны, чѣмъ молекулы изотропной жидкости.

Съ другой стороны, изслѣдователи старались опредѣлить молекулярный вѣсъ нѣкоторыхъ изъ этихъ веществъ въ состояніи раствора въ другой кристаллической жидкости, пользуясь для этой цѣли пониженіемъ точки отвердѣванія (36). Это пониженіе оказалось пропорціональнымъ раствореннымъ количествамъ для растворовъ параоксифенетолъ или тимолъ въ параоксанизолѣ; постоянная пропорціональности, какъ общее правило, находится, по теоріи Вантгоффа, въ очень простой зависимости отъ скрытой теплоты отвердѣванія растворителя ¹⁾, и это обстоятельство было приѣмлено здѣсь для опредѣленія молекулярнаго вѣса. Если принять для молекулярнаго вѣса параоксифенетолъ или тимолъ величину, указываемую ихъ химической формулой, то наблюдаемое пониженіе точки

¹⁾ Это соотношеніе слѣдующее: если обозначимъ черезъ θ пониженіе точки отвердѣванія растворителя, соответствующее растворенію массы m и θ какого вещества въ одномъ граммѣ этого растворителя, а черезъ M молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества, то $\theta = A \frac{m}{M}$, и коэффициентъ пропорціональности A , соответствующій данному растворителю, выражается формулой $A = 2 \frac{T^2}{L}$, гдѣ L есть скрытая теплота плавленія растворителя. Приложенный здѣсь методъ состоитъ въ опредѣленіи коэффициента A путемъ измѣренія пониженія θ , соответствующаго растворенной массѣ m , и посредствомъ примѣненія первой изъ этихъ формулъ, въ которой тогда вѣсто M подставляютъ простѣйшій молекулярный вѣсъ, напримѣръ, параоксифенетолъ; затѣмъ слѣдуетъ внести это значеніе A во вторую формулу и вывести изъ послѣдней величину L . Оказывается, что полученная величина согласуется съ тѣми, которая даетъ опытъ.

отвердѣванія даетъ для скрытой теплоты плавленія параоксанизола 31 кал. (растворъ параоксифенетолъ) и 29 кал. (растворъ тимолъ), тогда какъ непосредственныя калориметрическія измѣренія Шенка (Schenk) и Шнейля (Schneile) дали 29,8 кал., а измѣренія Бюнера (Bühner) 29,3. Большаго согласія въ столь трудныхъ опытахъ нельзя было даже ожидать; это совпаденіе результатовъ показываетъ, что растворенныя молекулы — простыя.

119. — Итакъ, открытіе и изученіе жидкихъ кристалловъ существеннымъ образомъ обогатили наши знанія о физическихъ состояніяхъ веществъ: понятіе кристалла, подобно всѣмъ понятіямъ о физическомъ состояніи, должно быть расширено; оно уже не можетъ быть заключено въ рамки краткаго и строгаго опредѣленія; признаки твердости и законотворной анизотропности кристалловъ могутъ быть выражены въ болѣе или менѣе слабой степени, и, повидимому, возможно получить всѣ промежуточныя состоянія, начиная съ того, которое вполне соответствуетъ гипотезѣ правильной геометрической сѣти, и кончая состояніемъ простой общей ориентировки безъ сѣти, — состояніемъ, аналогичнымъ тому, въ которомъ находится совокупность подвѣшенныхъ въ жидкости зеренъ, если помѣстить ее въ магнитномъ полѣ.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВЪ И ТОНКИХЪ ПЛАСТИНОКЪ ТВЕРДЫХЪ ВЕЩЕСТВЪ. — ПЕРЕХОДНЫЕ СЛОИ ¹⁾.

120. — Переходные слои и радиус молекулярнаго дѣйствія. — Молекулы твердаго вещества такъ же, какъ и жидкаго, подвержены дѣйствіямъ сосѣднихъ молекулъ, содержащихся въ сферѣ молекулярнаго дѣйствія, и поверхностные слои твердаго вещества такъ же, какъ и въ жидкомъ, находятся въ иныхъ условіяхъ сравнительно съ глубокими слоями (17). На поверхности твердаго вещества находится, слѣдовательно, переходный слой, въ которомъ физическія свойства могутъ представлять измѣненія сравнительно со свойствами того же вещества въ массѣ. Изучая измѣненіе свойства, мы знакомимся съ переходнымъ слоемъ, и можно надѣяться, что мы кое-что узнаемъ также и объ областяхъ молекулярнаго дѣйствія.

Но истолкованіе результатовъ требуетъ большой осторожности. Доказано, предположимъ, что извѣстному свойству соответствуетъ опредѣленная величина лишь на разстояніи d отъ поверхности. Изъ этого нельзя еще заключить, что радиусъ молекулярнаго дѣйствія равенъ d ; действительно, такъ какъ поверхностный слой имѣетъ особенная свойства, то можно предположить, что находящееся въ немъ вещество оказываетъ на молекулу, лежащую немного ниже, результирующее дѣйствіе, отличное отъ того, которое исходило бы отъ внутреннихъ частей того же вещества, и потому измѣненіе, обнаруженное въ свойствѣ, можетъ простираться вглубь отъ поверхности на разстояніе, превышающее радиусъ молекулярнаго дѣйствія. Съ другой стороны, на нѣкоторыя свойства особенная условія въ поверхностныхъ слояхъ могутъ оказывать лишь малое вліяніе

¹⁾ Я нѣсколько подробнѣе развилъ эти вопросы, потому что со времени работы Венса (G. Vincent, *Revue Générale des Sciences*, т. X, стр. 418, 1899) они, насколько мнѣ извѣстно, не были изложены въ связномъ видѣ. См. въ гл. II о тонкихъ жидкихъ пленкахъ.

(или даже вовсе не вліять), и измѣненіе свойства, которое могло бы быть раскрыто съ помощью методовъ наблюденія, можетъ остановиться на разстояніи отъ поверхности, которое меньше радиуса молекулярнаго дѣйствія. Такимъ образомъ величина d можетъ быть больше или меньше, чѣмъ радиусъ молекулярнаго дѣйствія.

Сверхъ того, большинство возможныхъ опытовъ относится къ тонкимъ пластинкамъ; можно представить себѣ, что изучаемое свойство представляетъ измѣненіе, связанное съ толщиной пленокъ не только измѣненіемъ молекулярныхъ дѣйствій, но и благодаря другимъ условіямъ иного рода; съ примѣромъ этого мы встрѣнимся, когда будемъ говорить объ измѣненіяхъ электропроводности, которая по современнымъ представленіямъ зависитъ отъ средняго свободнаго пробѣга электроновъ, т. е. чрезвычайно маленькихъ массъ, заряженныхъ электричествомъ и находящихся въ непрерывномъ движеніи въ тѣлѣ, которое служитъ проводникомъ электричества, на примѣръ, въ металлѣ.

Сколько-нибудь точные результаты можно, слѣдовательно, вывести только изъ опытовъ, соответствующихъ особенно благоприятнымъ условіямъ, зависящимъ либо отъ явственнаго измѣненія изучаемаго свойства, либо же отъ природы этого свойства. Разсмотримъ полученные результаты.

121. — Электропроводность. — Это свойство изучено болѣе другихъ. Г. Венсанъ ¹⁾ измѣрилъ проводимость слоевъ серебра на стеклѣ, полученныхъ химическимъ способомъ (путемъ восстановления азотосеребряной соли сахаромъ); изъ полученныхъ величинъ можно заключить, что эти тонкія пластинки серебра состоятъ изъ центрального слоя съ опредѣленной удѣльной проводимостью, который заключенъ между двумя слоями съ меньшей проводимостью; центральный слой опредѣленной проводимости существуетъ лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда толщина пластинокъ превышаетъ 50 μ , т. е. сумма толщинъ обоихъ поверхностныхъ слоевъ съ меньшей проводимостью равна 50 μ ; проводимость этихъ поверхностныхъ слоевъ въ ихъ совокупности приблизительно вдвое меньше проводимости, которую имѣтъ бы слой такой же толщины съ удѣльной проводимостью центрального.

¹⁾ G. Vincent, *Thèse* n° 1011 de Paris, 1899; *Annales de Chimie et de Physique*, 6-я серия, т. IX, стр. 421, 1900.

Паттерсон¹⁾ изучил съ той же точки зрѣнія платиновые пластинки на стеклѣ, изготовленныя съ помощью катоднаго расплѣнія (107); онъ получилъ аналогичные результаты, но толщина слоевъ меньшей проводимости вмѣстѣ взятыхъ гораздо меньше, чѣмъ въ серебряныхъ слояхъ Венсана; изъ различныхъ рядовъ опытовъ Паттерсонъ вывелъ величину, заключающуюся между 4 и 8 μ .

Къ этимъ результатамъ я присоединю уже кстатѣ и нижеслѣдующіе, которые я получилъ съ пластинками висмута, изготовленными также съ помощью катоднаго расплѣнія; по причинѣ, о которой я скажу ниже, я еще не опубликовалъ этихъ результатовъ. Толщина слоевъ съ меньшей проводимостью, напротивъ, болѣе велика, чѣмъ въ случаѣ серебра, и составляетъ около 95 μ . Конечно, эти пластинки, изготовленныя путемъ катоднаго расплѣнія, были получены при возможно лучшихъ условіяхъ точности, для чего я старался избѣгать анизотропностей, которая была указана выше, когда мы говорили о пластинкахъ, полученныхъ посредствомъ катоднаго расплѣнія, но при специальныхъ условіяхъ.

122. — Всѣ предыдущіе результаты относятся къ тонкимъ металлическимъ пластинкамъ на стеклѣ. Г. Моро (Moreau) измѣрилъ проводимость биметаллическихъ пластинокъ, полученныхъ электролитическимъ отложеніемъ никкеля на тонкихъ слояхъ серебра, которые, въ свою очередь, были получены химическимъ способомъ²⁾; онъ вычислилъ, какая часть приходится на долю серебра въ величинѣ проводимости каждой пластинки, и вывелъ отсюда проводимость пластинокъ никкеля; онъ нашелъ, что толщина слоевъ съ меньшей проводимостью, какъ и въ случаѣ серебра, мало отличается отъ 50 μ .

Моро произвелъ также надъ пластинками серебра, полученными химическимъ путемъ, измѣренія такъ называемаго явленія Голла (Hall); послѣднее состоитъ въ измѣненіи распредѣленія электрическаго тока въ металлической пластинкѣ, когда пластинка помѣщается въ магнитномъ полѣ; эти опыты приводятъ такъ же, какъ измѣренія проводимости, къ толщинѣ, равной около 50 μ для поверхностныхъ слоевъ, гдѣ явленіе Голла слабѣе, чѣмъ въ глубокихъ слояхъ.

¹⁾ Patterson, *Philosophical Magazine*, 6-я серия, т. IV, стр. 652, 1902.

²⁾ G. Moreau, *Journal de Physique*, 3-я серия, т. X, стр. 478, 1901.

123. — Для объясненія своихъ опытовъ Г. Венсанъ допускаетъ, что толщина въ 50 μ , за которой въ пластинкахъ серебра существуетъ центральный слой съ опредѣленной проводимостью, представляеть собой сумму толщинъ переходныхъ слоевъ серебра въ мѣстахъ соприкосновеній со стекломъ и воздухомъ; такъ какъ погруженіе этихъ пластинокъ въ спиртъ не измѣняетъ замѣтнымъ образомъ проводимости тѣхъ пластинокъ, которая не испортились отъ погруженія¹⁾, то онъ считаетъ вѣроятнымъ, что природа веществъ, съ которыми соприкасается серебро, не имѣетъ вліянія, и что переходные слои серебра въ соприкосновеніи со стекломъ или воздухомъ имѣютъ, слѣдовательно, въ толщину каждый около 25 μ . Новыя представленія о механизмѣ проводимости металловъ привели къ объясненію другого рода²⁾, которое мы изложимъ въ слѣдующемъ параграфѣ.

124. — Новѣйшія открытія въ области электричества показали, что во многихъ явленіяхъ играютъ роль электроны, т. е. чрезвычайно маленькія частицы, заряженныя одинаковымъ количествомъ отрицательнаго электричества; въ частности тѣ отрицательные іоны, о которыхъ была рѣчь въ главѣ I, образуются изъ такихъ электроновъ, которые окружаютъ себя посредствомъ электрическаго притяженія свитой изъ молекулъ; масса электрона весьма мала сравнительно съ массой атома или молекулы, и, когда электронъ отдѣляется отъ молекулы, послѣдняя сохраняетъ свою массу почти цѣликомъ, но пріобрѣтаетъ положительный зарядъ электричества, эквивалентный отрицательному заряду, который унесенъ электрономъ; изъ этихъ остающихся частей молекулъ, заряженныхъ электричествомъ, состоятъ ядра положительныхъ іоновъ газовъ.

Дж. Дж. Томсонъ исходитъ изъ предположенія, что въ металлахъ и другихъ твердыхъ веществахъ, хорошо проводящихъ электричество, находится большое число электроновъ, которые все время совершаютъ быстрыя и беспорядочныя движенія въ веществѣ; эти движенія электроновъ аналогичны движеніямъ газовыхъ молекулъ; при обыкновенныхъ условіяхъ они совершаются безразлично по всѣмъ

¹⁾ Нѣкоторыя пластинки обваружили все-таки небольшое увеличеніе проводимости.

²⁾ J. J. Thomson, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, т. XI, часть II, стр. 120, 1901.

направленіямъ, но, если соединить оба конца круговаго металлическаго проводника съ полюсами батареи, электрическое поле, возбужденное электродвижущей силой батареи, сообщаетъ движениямъ нѣкоторое общее направленіе, и въ результатъ происходитъ переносъ электричества въ опредѣленномъ направленіи, т. е. явленіе, извѣстное подъ названіемъ электрическаго тока. Вычисленія, основанныя на этой гипотезѣ, приводятъ къ выраженію для электропроводности; оказалось, что она пропорциональна свободному среднему пути электроновъ ¹⁾. Нетрудно понять, что въ очень тонкой металлической пластинкѣ, толщина которой имѣетъ величину того же порядка, какъ и этотъ средней свободный путь, послѣдній уменьшенъ благодаря столкновениямъ съ поверхностью; въ очень тонкихъ пластинкахъ должно, слѣдовательно, произойти уменьшеніе проводимости, и этимъ именно дѣйствию отчасти или полностью обусловлены наблюдаемая уменьшенія.

Опыты, на которыхъ я не могу здѣсь останавливаться (напримѣръ, дѣйствіе магнитнаго поля на электропроводность), даютъ возможность составить себѣ понятіе о порядкѣ величины средняго свободного пробѣга электроновъ въ металлахъ. Въ висмутѣ, электропроводность котораго сильно увеличивается отъ дѣйствія магнитнаго поля, средней свободный путь равенъ нѣсколькимъ сотнямъ μ ; въ другихъ металлахъ онъ гораздо меньше и, повидимому, колеблется, смотря по металлу, между нѣсколькими μ и приблизительно 40 μ . Эти величины, которыя опредѣлены, впрочемъ, съ малой точностью, довольно хорошо согласуются съ измѣненіями проводимости, о которыхъ мы говорили выше; полученныя предѣльныя толщины даютъ величину такого же порядка, какъ и средней свободный путь электроновъ въ различныхъ металлахъ. Слѣдуетъ замѣтить, что опыты Рейнольда и Рёкера (21), повидимому, доказываютъ, что въ жидкихъ пленкахъ, которыя они изслѣдовали, электропроводность мало или вовсе не мѣняется съ толщиной; съ другой стороны, электропроводность этихъ пленокъ, образованныхъ растворами солей, имѣетъ электролитическую природу, т. е. обуславливается диссоціаціей на іоны молекулъ растворенныхъ солей; теорія Томсона здѣсь непримѣнима;

¹⁾ Это выраженіе равно $\frac{1}{2} \frac{ne^2\lambda}{mv}$, гдѣ λ — средней свободный пробѣгъ электроновъ, v — ихъ средняя скорость, e — зарядъ и m — масса электрона, n — число электроновъ въ единицѣ объема.

лишь въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ примѣнима теорія Томсона, было обнаружено значительное измѣненіе проводимости тонкихъ пластинокъ — измѣненіе, подтверждающее теорію Томсона.

125. — Мы должны прибавить нѣсколько замѣчаній относительно этихъ измѣреній проводимости тонкихъ металлическихъ пластинокъ. Проводимость центрального слоя, которая имѣетъ опредѣленную величину и не зависитъ отъ толщины въ предѣлахъ погрѣшности опытовъ, всегда меньше, чѣмъ проводимость того же самаго металла въ сплошной массѣ, т. е. въ его обыкновенномъ видѣ. Мы видѣли, что эта удѣльная проводимость металла имѣетъ довольно неопредѣленную величину и зависитъ отъ совокупности всѣхъ его предшествующихъ механическихъ и тепловыхъ состояній: кованный металлъ обыкновенно является немного худшимъ проводникомъ, чѣмъ тотъ же металлъ въ закаленномъ состояніи; однако, въ нашемъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ гораздо болѣе значительными различіями. Въ серебряныхъ пластинкахъ Венсана, полученныхъ химическимъ способомъ, удѣльная проводимость составляетъ около 7 десятыхъ обыкновенной проводимости серебра; въ пластинкахъ, полученныхъ съ помощью катоднаго расплавленія, разница становится огромной: отношеніе между удѣльной проводимостью пластинокъ и обыкновенной проводимостью составляла всего лишь 0,2 въ серебряныхъ пластинкахъ, полученныхъ Паттерсономъ, 0,12 въ платиновыхъ пластинкахъ этого же физика и лишь 0,05 въ пластинкахъ висмута, изслѣдованныхъ мною. Кромѣ того эти висмутовые пластинки представляютъ особенностъ, уже отмѣченную Гуллевигомъ (Houllévigue): ихъ электропроводность весьма мало чувствительна къ дѣйствию магнитнаго поля, въ нѣсколько сотъ разъ меньше, чѣмъ въ обыкновенномъ висмутѣ.

Можно подумать, что эта слабая проводимость, а также почти полное отсутствіе дѣйствія магнитнаго поля въ случаѣ висмута происходитъ отъ того, что полученный металлъ нечистъ; химическіе процессы, совершающіеся при электрическихъ разрядахъ въ разрыхленныхъ газахъ, извѣстны весьма мало; почти всегда остается слѣды влаги, разложеніе которой можетъ дать кислородъ, окисляющій металлъ; нѣкоторую роль могутъ играть также другіе газы, заключенные въ стеклѣ трубки или въ электродахъ. Желательно было бы снова произвести опыты, напримѣръ, относительно висмута, и поста-

раться получить висмутъ въ возможно болѣе чистомъ видѣ; потому-то я и не публиковывалъ результатовъ, которые я получилъ относительно висмута; до сихъ поръ, однако, я все еще не могъ найти нужнаго времени.

Всегда возможно также, что эти различія въ проводимости происходятъ, по крайней мѣрѣ отчасти, отъ состоянія металла, изъ котораго состоятъ эти пластинки. Частицы, выбрасываемыя отъ катода, несомнѣнно очень малы; онѣ прикрѣпляются другъ къ другу въ тѣхъ мѣстахъ, которыхъ онѣ достигаютъ на принимающей ихъ стеклянной пластинкѣ, и образуютъ пластинки, въ которыхъ металлъ находится въ аморфномъ состояніи; свойства послѣдняго могутъ значительно отличаться отъ свойствъ обыкновеннаго металла съ кристаллическимъ строеніемъ.

Кромѣ того, каковы бы ни были свойства веществъ, изъ которыхъ состоятъ эти пластинки, столь же вѣрно и то, что эти вещества при достаточно большой толщинѣ имѣютъ центральный слой определенной проводимости, а при очень малыхъ толщинахъ меньшую проводимость, и что толщина, съ которой начинаются измѣненія, сильно мѣняется въ зависимости отъ вещества.

126. — **Опыты Квинке** ¹⁾. — Квинке поставилъ себѣ задачей опредѣлить раліусъ молекулярнаго дѣйствія и съ этой цѣлью придумалъ весьма остроумные опыты, въ которыхъ молекулярныя дѣйствія, происходящія на поверхности соприкосновения твердаго тѣла съ жидкимъ, принимаютъ самое непосредственное участіе. Эти дѣйствія вызываютъ, смотря по обстоятельствамъ, поднятіе или пониженіе жидкости вдоль вертикальной стѣнки твердаго тѣла. Въ случаѣ, когда жидкость смачиваетъ твердое тѣло, образуется жидкая оболочка, прилипающая къ поверхности твердаго тѣла, и поднятая жидкость подвѣшена, такъ сказать, къ этому футляру, къ которому она пристаетъ, тангенциально; въ этомъ случаѣ поднятіе жидкости зависитъ исключительно отъ самой жидкости, а не отъ природы твердаго тѣла: таковъ, напримѣръ, случай воды на поверхности стекла.

Но въ другихъ случаяхъ жидкость пристаетъ къ вертикальной поверхности твердаго тѣла на высоту и подъ угломъ, которые зависятъ какъ отъ природы жидкости, такъ и отъ твердаго тѣла. Квинке

¹⁾ Quinke, *Poggendorfs Annalen*, т. CXXXII, стр. 402, 1869.

изслѣдовать, какой толщины твердое тѣло слѣдуетъ наложить на поверхность стекла, чтобы высота поднятія (или пониженія) и уголъ прилипанія данной жидкости получили значеніе, соотвѣтствующее твердому тѣлу, наложенному на стекло.

Огъ наложилъ, напримѣръ, химическимъ способомъ серебро на поверхность стекла, но при этомъ огъ давалъ ваннѣ, въ которой происходило отложение, переимѣнную вышину (ванна была заключена между стеклянной пластинкой и цилиндромъ, стоящимъ на пластинкѣ); такимъ образомъ осаждается слой серебра, толщина котораго медленно растетъ, начиная отъ нуля. Если погрузить подобную пластинку въ вертикальномъ положеніи въ воду, то въ тѣхъ мѣстахъ, въ которыхъ нѣтъ серебра, вода смачиваетъ стѣнку; въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ находится толстый слой серебра, высота поднятія воды и уголъ прилипанія имѣютъ величину, соотвѣтствующія системѣ вода—серебро, и эти условия сохраняются неизмѣнными до нѣкотораго мѣста на пластинкѣ, которое соотвѣтствуетъ определенной толщинѣ серебра. Въ дѣйствительности Квинке въ этомъ случаѣ изслѣдовалъ поднятіе воды между двумя сходными посеребрёнными пластинками, помѣщенными параллельно одна другой; разстояніе между ними было, конечно, очень велико по отношенію къ отложенной толщинѣ серебра. Огъ нашелъ такимъ способомъ, что, начиная съ толщинъ, которыя колеблются между 36 μ и 54 μ , пластинки обнаруживаютъ по отношенію къ водѣ такія же свойства, какъ пластинки массивнаго серебра.

Съ помощью аналогичныхъ методовъ огъ нашелъ также, что стеклянная пластинка, покрытая слоемъ йодистаго серебра переимѣнной толщины, относится къ ртути, какъ массивная пластинка йодистаго серебра, начиная приблизительно съ толщины въ 59 μ ; далѣе, что въ системѣ стекло—сѣрное серебро—ртуть предѣльная толщина сѣрнистаго серебра равна 48 μ , и что въ системѣ стекло—коллодій—ртуть предѣльная толщина коллодья, которая точно не вычислена, ниже 80 μ .

Квинке объясняетъ полученные имъ результаты слѣдующимъ образомъ: въ системѣ стекло—серебро—вода, напримѣръ, стекло дѣйствуетъ на воду сквозь серебро: въ мѣстахъ, гдѣ толщина серебра очень мала, дѣйствіе на воду есть, слѣдовательно, результирующая дѣйствія стекла и слоя серебра; если, начиная съ толщины серебра, напримѣръ, въ 50 μ , дѣйствіе на воду постоянно и обусловливается исключительно серебромъ, то, значитъ, дѣйствіе стекла становится

незамѣтнымъ на разстояніи, равномъ этой толщинѣ; радіусъ молекулярнаго дѣйствія стекла въ этихъ условіяхъ былъ бы равенъ 50 μ .

Это объясненіе заманчиво, но можно также предложить и друга ¹⁾. „A priori, говоритъ Г. Венсанъ, нельзя сказать, что нѣчто, т. е. высота поднятія, станетъ постояннымъ, какъ только сумма дѣйствій, которая стекло и серебро производятъ на воду, будетъ сама постоянной. Относительно этого условія можно составить нѣсколько гипотезъ. Можно было бы представить себѣ, что радіусъ дѣйствія меньше 50 μ и что стекло перестаетъ дѣйствовать непосредственно на воду еще и до того, какъ высота поднятія станетъ постоянной; при этомъ предполагалось бы, что поверхность серебра въ мѣстѣ соприкосновенія съ водой имѣетъ переменную конституцію въ зависимости отъ толщины, пока послѣдняя остается ниже 50 μ , но становится постоянной при толщинѣ, превышающей этотъ предѣлъ. Это число 50 μ представляло бы тогда сумму толщинъ перехода“.

127. — Оптическія свойства. — Можно было бы ожидать, что измѣреніе показателя преломленія тонкихъ пластинокъ дастъ намъ свѣдѣнія о переходныхъ слояхъ; но результаты, полученные относительно этого вопроса, показываютъ, что измѣненіе показателя, если таковое существуетъ, очень мало, такъ какъ его не удалось обнаружить. Напримѣръ, Венсанъ измѣрилъ толщину тонкихъ пластинокъ йодистаго серебра съ помощью двухъ оптическихъ методовъ; въ одномъ изъ нихъ играетъ роль величина показателя, для которой онъ принималъ нормальное значеніе, тогда какъ въ другомъ способѣ показатель входитъ лишь во второстепенный членъ. Оба метода даютъ одинаковые результаты почти въ предѣлахъ погрѣшности опыта; но самыя тонкія изъ изученныхъ пластинокъ имѣли въ толщину около 160 μ ²⁾, и если бы величина показателя подвергалась значительнымъ измѣненіямъ въ поверхностныхъ слояхъ въ нѣсколько десятковъ μ , то это измѣненіе помѣшало бы совпаденію результатовъ. Мы видѣли (21), что измѣренія Друде обнаружили лишь не-

¹⁾ G. Vincent, loc. cit. и H. Bouasse, *Annales de Chimie et de Physique*, 5-я серия, т. XXVIII, стр. 170, 1893.

²⁾ Эти пластинки образовались отъ превращенія серебряныхъ пластинокъ, о которыхъ рѣчь была выше, въ иодистое соединеніе: толщина серебра считывалась изъ толщины йодистаго серебра, которая превышаетъ приблизительно въ четыре раза толщину серебра, подвергнувшагося превращенію.

значительное измѣненіе показателя преломленія въ тонкихъ жидкихъ пленкахъ.

Измѣненія показателя преломленія вещества вообще связаны съ измѣненіями плотности, и если показатель измѣняется мало или вовсе не измѣняется въ поверхностныхъ слояхъ, то это же самое имѣетъ, вѣроятно, мѣсто и съ плотностью.

128. — Въ связи съ оптическими изысканіями было произведено множество опытовъ съ тонкими пластинками. Въ этихъ опытахъ одновременно съ возможнымъ измѣненіемъ свойствъ вблизи поверхности имѣютъ мѣсто также явленія, которая обусловливаются самою природою свѣта, его большимъ или меньшимъ проникновеніемъ въ различныя средѣхъ и т. д.; въ виду этого объясненіе этихъ опытовъ отличается сложностью, и изъ нихъ нельзя вывести никакихъ точныхъ результатовъ о свойствахъ поверхностныхъ слоевъ. Я изложу всѣтаки нѣкоторые изъ нихъ, чтобы показать, насколько результаты измѣняются въ зависимости отъ изучаемаго свойства.

Отраженіе отъ поверхности раздѣла двухъ веществъ происходитъ не на геометрической поверхности, но въ слоѣ нѣкоторой толщины; можно поставить себѣ задачей опредѣлить толщину, которую долженъ имѣть слой опредѣленнаго вещества для того, чтобы отраженіе свѣта отъ этого слоя имѣло совершенно такой же характеръ, какъ и отраженіе свѣта отъ этого вещества.

Маскаръ ¹⁾ изслѣдовалъ отраженіе свѣта отъ стеклянныхъ пластинокъ, посеребренныхъ химическимъ способомъ; чѣмъ толще слой серебра, тѣмъ сильнѣе характеръ отраженія удаляется отъ того, который соответствуетъ отраженію у поверхности иудается отъ того, который соответствуетъ отраженію у поверхности между стекломъ и воздухомъ, и тѣмъ ближе онъ къ отраженію такого рода, какъ у поверхности между воздухомъ и серебромъ. Известному углу паденія, такъ называемому главному паденію, соответствуютъ особаго рода явленія, о которыхъ я не буду говорить; послѣднія даютъ возможность измѣрять этотъ уголъ; оказалось, что величина главнаго паденія возрастаетъ непрерывнымъ образомъ съ толщиной слоя серебра, и что оно не достигло еще окончательной величины для толщины слоя около 140 μ .

¹⁾ E. Mascart, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, т. LXXVI, стр. 866, 1873.

Винеръ¹⁾ изучил также отраженіе свѣта на слюдяныхъ пластинкахъ, посеребренныхъ путемъ катоднаго распыленія, но величина, которую онъ измѣрялъ, не есть главное паденіе; онъ изслѣдовалъ нѣкоторое явленіе (измѣненіе фазы) для нормальнаго отраженія, тогда какъ уголъ главнаго паденія равенъ приблизительно 70°; онъ нашелъ и въ этомъ случаѣ, что это явленіе, которое мѣняется также съ толщиной серебрянаго слоя, становится почти постояннымъ, лишь только эта толщина достигаетъ 12 мѣ. Замѣтимъ мимоходомъ, что въ этихъ опытахъ Винеръ изслѣдовалъ чрезвычайно тонкіе слои серебра; слой въ 0,2 мѣ уже видимъ и кажется сплошнымъ; Винеръ заключилъ изъ этого, что діаметръ молекулъ серебра долженъ имѣть величину этого порядка (относительно этого вопроса см. объясненіе опытовъ Дево, 23).

Г. Месленъ²⁾ работалъ съ стеклянными пластинками, позолоченными химическимъ способомъ, и нашелъ, что главное паденіе сперва возрастаетъ съ толщиной золотого слоя, имѣетъ максимумъ при толщинѣ слоя около 29 мѣ, затѣмъ минимумъ при толщинѣ 41 мѣ и потомъ возрастаетъ снова.

Масе де Лепиназ и Бюиссонъ³⁾ измѣрили измѣненіе фазы при отраженіи свѣта отъ кварца на слояхъ серебра, отложенныхъ на кварцѣ, и нашелъ, что оно становится постояннымъ, когда толщина серебра достигаетъ 30 мѣ.

Такимъ образомъ, характеръ измѣненій въ зависимости отъ толщины зависитъ отъ природы веществъ и отъ изучаемаго свойства. Для объясненія этихъ измѣненій были предложены различныя теоріи; нѣкоторые допускали, напримѣръ, непрерывное измѣненіе показателя преломленія въ весьма тонкомъ поверхностномъ слой или также измѣненіе плотности свѣтового эфира — этой гипотетической невѣсомой жидкости, которая, какъ предполагаютъ, проникаетъ сквозь всѣ тѣла и служитъ для передачи свѣта. Если бы оказалось, что такія измѣненія связаны съ тѣми, которая доказаны опытомъ, то они ознакомили бы насъ съ переходными слоями, но этотъ результатъ не былъ достигнутъ.

¹⁾ O. Wiener, *Wiedemann's Annalen*, т. XXXI, стр. 669, 1887.

²⁾ G. Meslin, *Annales de Chimie et de Physique*, 5-я серия, т. XX, стр. 56, 1890.

³⁾ Macé de Lépinay et Buisson, *Journal de Physique*, 4-я серия, т. II, стр. 881, 1903.

129. — **Электродвижущія силы при контактѣ.** — Опыты, которые аналогичны по своему принципу съ опытами Квинке, но въ которыхъ играютъ роль электрическія дѣйствія, были осуществлены съ помощью электродвижущей силы при соприкосновеніи. Когда металлъ находится въ соприкосновеніи съ жидкостью, то они вообще находятся не въ одномъ и томъ же электрическомъ состояніи; между ними существуетъ нѣкоторая электродвижущая сила. Обербекъ¹⁾ измѣрялъ электродвижущую силу, существующую между платиновой пластинкой и растворомъ соли другого металла между платиновой пластинкой и растворомъ соли другого металла, напримѣръ, цинка; затѣмъ, пропуская черезъ растворъ соли электрическій токъ, онъ осаждалъ на платинѣ слой цинка и старался опредѣлить, начиная съ какой толщины этого слоя электродвижущая сила получаетъ величину, соответствующую соприкосновенію раствора соли съ цинкомъ; онъ нашелъ, что величина этой предѣльной толщины колеблется между 2 и 3 мѣ для цинка, отъ 1 до 2 мѣ для кадмія и никке 1 мѣ для мѣди.

Съ помощью аналогичнаго способа Кенигсбергеръ и Мюллеръ²⁾ нашли, что электродвижущая сила въ мѣстѣ соприкосновенія раствора соли съ платиновой пластинкой получаетъ величину, соответствующую соприкосновенію этого раствора съ двуокисью свинца, если платина покрыта слоемъ двуокиси, достигающимъ 4,2 мѣ.

Такимъ образомъ, толщины, достаточныя для опредѣленія электродвижущей силы соприкосновенія, значительно меньше, чѣмъ тѣ, которые требуются для опредѣленія молекулярныхъ дѣйствій между твердымъ тѣломъ и жидкостью (опыты Квинке).

130. — **Магнитныя свойства.** — Я изслѣдовалъ магнитныя свойства тонкихъ пластинокъ желѣза и никкеля, полученныхъ путемъ электролиза³⁾; когда на различныхъ немагнитныхъ металлахъ осаждаютъ электролитическимъ способомъ желѣзо, то первые слои имѣютъ болѣе слабыя магнитныя свойства, чѣмъ слои, осаждающіеся потомъ; магнитныя свойства становятся вполнѣ опредѣленными, лишь начиная съ толщины около 80 мѣ, и эта толщина почти не зависитъ, повидимому, отъ металла, на которомъ осаждено желѣзо. Напротивъ, когда осаждаютъ такимъ же образомъ никкель, то первые

¹⁾ Oberbeck, *Wiedemann's Annalen*, т. XXXI, стр. 338; 1887. ;

²⁾ Koenigsberger et Müller, *Physikalische Zeitschrift*, т. VI, стр. 847; 1905

³⁾ Ch. Maurain, *Journal de Physique*, 4-я серия, т. I, стр. 157; 1902.

слои имѣютъ болѣе сильныя магнитныя свойства, чѣмъ послѣдующіе, и, лишь начиная съ толщины около 200цц, осаждаются слои съ вполнѣ определенными магнитными свойствами.

Эти явленія можно, безъ сомнѣнія, объяснить, если принять для магнитныхъ дѣйствій отъ молекулы къ молекуламъ определенную сферу дѣйствія. П. Вейсъ показалъ, какимъ образомъ можно привести ихъ въ связь съ его теоріей желѣзмагнетизма, основанной на очень простой гипотезѣ относительно этихъ взаимныхъ дѣйствій молекулъ ¹⁾. Но, какъ мы видимъ, слои, въ которыхъ обнаруживается измѣненіе магнитныхъ свойствъ, сравнительно толсты.

131. — Всѣ эти результаты въ соединеніи съ тѣми, которые были приведены мною по поводу тонкихъ жидкихъ пленокъ, показываютъ, что толщина поверхностнаго слоя, въ которомъ мѣняется данное свойство, зависитъ отъ этого свойства и отъ природы вещества; дѣйствіями, которая играютъ здѣсь роль, являются не одни лишь молекулярныя притяженія, и точное знаніе ихъ будетъ достигнуто не раньше, чѣмъ теорія различныхъ явленій, доступныхъ изслѣдованію, подвинется настолько далеко, чтобы можно было установить въ каждомъ изъ нихъ роль молекулярныхъ дѣйствій.

132. — Когда говорить о свойствахъ поверхностныхъ слоевъ, необходимо принимать во вниманіе состояніе вещества. Точное изученіе измѣненія имѣть смыслъ лишь, когда мы имѣемъ дѣло съ однороднымъ веществомъ, — напримеръ, когда передъ нами жидкость, или стеклообразное вещество, или твердое вещество съ весьма мелкозернистымъ строеніемъ, какое имѣютъ, напримеръ, тонкія металлическія пластинки, полученныя химическимъ путемъ, или посредствомъ катоднаго распыленія, или, какъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, электролитическимъ путемъ. Съ кристаллами подобныя изслѣдованія, кажется, еще не были произведены.

Въ веществахъ съ кристаллическимъ строеніемъ, какъ въ металлахъ, состояніе поверхностныхъ слоевъ зависитъ отъ обработки, которой вещество было подвергнуто; мы видимъ, что полированіе, напримеръ, измѣняетъ состояніе этихъ слоевъ до извѣстной глубины.

Оптическія свойства шлифованной поверхности металла или стекла зависятъ отъ природы шлифующаго тѣла либо по причинѣ различія

¹⁾ P. Weiss, *Journal de Physique*, 4-я серия, т. VI, стр. 661; 1907.

въ дѣйствіи, либо же вслѣдствіе того, что небольшое количество шлифующаго тѣла пристаетъ къ шлифуемой поверхности. Можно имѣть поверхности съ определенно выраженными оптическими свойствами, если раскалывать кристаллы, такъ какъ при этомъ получаются естественныя свѣжія грани; но достаточно малѣйшаго механическаго дѣйствія, стоитъ, напримеръ, провести по такой поверхности тряпкой или замшей, и оптическія свойства ея сильно измѣняются; напримеръ, нѣкоторыя разности фазъ въ отраженіи измѣняются при этомъ отъ обыкновенной величины до удвоенной.

Для полученія вполнѣ чистой поверхности прозрачнаго тѣла можетъ служить слѣдующій способъ: поверхность покрываютъ растворомъ желатина, который, высыхая, образуетъ кожу; затѣмъ эту кожу отрываютъ. Этотъ способъ можно примѣнить также къ металламъ; кожу уноситъ съ собой слой металла; въ случаѣ мягкихъ металловъ этотъ слой бываетъ иногда толстымъ до непрозрачности. Если повторить эту операцію, то новая кожа уже не уноситъ съ собой слоя металла ¹⁾. Возможно, что унесенная кожей часть металла есть крайній поверхностный расплывленный слой, о которомъ мы говорили, когда рѣчь шла объ опытахъ Билльби (75).

133. — Состояніе и частныя свойства поверхностныхъ слоевъ тѣтъ играютъ несомнѣнно важную, но пока еще очень мало изученную роль въ свойствахъ твердыхъ смѣсей, которыми мы займемся ниже, въ особенности при изученіи металлическихъ сплавовъ. Смѣшанныя вещества чаще всего представляютъ собой весьма малые обломки, толщина которыхъ или нѣсколько измѣреній могутъ имѣть величину того же порядка, какъ и переходные слои.

Поверхностная энергія получаетъ важное значеніе въ случаѣ вещества, раздѣленнаго на очень малыя частицы; она играетъ тогда роль въ измѣненіи нѣкоторыхъ явленій, напримеръ, точки плавленія, растворимости твердаго вещества въ жидкости, давленія газа, полученнаго отъ диссоціаціи твердаго вещества ²⁾.

¹⁾ Я заимствовалъ эти подробности изъ статьи Г. Буассе, въ которой онъ рассматриваетъ переходные слои съ точки зрѣнія оптическихъ свойствъ: *Annales de Chimie et de Physique*, 5-я серия, т. XXVII, 1893.

²⁾ См. H. Le Chatelier, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 26 июля 1900.

Въ заключеніе этой главы я приведу весьма интересный примѣръ вліянія свойствъ поверхностныхъ слоевъ. А. Бланкъ ¹⁾ доказалъ, что дѣйствіе электрическихъ колебаній на проводимость металлическихъ порошковъ, послужившее, какъ извѣстно, исходной точкой въ открытіи беспроволочнаго телеграфированія, очень хорошо объясняется слѣдующимъ образомъ: зерна металлическаго порошка соприкасаются своими поверхностными слоями, имѣющими весьма малую электропроводность, такъ что проводимость всего порошка сама очень мала. Электрическія колебанія, дѣйствующія на индуцированный токъ, возбужденный ими между зернами, вѣдимо, вызываютъ своего рода спаиваніе соприкасающихся поверхностныхъ слоевъ, сообщая этимъ частямъ металла такія же свойства, какія имѣютъ глубокіе слои, въ частности, сильную электропроводность. Подобная же дѣйствія можно также вызвать, пропуская непрерывный токъ между соприкасающимися кусками металла или также путемъ прижиманія этихъ кусковъ металла другъ къ другу.

¹⁾ A. Blanc, *Annales de Chimie et de Physique*, 8-я серія, т. V, стр. 433 и т. VI, стр. 5, 1905.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

ОДНОРОДНЫЯ СМѢСИ.

Изоморфизмъ. Смѣшанные кристаллы.

134. — До сихъ поръ мы разсматривали физическія состоянія чистыхъ тѣлъ, т. е. состоящихъ изъ одного лишь вещества. Можно было бы даже сказать, что всѣ или почти всѣ обыкновенныя тѣла содержатъ вещества нѣсколькихъ родовъ, потому что большинство тѣлъ, встречающихся въ природѣ или техникѣ и называемыхъ чистыми, содержатъ примѣси, и часто бываетъ довольно трудно удалить послѣднія, особенно, какъ мы уже видѣли, когда мы имѣемъ дѣло съ твердыми тѣлами. Но съ точки зрѣнія физическихъ свойствъ тѣло можетъ считаться чистымъ, если примѣси, которыя оно содержитъ, имѣются въ столь незначительномъ количествѣ, что онѣ не могутъ оказывать замѣтнаго вліянія на эти свойства; именно въ этомъ смыслѣ мы говорили до сихъ поръ о чистыхъ тѣлахъ. Теперь мы займемся тѣлами, которыя состоятъ изъ нѣсколькихъ родовъ веществъ, причѣмъ каждое изъ нихъ имѣется въ достаточно большомъ количествѣ.

135. — **Однородныя смѣси.** — Смѣси можно раздѣлить на два большихъ класса: однородныя и неоднородныя; понятіе однородности имѣетъ тотъ смыслъ, который мы уже указали (6), и съ точки зрѣнія однородности однородныя смѣси представляютъ тѣ же особенности, какъ и чистыя вещества. Такъ, когда два или нѣсколько газовъ находятся вмѣстѣ, то молекулы ихъ тѣсно смѣшиваются, и черезъ нѣкоторое время равные объемы, взятые въ различныхъ частяхъ сосуда и достаточно большіе въ сравненіи съ разстояніями между молекулами, содержатъ одно и то же число молекулъ обоихъ газовъ.

Къ однороднымъ смѣсямъ относятся растворы; вполнѣ правильно будетъ опредѣлять растворъ, какъ однородную смѣсь нѣсколькихъ

веществъ; подъ это опредѣленіе подошли бы смѣси газовъ: онѣ отличаются отъ смѣсей, которымъ даютъ обыкновенно названіе растворовъ, слѣдующимъ свойствомъ: газы смѣшиваются однороднымъ образомъ, въ какихъ бы они не были взяты пропорціяхъ и каковы бы они ни были (если только они не дѣйствуютъ другъ на друга химически, ибо въ противномъ случаѣ они взаимодействуютъ и образуютъ соединеніе).

Если же мы имѣемъ дѣло не съ газами, но съ другими веществами, то однородная смѣсь получается лишь при извѣстныхъ условіяхъ, между опредѣленными веществами, и, вообще говоря, эти вещества смѣшиваются не во всякихъ пропорціяхъ. Классическимъ примѣромъ можетъ служить растворъ многихъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ: растворъ не можетъ содержать въ устойчивомъ состояніи количество твердаго вещества, превышающее опредѣленную границу, которая зависитъ отъ условий температуры и давленія, и которая можетъ, смотря по природѣ жидкости и твердаго вещества, быть равна нулю или имѣть болшую или меньшую величину. Смѣси газа съ жидкимъ веществомъ подходятъ подъ этотъ же типъ.

136. — Смѣси жидкостей бываютъ двухъ родовъ: нѣкоторыя пары жидкостей даютъ смѣси въ всевозможныхъ пропорціяхъ (вода и спиртъ, сфрууглеродъ и хлороформъ); другія пары не даютъ вовсе смѣсей (вода и ртуть, вода и масло); часто двѣ жидкости обладаютъ взаимной растворимостью, т. е. при данной температурѣ могутъ существовать устойчивыя однородныя смѣси двухъ родовъ: смѣси одной изъ жидкостей *A* съ количествомъ другой жидкости *B*, которое можетъ измѣняться отъ 0 до нѣкоторой величины, и смѣси жидкости *B* съ количествомъ жидкости *A*, мѣняющимся отъ 0 до нѣкоторой другой величины. Напримѣръ, при обыкновенной температурѣ могутъ существовать устойчивыя однородныя смѣси воды съ феноломъ, содержащія отъ 0 до 6% фенола (по отношенію ко всей массѣ) или отъ 0 до 26% воды. Первая можно, если угодно, считать растворами фенола въ водѣ, а послѣднія — растворами воды въ фенолѣ; если выражать составъ количественнымъ отношеніемъ фенола ко всей массѣ, то единственными устойчивыми смѣсями воды и фенола являются, какъ видимъ, тѣ, которая содержатъ меньше 6% или больше 74% фенола. Сюда относятся еще смѣси вода — эфиръ, вода — анилинъ, спиртъ — эссенція терпентина, спиртъ — углеродъ и т. д.

Если измѣнять въ растворахъ этого класса температуру, то границы измѣняются; чаще всего онѣ съ возрастаніемъ температуры сближаются и при нѣкоторой температурѣ совпадаютъ; другими словами, насыщенные растворы каждой жидкости въ другой нѣкогда имѣютъ составъ, который мѣняется въ зависимости отъ температуры, съ возрастаніемъ температуры стремится къ совпаденію, и при нѣкоторой температурѣ становятся тождественными; выше этой температуры эти двѣ жидкости даютъ однородныя смѣси во всѣхъ пропорціяхъ.

Такъ, при обыкновенной температурѣ насыщенные растворы фенола въ водѣ или воды въ фенолѣ содержатъ соответственно 6% и 74% фенола, тогда какъ при 40° они содержатъ 8% и 66%, при 60° — 14 и 57%, при 65° — 20 и 50%; при возрастаніи температуры до 70° они получаютъ одинаковый составъ, а выше 70° обѣ жидкости смѣшиваются другъ съ другомъ во всякихъ пропорціяхъ. Здѣсь существуетъ своего рода критическая точка, аналогичная критической точкѣ чистыхъ жидкостей. Тѣ же явленія и аналогичную критическую точку мы находимъ въ смѣсяхъ вода — саллициловая кислота (95°), вода — бензойная кислота (116°), вода — анилинъ (165°).

Но иногда границы растворимости сближаются и стремятся другъ къ другу не при возрастаніи, но при пониженіи температуры (вода и триэтиламидъ), а иногда бываетъ также, что онѣ стремятся одна къ другой какъ при возрастаніи, такъ и при пониженіи температуры, т. е. ниже нѣкоторой температуры и выше нѣкоторой другой температуры обѣ жидкости могутъ смѣшиваться одна съ другой во всѣхъ пропорціяхъ (вода и никотинъ).

137. — Я не буду останавливаться здѣсь на общихъ свойствахъ растворовъ; мы уже раньше имѣли случай отмѣтить аналогію между разбавленными растворами и газами; ниже я скажу нѣсколько словъ о томъ, что происходитъ въ противоположномъ крайнемъ состояніи растворовъ, т. е. когда они становятся насыщенными по отношенію къ раствореннымъ веществамъ.

Существуетъ, однако, классъ растворовъ, на которыхъ намъ необходимо остановиться нѣсколько дольше, такъ какъ намъ придется имѣть съ ними дѣло при разсмотрѣніи гетерогенныхъ (неоднородныхъ) растворовъ: это такъ называемыя твердые растворы.

138. — Изоморфизмъ. Смѣшанные кристаллы. Твердые растворы. — Нѣсколько веществъ называются изоморфными, если они

удовлетворяютъ тремъ слѣдующимъ условіямъ: они должны имѣть аналогичный химическій составъ и весьма мало отличающіяся кристаллическія формы, они способны образовывать кристаллы, которые также имѣютъ эти кристаллическія формы, и состоятъ изъ смѣси этихъ веществъ въ какихъ-угодно пропорціяхъ. Таково, по крайней мѣрѣ, понятие изоморфизма, установившееся послѣ работъ Митчерлиха. Мы сейчасъ увидимъ, какъ это понятие должно быть расширено.

Въ кристаллахъ, которые образовались изъ подобныхъ смѣсей и называются смѣшанными кристаллами, вещества не сложены рядомъ маленькими кусочками; невозможно отдѣлить ихъ другъ отъ друга механическими способами, невозможно также различить ихъ съ помощью микроскопа или ультрамикроскопа, какъ нельзя различить отдѣльныхъ составныхъ частей жидкаго раствора. Если желаемъ пригнѣсть къ системѣ тѣмъ, между которыми находятся подобные кристаллы, общія условія равновѣсія, введенныя изъ термодинамики, то мы должны приписать этимъ тѣламъ конституцію, аналогичную съ жидкими растворами, т. е. строеніе однородной смѣси. Поэтому смѣшанные кристаллы разсматриваются, какъ твердые растворы.

Вначалѣ думали, что вещества, удовлетворяющія первымъ двумъ приведеннымъ условіямъ, удовлетворяютъ также третьему. Новѣйшія работы кристаллографовъ ¹⁾ доказали, что въ дѣйствительности этого нѣтъ; каждое изъ трехъ условій указываетъ на нѣкоторое родство между разсматриваемыми веществами, и можно сказать лишь, что это родство болѣе или менѣе тѣсное; осуществленіе всѣхъ трехъ условій въ одной группѣ веществъ соответствуетъ болѣе близкой степени этого родства. Ничто не мѣшаетъ намъ сохранить для соответствующихъ веществъ названіе изоморфныхъ, но съ такимъ условіемъ, чтобы не давать ему характера чего-то абсолютнаго.

¹⁾ См. F. Wallerant, „Cristallographie“, книга V, Paris, Béanger, 1909. — G. Friedel, статья „Isomorphisme“ во 2-мъ дополненіи къ словарю Вурца (Wurtz). — Baumhauer, „Die neuere Entwicklung der Kristallographie“, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn. — П. Гротъ, „Введеніе въ химическую кристаллографію“, изд. „Матезисъ“, Одесса, 1911. — W. Ostwald, „Lehrbuch der allg. Chemie“, т. II, 3-й отдѣлъ „Feste Lösungen“. — Arzruni, „Physikalische Chemie der Kristalle“, Braunschweig, F. Vieweg et Sohn, 1893. — Г. Бруни, „Твердые растворы“, Одесса, изд. „Матезисъ“, 1909.

139. — Нѣсколько прифрѣвъ точнѣе объясняютъ намъ сказанное. Прежде всего группы веществъ, удовлетворяющихъ тремъ вышеуказаннымъ условіямъ, могутъ удовлетворять имъ болѣе или менѣе точнымъ образомъ.

Такъ, квасцы представляютъ собой двойныя сернокислыя соли, соответствующія формулѣ $(SO_4)_2MM'$, $12H_2O$, гдѣ М можетъ обозначать какой-либо изъ одновалентныхъ металловъ — калий, цезій, рубидій, таллій, а также аммоній NH_4 , и М' есть одинъ изъ трехвалентныхъ металловъ — алюминій, хромъ, желѣзо и марганецъ. Квасцы кристаллизуются изъ своихъ чистыхъ растворовъ въ правильныхъ октаэдрахъ; если смѣшать ихъ растворы, то получатся смѣшанные кристаллы той же формы и любого состава; наконецъ, если погрузить въ растворъ одинъ какихъ-нибудь квасцовъ кристаллъ другихъ, то кристаллъ будетъ увеличиваться путемъ присоединенія слоевъ вторыхъ квасцовъ. Квасцы представляютъ собой идеальный типъ изоморфныхъ веществъ.

Ромбодрическія природныя углекислыя соли, имѣющія формулу CO_3M , гдѣ М обозначаетъ одинъ изъ металловъ — кальцій, цинкъ, марганецъ, желѣзо, магній, тоже образуютъ изоморфный рядъ: химическое строеніе ихъ одинаково, и существуютъ смѣшанные кристаллы съ такой же кристаллической формой, анализъ которыхъ показываетъ, что металломъ М является не одинъ лишь какой-нибудь изъ перечисленныхъ металловъ, но нѣсколько такихъ металловъ, смѣшанные другъ съ другомъ въ различныхъ пропорціяхъ. Но, съ одной стороны, углы ромбодровъ не совсѣмъ одинаковы въ различныхъ чистыхъ (или почти чистыхъ) углекислыхъ соляхъ и колеблются отъ величины $107^{\circ}34'$, которая соответствуетъ джюбериту, или углекислому магнию, до величины $105^{\circ}5'$, соответствующей кальциту, или углекислому кальцію; наиболѣе часто встрѣчающіяся грани, видоизмѣняющія типичную форму, бываютъ неодинаковы въ различныхъ углекислыхъ соляхъ. Съ другой стороны, тѣ смѣшанные кристаллы, которые встрѣчаются наиболѣе часто, имѣютъ составъ, мало отличающійся отъ нѣкотораго простаго типа, который соответствуетъ, по видимому, особенно большой устойчивости; таковы нистомезитъ, близкій по своему составу къ CO_3Mg , CO_3Fe , мезитинъ приблизительно состава $2CO_3Mg$, CO_3Fe , доломитъ CO_3Ca , CO_3Mg . Наконецъ, мы видѣли (56), что фигуры травленія и свойства упругости обнаруживаютъ между этими углекислыми солями различія въ дис-

симетричности (между кальцитомъ и доломитомъ). Изоморфизмъ ихъ, следовательно, не такой строгій, какъ въ квасцахъ.

Иногда смѣшанные кристаллы существуютъ лишь при опредѣленныхъ количественныхъ отношеніяхъ составныхъ частей; такъ, однокислая соль фосфорной кислоты $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ и одноаммоніевая соль ея $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{NH}_4)$, которая обѣ относится къ квадратной системѣ, образуютъ смѣшанные кристаллы, но количественное содержание одной изъ нихъ не можетъ заключаться между 25% и 75% приблизительно.

Аналогичныя степени мы встрѣчаемъ и въ образованіи смѣшанныхъ кристалловъ простыми веществами, а именно металлами, одинаковой кристаллической формы. Такъ, золото и серебро, оба кубической системы, образуютъ смѣшанные кристаллы во всякихъ количественныхъ отношеніяхъ; то же самое относится къ висмуту и сурьмѣ, которые оба ромбоэдрической системы. Но серебро и мѣдь, которая оба кристаллизуются въ кубической системѣ, могутъ образовать два ряда смѣшанныхъ кристалловъ, составъ которыхъ колеблется въ одномъ изъ рядовъ отъ чистаго серебра приблизительно до 98% серебра и 2% мѣди, а въ другомъ ряду—отъ чистой мѣди до мѣди съ примѣсью 2% серебра.

140.—Извѣстны еще вещества, имѣющія сходныя кристаллическія формы и образующія смѣшанные кристаллы, но съ различными химическими строеніемъ. Безводная сѣрнистая соль SO_2Na_2 и гидратъ хромованіевой соли $\text{CrO}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оба орторомбической системы, кристаллизуются вмѣстѣ во всѣхъ количественныхъ отношеніяхъ. Въ полевыхъ шпатахъ мы находимъ кристаллическія смѣси альбита $\text{Si}_3\text{O}_8\text{NaAl}$ и анортита $\text{Si}_2\text{O}_7\text{CaAl}$; здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что эти кристаллы принадлежатъ къ триклинической или анортитической системѣ, диссиметрія которыхъ выражена наиболѣе ясно. Иодъ и бензолъ, орторомбической системы, образуютъ смѣшанные кристаллы.

141.—Извѣстны также вещества съ аналогичными химическимъ составомъ и тождественными или сходными кристаллическими формами, которая, однако, не образуютъ смѣшанныхъ кристалловъ. Такъ, хлористый натрій NaCl и хлористый литій LiCl имѣютъ тождественную кубическую форму, но

когда они выкристаллизовываются изъ смѣси ихъ растворовъ, то оба рода кристалловъ образуются отдѣльно безъ примѣси. Сюда же можно отнести хлористый калий KCl , тоже кубической системы, но гемиздрической формы ¹⁾. Квасцы калия и натрия, оба кубической системы, не образуютъ смѣшанныхъ кристалловъ.

142.—Существуютъ, наконецъ, вещества съ аналогичнымъ химическимъ составомъ, образующія смѣшанные кристаллы, хотя ихъ кристаллическія формы несходны между собой. Собственно говоря, образованіе смѣшанныхъ кристалловъ можно въ этомъ случаѣ объяснить тѣмъ, что одно или два изъ составляющихъ веществъ суть полиморфныя вещества, и что они могутъ получить кристаллическія формы, подобныя формамъ смѣшанныхъ кристалловъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ это объясненіе опирается на факты, въ другихъ оно имѣетъ чисто гипотетическій характеръ. Такъ, обыкновенные кристаллы сѣрниокислаго желѣза SO_4Fe , $7\text{H}_2\text{O}$ принадлежатъ къ моноклинической системѣ, а сѣрниокислаго цинка SO_4Zn , $7\text{H}_2\text{O}$ —къ орторомбической; эти двѣ сѣрниокислыя соли могутъ образовывать смѣшанные кристаллы двухъ родовъ, одни моноклиническіе и другіе орторомбическіе. Если вызвать кристаллизацию насыщеннаго раствора сѣрниокислаго желѣза, введя въ него обыкновенный кристаллъ сѣрниокислаго цинка, орторомбической системы, то получатся орторомбическіе кристаллы сѣрниокислаго желѣза, имѣющіе такую же форму, какъ и кристаллы сѣрниокислаго цинка, и обратно, такимъ же самымъ образомъ можно получить моноклиническую разновидность сѣрниошниковой соли. Здѣсь можно, следовательно, сказать, что въ орторомбическихъ смѣшанныхъ кристаллахъ смѣшаны другъ съ другомъ орторомбическія разновидности обоихъ сульфатовъ, а въ моноклиническихъ смѣшанныхъ кристаллахъ—моноклиническія разновидности, такъ что эти два сульфата оказываются двойкою изоморфными.—Составъ обоихъ родовъ смѣшанныхъ кристалловъ можетъ, впрочемъ, измѣниться лишь въ опредѣленныхъ границахъ: составъ орторомбическихъ смѣшанныхъ кристалловъ колеблется между чистой сѣрничошниковой солью и приблизительно 10%-ной концен-

¹⁾ Соли KCl и NaCl образуютъ смѣшанные кристаллы при высокой температурѣ, исходя отъ ихъ расплавленной смѣси; эти смѣшанные кристаллы превращаются при охлажденіи при температурѣ около 400° въ грубую смѣсь своихъ составныхъ солей.

тращей сѣрнокжелѣзной соли, а составъ моноклиническіхъ смѣшанныхъ кристалловъ — отъ чистой сѣрнокжелѣзной соли приблизительно до 75%-ной концентрации сѣрноцинковой соли.

Въ предыдущемъ случаѣ можно было получить искусственнымъ путемъ кристаллическія разновидности двухъ составляющихъ веществъ, имѣющихъ кристаллическія формы, сходныя съ формами обоихъ родовъ смѣшанныхъ кристалловъ, но въ другихъ случаяхъ кристаллическія разновидности, сходныя съ смѣшанными кристаллами, неизвѣстны. Такъ, безводная хлорноватокаліевая соль ClO_2K и хлорноватонатріевая ClO_2Na образуютъ смѣшанные клиноромбическіе кристаллы во всѣхъ количественныхъ отношеніяхъ; между тѣмъ для первой соли извѣстна лишь кубическая разновидность, а для второй — клиноромбическая.

Трихроматы калия и аммонія даютъ другой примѣръ, интересный тѣмъ, что онъ соответствуетъ тремъ родамъ смѣшанныхъ кристалловъ¹⁾; единственная устойчивая разновидность, извѣстная для этихъ веществъ, — моноклиническая для первой и орторомбическая для второй; они образуютъ три рода смѣшанныхъ кристалловъ, составъ которыхъ мѣняется въ извѣстныхъ предѣлахъ: орторомбическіе кристаллы, аналогичные аммоніевой разновидности, моноклиническіе, аналогичные калиевой разновидности, а также гексагональные смѣшанные кристаллы.

143. — Можно еще привести примѣры веществъ, имѣющихъ аналогичный химическій составъ и образующихъ смѣшанные кристаллы, при чемъ кристаллы принадлежатъ къ одной и той же системѣ, но отличаются болѣе или менѣе сильною диссиметричностью. Такого рода случаи мы отмѣтили уже между ромбоздрическими углекислыми солями. Таковы также двойная сѣрнокислая соли литія и калия SO_4KLi и литія съ натріемъ SO_4NaLi : обѣ онѣ гексагональной системы, но ихъ фигуры травленія, пироэлектрическія свойства и вращательная способность (натріевой соли) свидѣтельствуютъ о неодинаковой диссиметричности.

Подобные примѣры полезны въ томъ отношеніи, что они показываютъ всѣ степени, какія представляетъ родство, обнаруживаемое явленіями изоморфизма. Здѣсь же можно привести еще азотнокале-

¹⁾ Вурбовъ, *Bulletin de la Société minéralogique de France*, т. IV, стр. 17, 1881.

вую и азотнорубидіевую соль, изученныя Валлераномъ; при обыкновенной температурѣ первая кристаллизуется въ орторомбической системѣ, а выше 126° въ ромбоздрической; вторая бываетъ при обыкновенной температурѣ ромбоздрической, но имѣетъ форму, весьма близкую къ кубу; между 161° и 219° она бываетъ кубической, а выше 219° — ромбоздрической. Такимъ образомъ, выше 219° устойчивыя разновидности обоихъ веществъ относятся къ ромбоздрической системѣ съ сходными углами. Можно образовать смѣшанные кристаллы двухъ азотнокислыхъ солей либо при обыкновенной температурѣ, исходя изъ смѣси растворовъ, либо же при высокой температурѣ, исходя изъ смѣси двухъ сплавленныхъ солей. При обыкновенной температурѣ въ составѣ смѣшанныхъ кристалловъ, которые можно получить хорошо сформированными, либо преобладаетъ азотнокалевая соль, и тогда они сходны по своей кристаллической формѣ съ этимъ веществомъ, либо же въ ихъ составѣ преобладаетъ азотнорубидіевая соль, и тогда они сходны по формѣ съ этимъ послѣднимъ веществомъ. Напротивъ, при высокой температурѣ получаютъ смѣшанные кристаллы во всѣхъ количественныхъ отношеніяхъ, имѣющихъ ромбоздрическую форму, подобную формѣ двухъ азотнокислыхъ солей при этой температурѣ. Эти двѣ азотнокислыя соли, следовательно, действительно изоморфны лишь при высокой температурѣ. Смѣси целочисныхъ азотнокислыхъ солей даютъ разнообразныя случаи, подробное изложеніе которыхъ можно найти въ „Кристаллографіи“ Валлерана, стр. 418—448. Намъ еще придется, впрочемъ, возвратиться къ этому предмету, когда мы будемъ изучать отвердваніе расплавленныхъ смѣсей.

144. — Предыдущіе примѣры относятся къ веществамъ, которыя удовлетворяютъ двумъ изложеннымъ выше условіямъ изоморфизма, но не удовлетворяютъ третьему. Очевидно также, что вещества могутъ удовлетворять одному изъ условий, не удовлетворяя двумъ другимъ. Случай, интересующій насъ съ точки зрѣнія конституціи смѣсей, состоитъ въ томъ, что вещества могутъ кристаллизоваться въ смѣси другъ съ другомъ, хотя бы они не имѣли одной и той же химической конституціи и одинаковой кристаллической формы. Хлористый аммоній NH_4Cl , который относится къ кубической системѣ, можетъ образовывать кристаллы, въ которыхъ онъ находится въ смѣси съ хлористыми соединеніями, имѣю-

щими другія формулы: съ хлористымъ желѣзомъ FeCl_2 гексагональной системы, хлорнымъ желѣзомъ Fe_2Cl_6 ромбобазирной системы, хлористымъ марганцемъ MnCl_2 (кубической системы?). Часто при этомъ смѣшеніе бываетъ столь же тѣснымъ, какъ въ смѣшанныхъ кристаллахъ изоморфныхъ веществъ, о строеніи которыхъ мы скажемъ ниже нѣсколько словъ; таковы, напримѣръ, предыдущія смѣси. Иногда же передъ нами лишь простая включенія: нѣкоторые кристаллы получаютъ свою окраску отъ маленькихъ количествъ посторонняго вещества, которое находится въ нихъ въ видѣ ультрамикроскопическихъ частицъ (примѣръ: каменная соль, окрашенная ультрамикроскопическими частицами натрія).

145. — Свойства смѣшанныхъ кристалловъ. — Итакъ, свойство двухъ веществъ кристаллизоваться вмѣстѣ можетъ соответствовать различнымъ степенямъ родства между ними, начиная отъ изоморфныхъ веществъ, которая могутъ образовать смѣси во всякомъ отношеніи, и кончая веществами, отличающимися другъ отъ друга съ химической и кристаллографической точекъ зрѣнія.

Подобныя кристаллическія смѣси встрѣчаются чрезвычайно часто; множество природныхъ кристалловъ представляютъ собой болѣе или менѣе сложныя смѣси; смѣшанные кристаллы находятся въ большинствѣ металлическихъ сплавовъ, въ многочисленныхъ породахъ; они являются весьма важной составной частью обыкновенныхъ твердыхъ тѣлъ, содержащихъ нѣсколько веществъ. Въ эти твердыя тѣла входятъ также опредѣленные соединения; съ химической точки зрѣнія смѣшанные кристаллы отличаются отъ соединений тѣмъ, что ихъ составъ можетъ измѣняться непрерывнымъ образомъ, тогда какъ въ соединенияхъ онъ отличается неизмѣнностью; съ физической точки зрѣнія смѣшанные кристаллы отличаются также отъ соединений непрерывнымъ измѣненіемъ своихъ свойствъ, сопровождающихъ измѣненіе состава.

Свойства соединенія имѣютъ вполнѣ опредѣленный характеръ и могутъ быть совершенно отличны отъ свойствъ составляющихъ его веществъ. Свойства смѣшанныхъ кристалловъ такого же рода, какъ и ихъ составляющихъ частей, и измѣняются непрерывнымъ образомъ отъ значеній, соответствующихъ свойствамъ одного изъ составляющихъ веществъ, до значеній, соответствующихъ свойствамъ другого. Нѣкоторыя изъ этихъ свойствъ можно вычислить приблизительно

путемъ пропорціональнаго дѣленія, исходя изъ свойствъ, соответствующихъ составнымъ частямъ. Это относится къ плотности (измѣренія Ретгерса относительно смѣшанныхъ кристалловъ сѣрнистаго калия и аммонія, квасцовъ калия и таллія и т. д.), къ показателю преломленія (измѣренія Дюфе, произведенныя надъ смѣшанными кристаллами сѣрнистыхъ солей магнія, никкеля и цинка) и къ удѣльной теплотѣ.

Однако, считать это общимъ правиломъ мы имѣемъ столь же мало основаній, какъ и въ случаѣ жидкихъ растворовъ. Напримѣръ, электропроводность смѣшанныхъ кристалловъ имѣетъ, напротивъ, величину совершенно отличную отъ той, которая получилась бы при вычисленіи на основаніи пропорціональности. Въ сплавахъ золота съ серебромъ, представляющихъ собой смѣшанные кристаллы, проводимость убываетъ чрезвычайно быстро отъ величины, соответствующей каждому изъ обоихъ металловъ въ чистомъ видѣ, и проходитъ черезъ весьма растянутый минимумъ, при чемъ для большинства этихъ сплавовъ величина проводимости слишкомъ въ три раза меньше проводимости золота, которое между обоими металлами является болѣе дурнымъ проводникомъ. То же самое справедливо и для всѣхъ смѣшанныхъ кристалловъ металловъ.

146. — Хотя въ большинствѣ случаевъ разсмотрѣнныя свойства и позволяютъ отличить смѣшанные кристаллы отъ соединений, однако, не лишнимъ будетъ замѣтить, что иногда при этомъ можетъ возникнуть сомнѣніе. Дѣйствительно, можетъ случиться, что свойства соединенія занимаютъ промежуточное положеніе между свойствами составляющихъ частей, и что по своему составу оно можетъ быть членомъ въ рядѣ смѣшанныхъ кристалловъ; въ подобныхъ случаяхъ лишь болѣе глубокое изученіе можетъ дать отвѣтъ на вопросъ, имѣемъ ли мы передъ собой дѣйствительно соединеніе или нѣтъ.

Такъ, доломитъ, о которомъ намъ приходилось говорить нѣсколько разъ, очень часто имѣетъ составъ, соответствующій формулѣ $(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$, а иногда близкій къ ней; кромѣ того, свойства его занимаютъ промежуточное положеніе между свойствами природныхъ углекислыхъ солей кальція съ одной стороны, и магнія съ другой. Нѣкоторые исследователи разсматриваютъ его, какъ двойную углекислую соль кальція и магнія, и допускаютъ, что кристаллы съ близкимъ къ нему составомъ представляютъ собой смѣси этой двоя-

ной углекислой соли съ углекислымъ кальціемъ или магніемъ. Другіе считаютъ его лишь особенно устойчивымъ членомъ въ ряду смѣшанныхъ кристалловъ обѣихъ углекислыхъ солей. То обстоятельство, что диссиметрія доломита больше, чѣмъ кальцита (углекальціевой соли), не говоритъ въ пользу одного изъ этихъ мнѣній больше, чѣмъ въ пользу другого, такъ какъ диссиметрія смѣшанныхъ кристалловъ, какъ мы увидимъ дальше, иногда бываетъ ниже, чѣмъ ихъ составныхъ частей. Въ нѣсколькихъ другихъ случаяхъ мнѣнія раздѣлились такимъ же образомъ, и нѣкоторыя вещества одни изслѣдователи считаютъ двойными солями, а другіе — смѣшанными кристаллами.

147. — Кристаллографическія свойства смѣшанныхъ кристалловъ. — Смѣшанные кристаллы, образуемые двумя веществами съ сходными кристаллическими формами и немного отличными другъ отъ друга углами, имѣютъ углы промежуточной величины, которые можно вычислить съ приближеніемъ изъ ихъ состава по правилу пропорциональности. Таковъ случай карбонатовъ, занимающихъ промежуточное положеніе между ромбоэдрическими карбонатами (139). Въ случаѣ смѣшанныхъ кристалловъ, состоящихъ изъ двухъ веществъ съ различными кристаллическими формами, чаще всего существуютъ двѣ разновидности смѣшанныхъ кристалловъ, при чемъ каждая изъ нихъ имѣетъ форму одного изъ составляющихъ веществъ и составъ, который колеблется между этимъ веществомъ въ чистомъ состояніи и смѣсью его съ нѣкоторымъ количествомъ другого; примѣры такихъ кристалловъ мы видѣли выше (сѣрницинковая и сѣрно-желѣзная соли, азотнокислая и азотнорубидіевая соли при обыкновенной температурѣ).

Но иногда кристаллическая форма смѣшанныхъ кристалловъ мѣняется непрерывнымъ образомъ вмѣстѣ съ составомъ, переходя отъ формы одного изъ составляющихъ веществъ къ формѣ другого. Такъ, орторомбическая виннокислая соль таллія и моноклиническая виннокислая соль калия (форма которой мало отличается отъ орторомбической) даютъ во всѣхъ пропорціяхъ смѣшанные кристаллы, форма которыхъ постепенно переходитъ отъ формы одной изъ этихъ виннокислыхъ солей къ формѣ другой; то же самое происходитъ въ другихъ случаяхъ, гдѣ кристаллическія формы обѣихъ составляющихъ веществъ, какъ и въ данномъ случаѣ, не очень различаются между собой.

Иногда, наконецъ, смѣшанные кристаллы по своей формѣ отличаются отъ составляющихъ веществъ; такъ, хлористый аммоній кубической системы и хлорное желѣзо ромбоэдрической (форма его мало отличается отъ куба) даютъ смѣшанные кристаллы, которые имѣютъ кажущуюся кубическую форму, а въ действительности отличаются двойнымъ лучепреломленіемъ и сложены изъ шести кристалловъ квадратной системы. Аналогичный примѣръ представляютъ азотнокислыя соли свинца и барія; онѣ обѣ кубической системы и даютъ смѣшанные кристаллы, которые, подобно предыдущимъ, по внѣшнему виду относятся къ кубической системѣ, но въ действительности обладаютъ двойнымъ лучепреломленіемъ и состоятъ изъ сросшихся ромбоэдрическихъ пирамидъ.

148. — Строеіе смѣшанныхъ кристалловъ. — По своимъ свойствамъ твердые смѣшанные кристаллы подобны обыкновеннымъ кристалламъ; кристаллическія жидкости также могутъ образовывать смѣшанные кристаллическія жидкости, которая находится въ такомъ же отношеніи къ своимъ составляющимъ частямъ, какъ обыкновенные смѣшанные кристаллы къ своимъ твердымъ компонентамъ. Напримѣръ, Шенкъ изучилъ жидкія кристаллическія смѣси жидкихъ разновидностей параазоксианизола и параазоксифенитола. Обыкновенные смѣшанные кристаллы могутъ подвергаться полиморфнымъ превращеніямъ, аналогично чистымъ кристалламъ; ниже мы будемъ имѣть случай познакомиться съ примѣрами этихъ превращеній (166); точно такъ же жидкіе смѣшанные кристаллы параазоксианизола и параазоксифенитола при повышеніи температуры превращаются въ изотропную жидкость.

Нѣтъ, слѣдовательно, никакого основанія предполагать, что структура смѣшанныхъ кристалловъ отличается отъ той, которую приписываютъ кристалламъ чистыхъ веществъ. Но можно задать себѣ вопросъ, какъ образуется смѣсь.

По мнѣнію нѣкоторыхъ кристаллографовъ нѣтъ никакого коренного различія между кристаллическими группировками, которая могутъ быть образуемы кристаллами одной и той же разновидности, т. е. между правильными группировками различныхъ видовъ, и кристаллическими смѣсями, изъ которыхъ состоятъ смѣшанные кристаллы; послѣднія представляютъ собой, согласно этому взгляду, кристаллическія группировки съ особенно тѣсной внутренней связью.

Но этотъ взглядъ трудно, повидимому, согласовать съ фактомъ, что при условіяхъ равновѣсія смѣсей веществъ смѣшанные кристаллы должны быть разсматриваемы, какъ однородныя смѣси.

По другому взгляду различныя вершины сѣти занимаютъ кристаллическія частицы одного или другого изъ смѣшиваемыхъ веществъ.

Если считать, что кристаллическія частицы составлены изъ большаго числа молекулъ (68), то можно допустить, что молекулы смѣшаны въ самихъ кристаллическихъ частицахъ.

Подобно тому, какъ для чистыхъ кристалловъ мы должны допускать существованіе промежуточныхъ структуръ между структурой твердыхъ кристалловъ, съ одной стороны, и жидкихъ, съ другой, точно такъ же слѣдуетъ, повидимому, допускать для смѣшанныхъ кристалловъ видоизмѣненія въ структурѣ и родѣ смѣшенія веществъ. Сказанное нами относительно этихъ кристалловъ не зависитъ, впрочемъ, отъ этихъ толкованій, и даетъ намъ возможность объяснить ихъ роль въ образованіи неоднородныхъ смѣсей, къ разсмотрѣнію которыхъ мы сейчасъ перейдемъ.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

ГЕТЕРОГЕННАЯ (НЕОДНОРОДНАЯ) СМѢСИ.

Сплавы металловъ. — Смѣси солей.

149. — Мы уже имѣли случай познакомиться съ неоднородными смѣсями, въ которыхъ главной составной частью является жидкость; таковы жидкости съ подвѣшенными частичками (суспензіи) и эмульсии. Мы возвратимся къ нимъ ниже, когда рѣчь будетъ идти о коллоидахъ, а теперь мы займемся твердыми неоднородными смѣсями, которая встрѣчаются очень часто въ технику (сплавы) и въ природѣ (породы, напримѣръ, гранитъ, порфиръ). Такія смѣси можно получить также, сплавляя вмѣстѣ соли металловъ и давая имъ затѣмъ охладиться, или же вызывая отвердѣваніе смѣси растворовъ солей путемъ пониженія температуры или посредствомъ испаренія. Эти различныя смѣси имѣютъ аналогичныя черты, и точнымъ объясненіемъ ихъ строенія мы обязаны, главнымъ образомъ, изученію смѣсей солей: съ этими солями легче производить опыты, чѣмъ съ металлами; ихъ можно подобрать такимъ образомъ, чтобы отвердѣваніе происходило при температурахъ, которая получаются и наблюдаются безъ труда. Кромѣ того, свойства составляющихъ металлическихъ солей въ кристаллахъ обыкновенно хорошо извѣстны. Наконецъ, наблюденіе оптическихъ свойствъ различныхъ составныхъ частей смѣси оказалось возможнымъ благодаря тому обстоятельству, что въ тонкихъ слояхъ онѣ прозрачны. Это даетъ возможность пользоваться удобными способами изслѣдованія, которыми не располагаетъ металлография (70).

Безъ сомнѣнія, было бы почти невозможно разобрать строеніе этихъ смѣсей, которое иногда, какъ мы увидимъ, довольно сложно, если бы на помощь не пришли нѣкоторыя руководящія теоретическія соображенія. Термодинамика дала возможность установить общіе законы, скатымъ выраженіемъ которыхъ является знаменитое правило фазъ (Джиббсъ); съ ихъ помощью можно предвидѣть, что произойдетъ въ различныхъ случаяхъ; они именно и послужили руководящей нитью для экспериментаторовъ.

150.— Чтобы выяснить состав этих смесей, удобнее всего проследить явления, происходящие при затверждении расплавленной смеси. Так мы и сделаем, и с этой целью мы будем выбирать наши примеры либо между смесями солей, либо между металлическими сплавами, которые особенно легко поддаются объяснению, и изучение которых за последнее время сделало большие успехи ¹⁾.

151.— Возьмем сначала простой случай двух веществ, которые не образуют ни определенных соединений, ни смешанных кристаллов. Примером могут служить олово и свинец, которые в жидком состоянии смешиваются во всех отношениях ²⁾. При охлаждении расплавленной смеси олова и свинца, переходящей в твердое состояние в момент, когда начинается отверждение, образуются от одного из чистых металлов, олова или свинца, смотря по составу смеси.

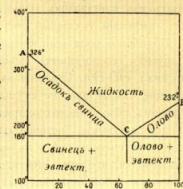
Будем исходить, например, от чистого свинца; он затвердевает при температуре около 326°, и отверждение совершается полностью при постоянной температуре. Сплав, содержащий немного олова, начинает отверждать при температуре ниже 326°; чем больше олова, тем ниже температура, и это понижение происходит до тех пор, пока количество олова не достигнет 64%, после чего отверждение совершается полностью при температуре 180°. Можно представить температуру начала отверждения посредством линии AC фигуры 12, в которой ординаты выражают температуру, а абсциссы — количество олова по отношению ко всей массе жидкой смеси (и, следовательно, справа надлежит — относительное количество

¹⁾ См. о сплавах: Contribution à l'étude des alliages* (A. Carnot, Charpy, Le Chatelier, M-me Curie, Gautier, Goutal, Guillaume, Osmond, Roberts-Austen, Roozeboom), издана Обществом поощрения национальной промышленности, Paris, Chamerot et Renard, 1901. — L. Guillet, „Les alliages métalliques“ 2 т. и „Traitements thermiques des Produits métallurgiques“ (1909), Paris, Dunod et Pinat. — J. Cavalier, „Leçons sur les alliages métalliques“, Paris, Vuibert et Nony, 1909. — G. Tammann, *Revue Générale des Sciences*, 15 мая 1909 г. Относительно этих вопросов в *Revue de Metallurgie* можно найти помимо специальных мемуаров еще и статьи общего характера.

²⁾ Для сплавов и смесей расплавленных солей мы каждый раз будем брать примеры, удовлетворяющие этому условию; это наиболее важные примеры, и ими можно ограничиться для понимания конституции твердых смесей. Ниже я скажу несколько слов о смесях, которая не удовлетворяют этому условию.

свинца). Эта линия и аналогичная линия BC представлены прямыми; точный вид их мало известен, хотя, впрочем, они мало отличаются от прямой линии.

Проследим отверждение одного из таких сплавов, например, того, который получается из жидкости, содержащей 90%



Фиг. 12.

содержащей 36% свинца и 64% олова; что при этом происходит, мы вскоре увидим.

Если мы займемся теперь изучением отверждения сплавов с переменным составом, исходя от чистого олова, то найдем, что отверждение, которое у олова совершается при 232°, начинается при температуре, которая тем ниже, чем больше количество свинца (линия BC); в одном из этих сплавов, богатых оловом, сначала отверждается олово, и это происходит до тех пор, пока температура не понизится до 180°; в этот момент жидкость имеет тот же состав, какой мы только что указали: 64% олова и 36% свинца.

Таким образом, в этих сплавах как одного, так и другого рода, мы приходим к точке, которая принадлежит одновременно линии AC, соответствующей выделению в твердом виде олова; и линии BC, соответствующей выделению в твердом виде олова; опыт показывает, что вся жидкая масса переходит тогда в твердое состояние при постоянной температуре, включая в себя образовавшиеся уже кристаллы олова или свинца.

152. — Разсматривая подъ микроскопомъ надлежащимъ образомъ приготовленный разрѣзъ подобнаго твердаго сплава, мы найдемъ, что сплавъ, содержащій болѣе 36% свинца, состоитъ изъ кристалловъ свинца, болѣе или менѣе плохо развитыхъ и различныхъ размѣровъ; они вкраплены въ конгломератъ съ чрезвычайно тонкимъ строеніемъ, тогда какъ сплавъ, содержащій менѣе 36% свинца, состоитъ изъ кристалловъ олова, вкрапленныхъ въ тотъ же конгломератъ, имѣющій указанный составъ: 36% свинца и 64% олова.

Подобнаго рода конгломераты находятся во множествѣ сплавовъ и другихъ гетерогенныхъ смѣсей; они получили названіе эвтектическихъ смѣсей. Строеніе ихъ всегда очень тонкое, но два составляющіе ихъ металла не смѣшаны другъ съ другомъ равномернымъ образомъ; обыкновенно они прилегаютъ другъ къ другу въ видѣ весьма тонкихъ листочковъ. Листочки олова и свинца, образующіе предыдущую эвтектическую смѣсь, имѣютъ въ среднемъ толщину порядка 2 μ . Оказывается, что эти эвтектическія смѣси, которыя отнюдь не представляютъ собой определенныхъ соединений, всегда, однако, имѣютъ одинъ и тотъ же составъ; если охладить расплавленную смѣсь, имѣющую въ точности составъ эвтектической, то эта смѣсь отвердѣваетъ вся при определенной температурѣ, и если затѣмъ будемъ нагревать ее, то она переходитъ въ жидкое состояніе при постоянной температурѣ, которая равна предшествующей, т. е. смѣсь обнаруживаетъ, съ этой точки зрѣнія, свойства определенного соединенія. Точка *C* называется эвтектической точкой.

153. — Только-что разсмотрѣнный случай является однимъ изъ наиболее простыхъ; онъ имѣетъ мѣсто въ нѣкоторыхъ бинарныхъ металлическихъ сплавахъ, напримѣръ, свинца съ сурьмой, свинца съ висмутомъ, висмута съ оловомъ, серебра съ свинцомъ.

Тотъ же случай мы встрѣчаемъ и въ бинарныхъ смѣсяхъ съ неметаллическими компонентами, напримѣръ, въ изученныхъ Г. Ле-Шателье ¹⁾ смѣсяхъ солей, полученныхъ путемъ сплавления. Такъ, сплавленная смѣсь хлористаго натрія NaCl съ углекислымъ натріемъ CO₂Na₂ въ отношеніи отвердѣванія проявляютъ такіа же

¹⁾ Г. Ле-Шателье изслѣдовалъ отвердѣваніе множества смѣсей расплавленныхъ солей, бинарныхъ и тройныхъ, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, т. CXVIII, стр. 350, 415, 709 и 800; 1894.

свойства, какъ и смѣси свинца съ оловомъ; въ чистомъ видѣ эти двѣ соли отвердѣваютъ соответственно при 780° и 820°; при охлажденіи изъ ихъ сплавленныхъ смѣсей осаждаются сперва одна изъ двухъ солей, затѣмъ эвтектическая смѣсь, содержащая 34% NaCl; эвтектическая точка лежитъ при 620°. Тѣ же явленія имѣютъ мѣсто и въ смѣсяхъ хлористаго натрія съ хлористымъ баріемъ, сѣрнокислаго литія съ углекислымъ литіемъ, сѣрнилитовой и сѣрнокальцевой солей.

Приведемъ нѣсколько другихъ примѣровъ того же рода, соответствующихъ другимъ, неметаллическимъ веществамъ смѣси бензола съ бензойной кислотой (эвтектическая смѣсь содержитъ 95% бензола, эвтектическая точка при 4,2°), смѣси уксусной кислоты съ бензоломъ (эвтектическая смѣсь содержитъ 64% бензола, эвтектическая точка — при 9°).

Однимъ изъ веществъ можетъ, наконецъ, быть вода; жидкая смѣсь, изъ которой мы въ этомъ случаѣ исходимъ, есть растворъ соли въ водѣ, и при охлажденіи веществомъ, которое начинаетъ отвердѣвать, является либо безводная соль для случая растворовъ съ концентраціей выше известнаго предѣла, либо же вода (образованіе льда) — въ случаѣ растворовъ съ концентраціей ниже этого предѣла. Напримѣръ, изъ воднаго раствора хлористаго кали KCl при охлажденіи выдѣляется ледъ, когда концентрація KCl ниже 20% по отношенію ко всей массѣ, при болѣе же сильныхъ концентраціяхъ выдѣляется безводный хлористый калий; температура начала отвердѣванія колеблется отъ 0° для чистой воды до —11°, для 20-процентнаго раствора, и затѣмъ начиная отъ —11°, повышается по мѣрѣ возрастанія концентрации, при чемъ предѣльный опытъ въ этомъ направленіи соответствуетъ температурѣ въ 180°, достигнутой для концентраціи въ 44%. Множество безводныхъ солей образуютъ, такимъ образомъ, эвтектическія смѣси со льдомъ: хлористый натрій (эвтектическая смѣсь при 33% NaCl, температура затвердѣванія эвтектической смѣси — 21,3°), азотнокислое серебро, азотнокислый свинецъ, двуххлористая ртуть и др.

Замѣтимъ, что одна изъ кривыхъ, указывающихъ начало отвердѣванія, а именно та, которая соответствуетъ осажденію соли, въ общемъ представляетъ собой обыкновенную кривую растворимости этой соли въ водѣ, выражающую измѣненіе растворимости въ зависимости отъ температуры; точно такъ же всѣ кривыя, изображающія начало отвердѣванія, могутъ быть разсматриваемы, какъ кривыя рас-

творности выделяющегося вещества в жидкости, от которой оно начинает отделяться, или, что сводится к тому же, как кривая, представляющая изменение условий равновесия между соприкасающимися друг с другом жидкостью и твердым телом.

Следовало бы рассмотреть изменения, которые могут совершаться в смесях ниже температуры полного отвердвания, но удобнее будет продолжать изучение явлений, которые совершаются при отвердвании и дают возможность определить конституцию гетерогенных смесей в том состоянии, в котором они находятся после отвердвания; ниже мы увидим, какие превращения могут произойти вслед за тем.

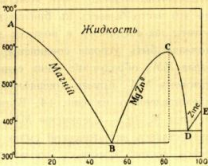
Следует заметить еще, что условия отвердвания, как мы их изложили, соответствуют обыкновенному давлению; при давлении же, весьма отличном от обыкновенного, явления несколько изменяются, так как температуры изменений состояния изменяются вместе с давлением; мы здесь, однако, не будем заниматься этими изменениями, которая для смесей, впрочем, мало изучены.

154. — Возвращаясь к изучению бинарных смесей, возьмем случай, когда вещества, которые начинают выделяться из жидкой смеси, представлять собой либо один из компонентов в чистом виде, либо же соединение обоих компонентов. Предположим сначала, что мы имеем дело с одним лишь соединением. Кривая, представляющая начало отвердвания, состоит в этом случае из трех частей, соответствующих каждому из двух веществ и соединению; смотря по форме втви, соответствующей соединению, могут представиться несколько случаев. Примеры, изученные нами вначале, относятся к случаям растворов солей в воде, которые могут в начале отвердвания дать либо лед, либо безводную соль, либо же одну (или несколько) гидратных солей, представляющих собой соединения воды с солью¹⁾; но мы рассмотрим здесь еще наши первые примеры, взятые из области металлических сплавов.

¹⁾ Собственно говоря, это соединения особого рода, в которых каждую молекулу можно рассматривать, как образованную путем соединения нескольких молекул, сохраняющих свой собственный состав; эти соединения часто называются молекулярными.

1) Кривая отвердвания сплавов магния с цинком имеет форму, изображенную на фиг. 13; втви AB соответствует осаждению магния, BCD осаждению соединения $MgZn_2$ и втви DE — цинка. В этом случае максимум C соответствует составу соединения $MgZn_2$ (это было установлено теоретическим путем и проверено на опыте); поэтому, если жидкая смесь имеет в точности такой состав (около 16% магния), то при охлаждении образуется исключительно это соединение, приблизительно при 580°.

В смесях, содержащих более 16% магния, отвердвание приводит к явлениям, совершенно аналогичным с теми, которые были описаны для сплавов олово-свинца с той лишь разницей, что чистый металл олово заменяет соединением $MgZn_2$; температура понижается до 344°, при чем



Фиг. 13.

в случае смесей, состав которых соответствует части AB , выделяется магний, а в случае смесей, соответствующих части BC , выделяется соединение $MgZn_2$. Отвердвание заканчивается образованием твердой эвтектической смеси из магния и $MgZn_2$, совершенно аналогичной по своим свойствам с эвтектической смесью олово-свинца.

В смесях, содержащих меньше 16% магния, явления те же, но на этот раз с компонентами $MgZn_2$ и цинком, и при 368° образуется эвтектическая смесь цинк- $MgZn_2$.

Таковы образцы сплавы магний-цинк могут после отвердвания обладать, в зависимости от состава, следующим строением: кристаллы магния, находящиеся в виде включений в эвтектической смеси $Mg-MgZn_2$, кристаллы $MgZn_2$, включенные в ту же эвтектическую смесь и кристаллы $MgZn_2$, или цинка, включенные в эвтектическую смесь $Zn-MgZn_2$; в частных случаях они могут состоять из одного из этих эвтектикумов или соединения $MgZn_2$.

Дадим аналогичный пример, соответствующий неметаллическим компонентам: из расплавленной смеси углекислой соли с углекислотой может выделиться либо один из этих карбонатов,

либо двойная углекислая соль калия и литія; въѣтъ кривой отвердванія, соответствующая послѣдному веществу имѣетъ максимумъ, и строеніе твердой смѣси обнаруживаетъ такія же измѣненія, какъ и строеніе сплавовъ цинкъ-магній.

2) Можетъ случиться, что часть кривой отвердванія, соответствующая соединенію, не имѣетъ максимума. Повидимому, примѣръ такого случая съ образованіемъ одного единственнаго соединенія, неизвѣстенъ (однако, быть можетъ, таковы сплавы калия и натрія); но это часто бываетъ въ бинарныхъ смѣскахъ, которыя могутъ образовывать два соединенія и поэтому для насъ важно объяснить, каковы должны быть условия соединенія. Для упрощенія возьмемъ два металла MM' , образуящее одно единственное соединеніе, которое мы назовемъ MM' . Кривая отвердванія имѣетъ въ этомъ случаѣ форму, представленную на фиг. 14. Въѣтъ AB соответствуетъ осажденію металла M , BC — соединенія MM' и CD — металла M' . Точка C соответствуетъ эвтектической смѣси металла M' и соединенія MM' , а смѣси, составъ которыхъ соответствуетъ области BCD , обнаруживаютъ свойства, которыя мы только что разсмотрѣли: онѣ образуются изъ кристалловъ либо металла M' , либо MM' , включенныхъ въ эвтектическую смѣсь $M'-MM'$.

Но нельзя сказать того же самаго относительно смѣсей, составъ которыхъ соответствуетъ области AB ; чтобы указать, что происходитъ съ ними при отвердваніи, разобьемъ ихъ на два класса, отдѣленныхъ другъ отъ друга пунктирной прямой линіей, соответствующей составу соединенія MM' ; эта прямая находится съ той стороны, по направленію къ которой подымается кривая CB , и она соответствовала бы, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, максимуму этой кривой, максимуму, который приходилось наблюдать въ извѣстныхъ случаяхъ (въ растворахъ солей), пользуясь замедленіями перехода.

Разсмотримъ сначала сплавъ изъ области AB' (т. е. болѣе богатой металломъ M , чѣмъ соединеніе MM'); отвердваніе начинается выдѣленіемъ въ твердомъ видѣ металла M , и температура отвердванія понижается по мѣрѣ увеличенія относительнаго количества M' въ жидкости; когда температура достигнетъ величины, соответствующей точкѣ B , она еще стремится понижаться, но тогда устойчивымъ въ присутствіи жидкости является уже соединеніе MM' , и это послѣднее начинаетъ образовываться при постоянной температурѣ на счетъ выдѣлившася уже металла M и жидкости (которая менѣе

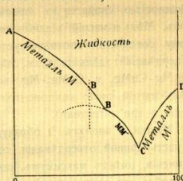
богата металломъ M , чѣмъ это соединеніе). Такъ какъ вся смѣсь содержитъ болѣе относительнаго количества металла M , чѣмъ соединеніе MM' , то вся жидкость истощается раньше, чѣмъ закончится превращеніе, и твердая смѣсь состоитъ изъ металла M и соединенія MM' .

Разсмотримъ теперь сплавъ изъ области $B'B$, т. е. менѣе богатый металломъ M , чѣмъ соединеніе MM' . При отвердваніи вначалѣ имѣютъ мѣсто такія же явленія, какъ и для сплавовъ предыдущей области AB ; выдѣляется въ твердомъ видѣ металл M , и когда температура достигаетъ уровня, соответствующаго точкѣ B , начинается образованіе соединенія MM' на счетъ жидкости и выдѣлившася уже металла. Но такъ какъ здѣсь вся смѣсь менѣе богата металломъ M , чѣмъ соединеніе MM' , то наступаетъ моментъ, когда выдѣлившееся количество металла M истощается, и смѣсь содержитъ лишь соединеніе MM' и избытокъ жидкости. Температура снова начинаетъ падать въ то самое время, какъ соединеніе MM' продолжаетъ выдѣляться въ твердомъ видѣ (кривая BC), пока температура не достигнетъ эвтектической точки C ; при этой температурѣ отвердваніе заканчивается выдѣленіемъ твердой эвтектической смѣси $M'-MM'$, составъ которой получила жидкость.

Въ частности, если первоначальная расплавленная смѣсь совершенно тождественна по своему составу съ соединеніемъ MM' , то образованіе этого соединенія при температурѣ точки B за счетъ жидкости и осажденнаго уже металла, продолжается до того момента, когда металл M и жидкость будутъ оба совершенно истощены, и твердое вещество образуется исключительно изъ соединенія MM' . Подобное соединеніе не имѣетъ определенной точки плавленія, потому что оно разлагается раньше, чѣмъ начнетъ плавиться, при температурѣ точки B . Точка B называется точкой перехода.

Итакъ, въ этомъ случаѣ твердая смѣсь можетъ состоять либо изъ кристалловъ металла M' или кристалловъ соединенія MM' , включенныхъ въ эвтектическую смѣсь $M'-MM'$, либо же изъ смѣси M и MM' .

155. — Этихъ двухъ примѣровъ достаточно для того, чтобы понять все то, что можетъ совершиться при отвердваніи, когда два ком-



Фиг. 14.

понента образуют несколько соединений за исключением случая твердого раствора; соответственные явления, отличающиеся большей сложностью, сводятся к предыдущим. Дадим несколько примеров. Медь и магний¹⁾ дают два соединения Cu_2Mg и $CuMg_2$, и каждому соединению соответствует вѣтвь с максимумом для кривой отвердвания: здесь имеются, следовательно, три эвтектики $Cu-Cu_2Mg$, $Cu_2Mg-CuMg_2$ и $CuMg_2-Mg$, вследствие чего для твердых сплавов медь-магний число компонентов равно 7 (два металла, два соединения и три эвтектики).

Магний и висмут²⁾ образуют одно лишь соединение Bi_2Mg_3 , и часть кривой отвердвания, соответствующая осаждению этого соединения, имеет максимум, как кривая на фиг. 13 (сплавы $Mg-Zn$); но здесь эта часть кривой простирается до чистого висмута, так что для этих сплавов существует только одна эвтектика $Mg-Bi_2Mg_3$, и в сплавах магния с висмутом чистый висмут играет ту же самую роль, какую эвтектика $MgZn_2-Zn$ играет в сплавах магний-цинк.

Висмут и натрий³⁾ дают два соединения $NaBi$ и Na_2Bi ; первому соответствует вѣтвь кривой отвердвания без максимума, а второму — вѣтвь с максимумом, продолжающаяся до чистого натрия. Эти сплавы могут поэтому дать следующее: висмут или соединение $NaBi$, включенные в эвтектику $Bi-NaBi$, смеси $NaBi$ с Na_2Bi , смеси Na_2Bi с натрием, а также предельная система, соответствующая эвтектике и двум соединениям.

Дадим еще пример, соответствующий неметаллическим веществам: жидкая смесь йода и хлора (изученная, начиная от чистого йода до смеси, содержащих один атом йода на три хлорных) осаждают при охлаждении либо иод, либо соединение ICl_3 , либо соединение ICl_2 ; вѣтвь кривой, соответствующая ICl , имеет максимум, и кривая отвердвания в целом совершенно аналогична кривой на фиг. 13. В этих смесях находятся, следовательно, две эвтектики: иод- ICl и $ICl-ICl_3$.

156. — Наконец, водные растворы солей, кислот и оснований дают нам многочисленные примеры явлений, аналогичных с только-

¹⁾ См. Cavalier, „Leçons sur les alliages métalliques“. Стр. 254.

²⁾ *Ibidem*, стр. 87.

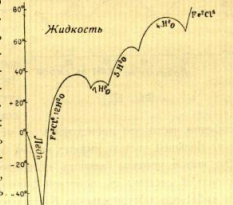
³⁾ *Ibidem*, стр. 94.

что изложенными. Смотря по концентрации раствора, могут выделиться несколько гидратов, а также лед и безводная соль, и каждому из этих веществ соответствует вѣтвь кривой. Приведем несколько примеров из числа наиболее интересных.

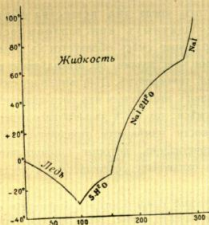
Из растворов хлорного железа выделяется сперва либо лед, либо один из гидратов Fe_2Cl_6 , $12H_2O-Fe_2Cl_6$, $7H_2O-Fe_2Cl_6$, $5H_2O-Fe_2Cl_6$, $4H_2O$, либо же безводный хлорид. Каждому из этих гидратов соответствует вѣтвь кривой отвердвания (или растворимости), имеющая максимум, и поэтому существуют пять эвтектик: одна из льда и гидрата с $12H_2O$, другая — из безводной соли и гидрата с $4H_2O$, а каждая из прочих — из двух гидратов (см. фиг. 15, на которой абсциссы выражают в граммах массы соли Fe_2Cl_6 , растворенная в 100 граммах воды). Мы имеем здесь, следовательно, многочисленные примеры первого случая, рассмотренные в параграфѣ 154.

Иодистый натрий может дать два гидрата с $5H_2O$ и $2H_2O$, или безводную соль, и вѣтви, соответствующие двум гидратам, не имеют максимума, так что тут мы имеем пример, соответствующий второму случаю того же самого параграфа (фиг. 16, абсциссы имеют то же значение, как и на фиг. 15).

Я приведу еще случай растворов азотной кислоты: на фиг. 17 с достаточной



Фиг. 15.



Фиг. 16.

ясностью указаны явления, обуславливаемые их отверждением¹⁾.

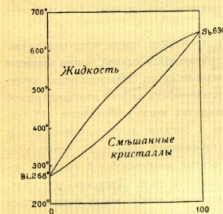
157. — Случай образования смешанных кристаллов. — До сих пор мы рассматривали случаи, в которых вещества, переходя в твердое состояние в начал отверждения бинарной смеси, суть либо одно из этих двух веществ, либо же определенное соединение, т. е. вещества с вполне определенным (постоянным) составом. Часто также два вещества могут образовать смешанные кристаллы или твердые растворы.

Особенно часто это происходит с металлическими сплавами: металлы большей частью имеют весьма близкия кристаллическия формы (82); многие металлы бывают кубической системы, другие — ромбической системы с типичной формой, весьма мало отличающейся от куба; это обстоятельство благоприятствует образованию металлических смешанных кристаллов. По мѣрѣ болѣе глубокаго изучения металлических сплавов все болѣе и болѣе выясняется важная роль смешанных кристаллов; такіе кристаллы были обнаружены в сплавах, которые при первоначальном изслѣдованіи были отнесены къ одной изъ предшествующихъ категорій.

158. — Простейшій случай— тотъ, когда два вещества образуютъ непрерывный рядъ смешанных кристалловъ всевозможныхъ составовъ. Отверждающаяся смесь образуется в этомъ случаѣ исключительно смешанными кристаллами, но отверждение не совершается сразу при постоянной температурѣ. Дѣйствительно, смешанные кристаллы, которые начинаютъ выдѣляться изъ расплавленной смеси, не имѣютъ состава этой смеси; по мѣрѣ дальнѣйшаго отверждения составъ остающейся жидкости измѣняется, температура мѣняется, и составъ смешанных кристалловъ, которые продолжаютъ осаждаться, тоже мѣняется. Если охлаждение совершается съ доста-

¹⁾ См. въ Таблицахъ по физической химіи (Landolt, Börnstein et Meyerhoffer, *Physikalisch-chemische Tabellen*, Berlin, Julius Springer, 1905) множество приѣровъ этихъ смесей, смесей солей и др.

точной медленностью, то смешанные кристаллы различныхъ составовъ, которые осаждаются во время отверждения, стремятся, благодаря диффузіи, принять равномерный составъ, и къ моменту окончания отверждения масса состоитъ исключительно изъ смешанных кристалловъ, имѣющихъ составъ смеси. Такимъ образомъ, когда измѣненія температуры достаточно медленны, чтобы устойчивое состояние могло установиться вѣ каждый моментъ, то отверждающаяся смесь состоитъ изъ одного только вещества — изъ смешанных кристалловъ, имѣющихъ составъ смеси. По своей структурѣ она аналогична съ чистыми веществами кристаллической структуры, которую мы разсмотрѣли выше, т. е. она представляетъ собой смесь кристалловъ, болѣе или менѣе душно развитыхъ и расположенныхъ по всевозможнымъ направленіямъ.



Фиг. 18.

Такимъ образомъ на диаграммѣ такого рода, какъ предыдущая, отверждение простирается въ области между двумя кривыми аналогичной формы, находящимися на болѣе или менѣе разстояніи одна отъ другой; эти двѣ кривыя сходятся въ точкахъ, соответствующихъ отверждению каждаго изъ веществъ, составляющихъ смесь; форма ихъ бываетъ, впрочемъ, довольно разнообразна, но на этомъ пунктѣ я не буду останавливаться.

Подъ этотъ случай подходятъ сплавы золото-серебро, золото-мѣдь, золото-платина, сурьма-висмутъ, мѣдь-никкель, смеси другихъ простыхъ веществъ, хлора съ бромомъ, йода съ бромомъ, смеси солей, полученныхъ путемъ плавленія, бромистой ртути съ іодистой, сѣрниоокислаго калия съ сѣрниоатриевой и сѣрниоатриевой солей и др.

Напримѣръ, на фиг. 18 представлена диаграмма отверждения сплавовъ висмута съ сурьмой.

159. — Въ предшествующемъ случаѣ смешанные кристаллы могутъ образоваться во всѣхъ пропорціяхъ; часто, однако, они

могут образоваться лишь въ известномъ количественномъ отношеніи. Тогда могутъ представиться два случая: либо имѣть мѣсто взаимная растворимость, т. е. могутъ образоваться два ряда смѣшанныхъ кристалловъ такимъ образомъ, что въ каждомъ изъ двухъ веществъ растворится другое въ количествѣ отъ 0 до известной известной величины; либо же можетъ образоваться лишь одинъ рядъ смѣшанныхъ кристалловъ, или, другими словами, одно только изъ двухъ веществъ растворимо въ другомъ (въ твердомъ состояніи).

Чтобы объяснить, что можетъ произойти тогда при отвердѣваніи, возьмемъ довольно часто встрѣчающійся случай, когда взаимная растворимость и отвердѣваніе совершается съ образованіемъ эвтектики. Это имѣетъ мѣсто для расплавленныхъ смѣсей азотнатриевой и азотнокальевой солей. Эти два вещества могутъ образоватъ: 1) гексагональные смѣшанные кристаллы α , богатые азотнатриевой солью и содержащіе отъ 0 до 28% азотнокальевой соли и 2) орторомбические смѣшанные кристаллы β , богатые азотнокальевой солью и содержащіе отъ 0 до 13% азотнатриевой соли. Допуская, что охлажденіе совершается достаточно медленно, чтобы могло установиться устойчивое состояніе, послѣ отвердѣванія, смѣсь, содержащая менѣе 28% азотнокальевой соли NO_3K , состоитъ исключительно изъ смѣшанныхъ кристалловъ α , имѣющихъ составъ смѣси; смѣсь, содержащая болѣе 87% NO_3K (менѣе 13% NO_3Na) состоитъ исключительно изъ смѣшанныхъ кристалловъ β , имѣющихъ составъ смѣси. Что касается промежуточныхъ смѣсей, то мы находимъ здѣсь эвтектику изъ двухъ сортовъ смѣшанныхъ кристалловъ въ максимальномъ количествѣ, составъ которыхъ около 56% NO_3K и 44% NO_3Na ; тѣ, которые содержатъ отъ 28 до 56% NO_3K , составлены, такимъ образомъ, изъ смѣшанныхъ кристалловъ α съ максимальнымъ содержаніемъ NO_3K (назовемъ ихъ α_m), включенныхъ въ эвтектическую смѣсь, а тѣ, которые содержатъ отъ 56 до 87% NO_3K , состоятъ изъ смѣшанныхъ кристалловъ β съ максимальнымъ содержаніемъ NO_3Na (назовемъ ихъ β_m), включенныхъ въ ту же самую эвтектическую смѣсь.

Графическое изображеніе фиг. 19 даетъ возможность легко проглядѣть различныя фазы отвердѣванія, которая, какъ видимъ, аналогична описанному выше (151); но ту роль, которую въ случаѣ сплавовъ олова съ свинцомъ играли чистые металлы, здѣсь играютъ

твердые растворы, и эвтектическая смѣсь образуется не изъ двухъ металловъ, но изъ двухъ твердыхъ растворовъ максимальнаго содержанія.

То же самое можно сказать о другихъ смѣсяхъ солей, напримеръ, объ азотнокислыхъ соляхъ калия и таллія и нѣкоторыхъ бинарныхъ сплавахъ, напримеръ, сплавахъ серебра съ мѣдью; раньше полагали, что послѣдніе сплавы состоятъ изъ самихъ металловъ, но въ действительности мы имѣемъ здѣсь смѣшанные кристаллы, содержащіе отъ 0 до 2% мѣди или отъ 0 до 2% серебра.

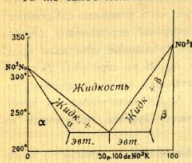
Вмѣсто эвтектической точки два рода смѣшанныхъ кристалловъ могутъ имѣть точку перехода; средняя смѣсь въ этомъ случаѣ образуется изъ смѣси двухъ родовъ смѣшанныхъ кристалловъ. Таковъ случай смѣсей азотнокислыхъ солей серебра и натрія (при отвердѣваніи), или азотнокадмевой соли съ азотнортутной.

Наконецъ, если образуется лишь одинъ рядъ смѣшанныхъ кристалловъ, а не два, то явленія протекаютъ аналогично одному изъ двухъ предыдущихъ случаевъ, при чемъ одинъ изъ металловъ играетъ такую же роль, какая въ предыдущемъ приписывалась твердому раствору.

160. — Но два вещества, которая способны образоватъ твердые растворы, могутъ также образоватъ соединенія. Осажденіе соединенія соответствуетъ одна вѣтвь кривой отвердѣванія, и, какъ мы видѣли (154), смотря по формѣ этой вѣтви кривой, между соединеніемъ и однимъ изъ смежныхъ веществъ можетъ образоваться либо эвтектическая, либо же обыкновенная гетерогенная смѣсь. То же самое происходитъ и здѣсь съ той разницей, что смежными веществами могутъ быть не только одно изъ составляющихъ веществъ или соединеніе этихъ веществъ, но также и твердые растворы. — Разсмотримъ нѣсколько примѣровъ.

Въ сплавахъ серебра съ сурьмой ¹⁾ могутъ образоваться, смотря по относительному количеству (возрастающему) сурьмы: 1° твердые

1) См. Cavalier, въ шп. раб., стр. 118.



Фиг. 19.

две растворы, содержащие от 0 до 15% сурьмы, 2) соединение Ag_3Sb и 3) чистая сурьма. Соединение Ag_3Sb образуется с чистой сурьмой эвтектическую смесь, а с твердым раствором — смеси максимального содержания, вследствие чего возможно следующее: 1) смешанные кристаллы серебра и сурьмы переменного состава (можно было бы сказать также, что эти смешанные кристаллы представляют собою раствор соединения Ag_3Sb в серебре); 2) смеси соединений Ag_3Sb и смешанных кристаллов с максимальным содержанием; 3) кристаллы соединения Ag_3Sb , включенные в эвтектическую смесь $\text{Sb-Ag}_3\text{Sb}$; 4) кристаллы сурьмы, включенные в эту эвтектическую смесь.

Сплавы меди с оловом, т. е. обыкновенные бронзы ¹⁾ выделяются в начале отверждения при возрастающем содержании олова: 1) богатые медью смешанные кристаллы, которые по некоторым различиям в свойствах можно разделить на три группы; 2) соединения Cu_3Sn ; 3) соединения CuSn ; 4) олово. Только эти два последние компонента образуют эвтектическую смесь, и эти сплавы могут иметь составы, аналогичные тем, которые мы только-что видели в сплавах серебра с сурьмой, но сверх того сплавы эти могут представлять собой смеси двух приведенных только-что соединений, или еще смеси этих двух соединений с эвтектической смесью.

* * *

161. — Чтобы дать понятие о сравнительной частоте рассмотренных нами различных случаев, я заимствую из книги Г. Бруни ²⁾ статистический обзор результатов, полученных Тамманом и его учениками при изучении 143 пар простых веществ; почти все эти вещества — металлы (за исключением Cl, Br, I, S, Se, Te); в 114 из этих пар два расплавленных вещества смешиваются во всех пропорциях, и эти пары подразделяются следующим образом:

6 пар веществ, не образующих ни соединений, ни смешанных кристаллов;

¹⁾ Ibidem, стр. 259. — Guillet, „Produit métallurgiques“, стр. 244. Paris, Dunod et Pinal, 1906.

²⁾ „Feste Lösungen und Isomorphismus“, стр. 123. — Подробности см. в статье Тамманна в *Revue Générale des Sciences*, 15 мая 1909. — Между тем по этому вопросу появились главным образом в *Zeitschrift für anorganische Chemie*.

19 пар веществ, образующих соединения, но не дающих смешанных кристаллов;

23 пары веществ, образующих смешанные кристаллы во всех пропорциях;

пары веществ, образующих смешанные кристаллы в ограниченном количественном отношении: два ряда из 7, один ряд из 12 пар;

30 пар веществ, образующих смешанные кристаллы и соединения.

Относительно некоторых пар, не вошедших в предыдущий перечень, остается сомнение; не существуют ли, может быть, смешанные кристаллы с очень малым содержанием одного из веществ; но даже не считая их, мы видим, что 72 пары, т. е. наибольшее число, дают смешанные кристаллы.

Наконец, в 29 из этих пар два расплавленных вещества не смешиваются во всех пропорциях и образуют два жидких слоя различных составов (примеры: Na Mg, Ag Fe, Zn Pb); явления, обнаруживаемые этими парами, аналогичны тем, которые были изложены; отверждение не происходит одновременно в обоих слоях; оно начинается в одном и, по исчезновении его, продолжается в другом.

162. — Смеси, содержащие более двух веществ. — Выше изложено достаточно, чтобы дать представление о конституции бинарных гетерогенных смесей; понятие, какой сложностью могут отличаться смеси, содержащая более двух веществ, и насколько трудно было бы изучение их без помощи правил, которая дает термодинамика. Впрочем, даже с ее помощью это изучение представляет вообще очень большие трудности, и лишь для нескольких простых случаев оно может считаться почти законченным.

Одним из них являются тройные сплавы висмут-олово-свинец Шарпи (Charpy). Эти металлы не образуют друг с другом ни соединений, ни смешанных кристаллов, т. е. их бинарные сплавы образуются подобно сплавам олова с свинцом (151) и состоят из кристаллов одного металла, включенных в эвтектическую смесь. При отверждении расплавленной смеси этих трех металлов сперва переходит в твердое состояние один из металлов, затем с понижением температуры эвтектическая смесь

изъ двухъ металловъ, и во время выдѣленія ея температура продолжаетъ падать, пока жидкость не получитъ состава нѣкоторой эвтектической смѣси изъ трехъ металловъ, которая отвердѣваетъ полностью при постоянной температурѣ. Эта эвтектическая смѣсь содержитъ $52,5 \text{ Bi} + 32 \text{ Pb} + 15,5 \text{ Sn}$, и температура ея отвердѣванія равна 96° .

Но этотъ случай является исключительнымъ по своей простотѣ, и обыкновенно въ сплавахъ, содержащихъ болѣе двухъ металловъ, находятъ опредѣленные соединенія, эвтектическія смѣси и твердые растворы, смѣшанные другъ съ другомъ болѣе или менѣе сложнымъ образомъ.

163. — Другіе примѣры такихъ смѣсей, содержащихъ болѣе двухъ веществъ, мы находимъ въ растворахъ, содержащихъ два растворенныхъ вещества или болѣе.

Я приведу сперва примѣръ, относящейся къ смѣсямъ такъ называемыхъ сульфатовъ магніеваго ряда (сульфаты магнія, цинка, мѣди, желѣза, марганца, кадмія). Два сульфата мѣди и цинка, будучи растворены вмѣстѣ въ водѣ, могутъ дать, смотря по температурѣ, при которой начинается кристаллизація, и въ зависимости отъ относительнаго количества ихъ въ смѣси, три рода смѣшанныхъ кристалловъ: триклиническіе кристаллы, составъ которыхъ можетъ быть представленъ формулой $\text{SO}_4(\text{Cu}, \text{Zn})$, $5\text{H}_2\text{O}$ съ переменнымъ содержаниемъ мѣди и цинка, клиноромбическіе кристаллы $\text{SO}_4(\text{Cu}, \text{Zn}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и орторомбическіе кристаллы, тоже съ 7 молекулами воды.

Приведемъ теперь случай, когда два растворенныхъ вещества, сульфаты калия и магнія, не образуютъ смѣшанныхъ кристалловъ, но даютъ двойныя соли, т. е. соединенія. Растворъ можетъ дать слѣдующія твердыя вещества: ледь, безводный сульфатъ калия SO_4K_2 , гидраты сульфатовъ магнія $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и двѣ двойныя соли $(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{Mg}$, $6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изучено множество аналогичныхъ системъ, или содержащихъ болѣе двухъ растворенныхъ солей, главнымъ образомъ Вантгоффомъ, Розебумомъ и ихъ учениками ¹⁾. Вантгоффъ и Мейергофферъ

¹⁾ Эти изслѣдованія болѣею частью опубликованы въ *Zeitschrift für physikalische Chemie*, изд. Вантгоффомъ и Оствальдомъ. Нѣсколько примѣровъ можно найти въ книгѣ Duhem, *Thermodynamique et Chimie*, Paris, Hermann, 1902.

изслѣдовали главнымъ образомъ смѣси, образуемая солями, находящимися въ растворенномъ состояніи въ морской водѣ; они дали полное объясненіе образованія морскихъ отложений, изъ которыхъ наибольшій извѣстностью пользуются такъ называемыя Стасфуртскія копи ¹⁾.

164. — Вліяніе скорости охлажденія. Превращенія гетерогенныхъ смѣсей въ твердомъ состояніи. — До сихъ поръ мы изучали лишь явленія, которыя имѣютъ мѣсто при отвердѣваніи смѣси; слѣдуетъ замѣтить, что нѣкоторыя изъ нихъ требуютъ участія веществъ, уже твердыхъ, напримѣръ, образованіе соединенія на счетъ жидкости и выдѣленнаго уже вещества ($154,2^\circ$), и въ особенности образованіе смѣшанныхъ кристалловъ опредѣленнаго состава (158). Устойчивыя состоянія могутъ тогда установиться лишь при достаточной медленности охлажденія, а быстрое охлажденіе можетъ привести смѣсь къ другому твердому состоянію. Вліяніе скорости охлажденія еще болѣе велико, когда превращенія имѣютъ мѣсто въ смѣси, которая цѣликомъ находится въ твердомъ состояніи.

Подобныя превращенія часто происходятъ, когда смѣсь охлаждается отъ температуры своего полного отвердѣванія до обыкновенной температуры, и изученіе ихъ необходимо для пониманія состоянія смѣси при обыкновенной температурѣ. Эти переходы могутъ быть аллотропическими превращеніями одного изъ компонентовъ, простого вещества, соединенія или смѣшаннаго кристалла, или они могутъ представлять собой также образованіе или разложеніе даннаго компонента. Они совершаются съ болѣею или менѣею медленностью и могутъ вызвать замедленія, примѣры которыхъ мы видѣли при разсмотрѣннн превращеній чистыхъ веществъ.

Если мы желаемъ получить смѣсь, способную къ превращеніямъ въ твердомъ состояніи при обыкновенной температурѣ, то необходимо довести смѣсь весьма медленно до этой температурѣ такимъ образомъ, чтобы превращенія успѣли произойти.

Сказанное нами о скоростяхъ превращенія (87 — 90) примѣнимо также къ болѣею части превращеній, которыя возможны въ смѣсяхъ, и даетъ намъ возможность понять, что произойдетъ, когда какое-либо предъидущее условіе не выполнится. Данное превращеніе

¹⁾ Обзоръ этихъ работъ см. въ статьѣ Гюбера (P. Gaubert, *Revue Génerale des Sciences*, 1909, стр. 817.

въ общемъ возможно лишь въ определенномъ промежуткѣ температуръ (скорость его, перейдя черезъ максимумъ, убываетъ по мѣрѣ пониженія температуры и становится равной или почти равной нулю); если этотъ промежутокъ быть пройденъ во время охлажденія слишкомъ быстро, то превращеніе не успѣваетъ совершиться полностью, и смѣсь можетъ приняти при обыкновенной температурѣ къ состоянію, которое не есть устойчивое состояніе, соответствующее этой температурѣ въ непрерывномъ послѣдовательномъ рядѣ устойчивыхъ состояній, но представляетъ собою другое состояніе, въ которомъ оказывается отчасти сохраненнымъ устойчивое состояніе при повышенной температурѣ. Это состояніе можетъ держаться неопределенное время, если обыкновенная температура находится внѣ промежутка температуръ, въ которомъ превращеніе можетъ имѣть мѣсто съ замѣтной скоростью. Смѣсь находится тогда, какъ принято говорить, въ метастабильномъ состояніи ¹⁾.

165. — Закалка. Отжигъ. Отпусканіе. — Подобное метастабильное состояніе хорошо извѣстно для стали. Полученіе его имѣло значеніе для приготовленія твердой стали, потому что компоненты стали, устойчивые при обыкновенной температурѣ, обладаютъ меньшей твердостью, чѣмъ компоненты, устойчивые при повышенной температурѣ; сохраненію ихъ благоприятствуетъ также быстрое охлажденіе стали, нагрѣтой до ярко краснаго каленія, — операція, которая называется закалкой. Но закалка можетъ имѣть мѣсто и для всякой другой смѣси, способной къ превращеніямъ въ твердомъ состояніи; напримѣръ, множество металлическихъ сплавовъ принимаютъ закалку: различныя виды бронзы (мѣдь-олово), латуни (мѣдь-цинкъ) и другіе. Закалка не всегда, конечно, имѣетъ такое же дѣйствіе, какъ въ случаѣ стали: она сохраняетъ въ большей или меньшей степени при

¹⁾ Превращенія иногда отличаются такой медленностью, что невозможно сдѣлать охлажденіе достаточно медленнымъ, чтобы превращенія были полными: по этой именно причинѣ два рода смѣшанныхъ кристалловъ, предусмотренныя теоріей для сплавовъ желѣза съ никкелемъ, никогда не встрѣчаются въ изготовленныхъ сплавахъ, которые всегда (между определенными границами (въ смыслѣ содержимыхъ количествъ) находятся въ метастабильномъ состояніи; но эти смѣшанные кристаллы встрѣчаются въ метеоритныхъ видахъ желѣза, охлажденіе которыхъ произошло несомнѣнно съ чрезвычайной медленностью (см. Guillet, „Produits métallurgiques“, стр. 300, ссылка на Осмона и Карто (Cartaud).

обыкновенной температурѣ свойства компонентовъ, устойчивыхъ при повышенной температурѣ.

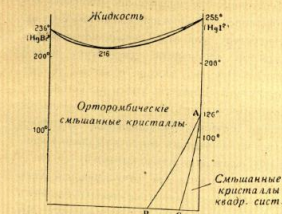
Если вновь нагрѣвать смѣсь, взятую при обыкновенной температурѣ въ метастабильномъ состояніи, то превращеніе начинаетъ совершаться при определенной температурѣ и усиливается тѣмъ больше, чѣмъ выше поднимаютъ температуру, или чѣмъ дольше удерживаютъ данную температуру. Смотря по достигнутой температурѣ, можно либо совершенно уничтожить дѣйствіе закалки, и затѣмъ путемъ достаточно медленнаго охлажденія привести смѣсь въ устойчивое состояніе при обыкновенной температурѣ (эта операція называется отжигомъ), либо же только ослабить метастабильное состояніе, пріобрѣтенное вслѣдствіе закалки, напримѣръ, въ случаѣ стали уменьшить хрупкость (эта операція называется отпусканіемъ).

Чтобы объяснить всѣ дѣйствія отжига или отпусканія, слѣдуетъ замѣтить, что немного продолженное нагрѣваніе можетъ измѣнить не только природу компонентовъ, но также и строеніе ихъ. Мы видѣли (73), что повышеніе температуры благоприятствуетъ увеличенію маленькихъ кристалловъ, составляющихъ металлъ (кристаллизація путемъ отжига), и что такимъ образомъ мы имѣемъ способъ возвратити кованому металлу разрушенное механической работой сравнительно крупнозернистое строеніе; то же самое происходитъ и съ различными компонентами смѣси: продолженный отжигъ въ общемъ увеличиваетъ размѣры зеренъ.

166. — Дадимъ теперь нѣсколько примѣровъ этихъ переходовъ въ твердомъ состояніи.

Возьмемъ первый примѣръ между смѣсями солей. О смѣсяхъ бромистой ртути съ іодистой мы уже упоминали выше, говоря о бинарныхъ смѣсяхъ, образующихъ непрерывный и полный рядъ смѣшанныхъ кристалловъ; двѣ кривыя, представляющія начало и конецъ отвердѣванія, имѣютъ форму, изображенную на фигурѣ 20; онѣ сходятся въ точкахъ плавленія 236° и 255° этихъ двухъ солей и имѣютъ еще одну общую точку при 216°. Эти смѣшанные кристаллы имѣютъ такую же кристаллическую форму, какъ и бромистая ртуть, принадлежащая къ орторомбической системѣ, и іодистая ртуть, которая при высокой температурѣ тоже даетъ орторомбическіе кристаллы (желтая іодистая ртуть); такимъ образомъ при высокой температурѣ эти двѣ соли обнаруживаютъ полный изоморфизмъ. Но іоди-

то соединение при 126° испытывает превращение; ниже этой температуры она образует кристаллы квадратной системы и имеет красный цвет. Этот переход мы встречаем и в смешанных кристаллах. Переход начинается при охлаждении, при температуре, зависящей от состава смешанных кристаллов (кривая АВ, фиг. 20); образуются смешанные кристаллы, имеющие такую же кристаллическую форму, как и йодистая соль квадратной системы. Подобно отверждению этот переход не совершается сразу, но постепенно в некотором температурном интервале, вдоль которого состав смешанных кристаллов двух соприкасающихся разновидностей меняется непрерывным образом; две кривые, ограничивающие переход АВ и АС, выходят из точки перехода чистого йодистого соединения; они не тянутся через всю диаграмму, так как переход не имеет места, когда относительное количество бромистой соли слишком велико.



Фиг. 20.

В вид второго примера рассмотрим сплавы меди с оловом, или различные виды бронзы. Мы видели (160), что бронза, богатая медью, дает при отверждении смешанные кристаллы трех родов, смотря по пропорциям смеси. Два рода смешанных кристаллов с большим содержанием олова подвергаются превращению вблизи 500° , т. е. гораздо ниже температуры отверждения соответствующих сплавов; они переходят в другую разновидность смешанных кристаллов, более твердую и более хрупкую. Этому переходу подвержена бронза, содержащая приблизительно от 10% до 30% олова. Эти сплавы, достигшие своего устойчивого состояния при обыкновенной температуре, оказываются, таким образом, довольно хрупкими. Если нагреть эти сплавы выше

500° и быстро охладить, например, погрузив их в воду, то переход почти не совершается, и сплавы приходят при обыкновенной температуре в метастабильное состояние, в котором они отличаются большой ковкостью, чем в первоначальном состоянии. Таким образом закаленная бронза в противоположность закаленной стали отличается большей ковкостью, чем обыкновенная бронза.

167. — Сплавы железа с углеродом. — Другим примером, имеющим особенно важное значение, служат сплавы железа с углеродом. К этим сплавам относятся различные виды стали и чугуна; точнее говоря, сталь — это сплавы, состоящие главным образом из железа и из углерода, количество которого колеблется от 0 до 2% (редко от 1 до 2%), и, кроме того, из неизбежной примеси небольшого количества других веществ. Чугун содержит больше углерода, обыкновенно от 3 до 5%, но в нем всегда находится достаточно большое количество примесей, например, марганца, кремния, фосфора, серы, которые могут, высье взяты, составить несколько сотых частей смеси; это те самые примеси, которая не вполне удаляются при технических процессах, дающих возможность превращать чугун в сталь, и которая находится в последней в гораздо меньшем количестве.

Эти сорта железа, содержание углерода, хорошо изучены, так как они имеют важное техническое значение; по своей конституции они аналогичны другим сплавам, но отличаются особенной сложностью; эта конституция, впрочем, еще не вполне известна. Я не буду излагать здесь вопроса во всей полноте, но безынтересно будет сказать несколько слов о сплавах железо-углерод, содержащих менее 2% углерода, потому что они дадут нам примеры нескольких явлений, аналогичных тем, которые мы рассматриваем, с той особенностью, что эти явления происходят в твердом состоянии.

168. — Превращения железа. — Превращения сплавов железа с углеродом находятся в связи с превращениями самого железа. В настоящее время допускают существование четырех твердых аллотропических состояний железа, которые обозначают через α , β , γ и δ ; точки перехода их приблизительно 760° , 890° и 1280° ;

точка плавления вблизи 1550° . Переход при 1280° характеризуется лишь изменением парамагнитного состояния железа (замытным возрастаньем магнитной проницаемости¹⁾; он мало изучен и не имеет влияния на свойства сплавов; обыкновенно он не берется в расчет, и принимают, что область разновидности γ простирается от 890° до точки плавления.

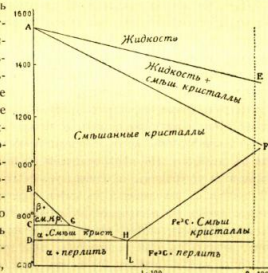
Остается, следовательно, рассмотреть три разновидности α , β и γ ; кристаллографические свойства их изучены (Осмондом и Карто) на небольших кристаллах железа, которые можно было найти в технических продуктах, и на нескольких малых кристаллах, полученных при химических разложениях. Эти три разновидности принадлежат к кубической системе; α и β имеют формы, близкие к кубу, с видоизменяющимися гранями на ребрах; с кристаллографической точки зрения они совершенно сходны; разновидность γ имеет формы, которая представляет собой комбинацию куба и октаэдра.

Переход при 890° , который служит границей областей устойчивости железа β и железа γ , характеризуется важным изменением нескольких свойств. При переходе от разновидности β к γ имеют место сжатие; электропроводность быстро понижается с изменением температуры ниже 890° , и медленно при температурах выше этой точки; термоэлектрические свойства железа изменяются у этой же температуры (Беллокк (Bellock)). Переход от β к γ вызывает явное и резкое поглощение теплоты; магнитные свойства тоже обнаруживают изменение: выше 890° железо является парамагнитно (58), и магнитная проницаемость его меняется с температурой согласно закону Кюри (обратно пропорционально абсолютной температуре); ниже 890° оно еще парамагнитно, но обнаруживает специальную особенность, которая является как бы остатком ферромагнетизма, и изменение магнитных свойств с температурой уже не следует закону Кюри. Здесь мы имеем, следовательно, точку перехода, характеризуемую явлениями, аналогичными тем, которые имеют место при изменениях состояний или обыкновенных аллотропических переходах.

Переход при 760° отмечен двумя важными явлениями. С одной стороны, происходит потеря ферромагнитных свойств: ниже 760°

¹⁾ Отношение намагничивания к производящему его магнитному полю.

железо может быть сильно намагнитно, его магнитная проницаемость зависит от магнитного поля; выше же этой точки оно парамагнитно, магнитность его может быть обнаружена лишь с помощью тонких измерений, и магнитная проницаемость не зависит от магнитного поля. С другой стороны, при переходе от α к β имеют место поглощение теплоты, и изменение удельной теплоты с температурой весьма различно при температурах выше 760° и ниже этой температуры. Эта точка перехода не обнаруживается по изменению какого-либо из других свойств, термического расширения, электропроводности, термоэлектрических свойств. Однако, П. Вейсс доказал¹⁾ сверх того, что указания термических явления, т. е. поглощение теплоты и изменение в ходе зависимости удельной теплоты от температуры, по его теории ферромагнетизма суть следствия изменения магнитных свойств, так что в результате эта точка перехода обнаруживается лишь по изменению магнитных свойств, чрезвычайно, впрочем, сильному. Следует заметить, что это изменение магнитных свойств не имеет резкого характера, каким обыкновенно отличаются изменения свойства, сопровождающая аллотропический переход: оно растянуто на известном интервале температуры. Таким образом, переход при 760° кажется весьма отличным от перехода при 890° , и различия, существующие между разновидностями α и β , имеют, повидному, специальную природу²⁾.



Фиг. 21.

¹⁾ См. P. Weiss et Beck, *Journal de Physique*, 4-я серия, т. VII, стр. 249, 1908.

²⁾ См. P. Weiss, *Revue de métallurgie*, т. VI, стр. 680, июнь 1909.

169. — Превращенія сплавовъ желѣзо-углеродъ. — Мы будемъ разсматривать лишь сплавы, содержащіе менѣе 2% углерода; обзоръ превращеній представленъ діаграммой на фигурѣ 21.

Чистое желѣзо затвердѣваетъ вблизи 1550 (точка *A*) въ формѣ γ ; путемъ охлажденія оно превращается въ желѣзо β при 890° (*B*), и изъ разновидности β въ разновидность α при 760° (*C*).

Возьмемъ теперь смѣсь желѣзо-углеродъ въ жидкомъ состояніи; отвердѣваніе начинается, не доходя до 1550°, при тѣмъ болѣе низкой температурѣ, чѣмъ больше количество углерода, и изъ жидкости выдѣляются смѣшанные кристаллы желѣза-углерода (*AE*); отвердѣваніе идетъ между двумя линіями *AE* и *AF*, и, наконецъ, ниже линіи *AF* смѣсь состоитъ исключительно изъ смѣшанныхъ кристалловъ, имѣющихъ составъ смѣси.

170. — Но важныя превращенія происходятъ въ твердомъ состояніи; чтобы прослѣдить ихъ, мы будемъ различать два случая, смотря по тому, содержитъ ли сплавъ болѣе или менѣе 0,85% углерода (абсцисса линіи *HL*). Разсмотримъ сначала случай сплава, содержащаго очень мало углерода. Превращеніе желѣза γ въ β обнаруживается въ немъ, но при температурѣ ниже 890°, и тѣмъ болѣе низкой, чѣмъ больше сплавъ содержитъ углерода. Оказывается, однако, что желѣзо β не можетъ растворить углерода и отдѣляется отъ смѣшанныхъ кристалловъ, которые представляютъ собой растворъ углерода въ желѣзѣ γ . По мѣрѣ отдѣленія желѣза β въ твердый растворъ обогащается углеродомъ, и температура смѣси понижается (*BG*). При 760° желѣзо β , находящееся въ смѣси, превращается въ желѣзо α , которое также не растворяетъ углерода; температура превращенія его не измѣняется, потому что оно не содержитъ углерода въ растворѣ; начиная съ этой температуры, отъ твердаго раствора (*GH*) отдѣляется желѣзо α . Если бы сплавъ содержалъ углеродъ въ количествѣ болѣе того, которое соответствуетъ точкѣ *O*, то въ началѣ выдѣленія желѣза отдѣлилось бы желѣзо α , и начало освобожденія желѣза соответствовало бы тогда точкѣ линіи *GH*. Въ томъ и въ другомъ случаѣ сплавъ при 760° состоитъ изъ желѣза α и твердаго раствора, содержащаго 0,85% углерода.

Разсмотримъ теперь сплавъ, содержащій болѣе 0,85% углерода; послѣ отвердѣванія онъ состоитъ исключительно изъ твердаго раствора (часть *AF* кривой отвердѣванія заканчивается при количе-

ствѣ углерода, которое слегка превышаетъ 2%, и за которымъ явленія имѣютъ другой характеръ). Во время охлажденія при извѣстной температурѣ отъ твердаго раствора начинаетъ отдѣляться соединеніе Fe_3C , и явленія протекаютъ аналогично только-что видѣнному нами; температура, при которой начинается образованіе Fe_3C , тѣмъ ниже, чѣмъ меньше количество углерода (*FH*); для даннаго сплава по мѣрѣ осажденія Fe_3C температура падаетъ, и количество углерода въ твердомъ растворѣ уменьшается; при 700° количество углерода въ твердомъ растворѣ падаетъ до 0,85%.

Мы приходимъ такимъ образомъ, какъ въ случаѣ, когда отъ жидкой смѣси двухъ металловъ можетъ отдѣлиться либо одинъ, либо другой изъ металловъ (151), къ общей точкѣ двухъ кривыхъ, соответствующей отдѣленію либо желѣза α , либо соединенія Fe_3C . Твердый растворъ превращается тогда, при постоянной температурѣ, въ эвтектическую смѣсь желѣза α и соединенія Fe_3C .

Такимъ образомъ ниже 700° устойчивое состояніе карбурованныхъ сортовъ желѣза, содержащихъ отъ 0 до 2% углерода, слѣдующее: при содержаніи углерода, меньшемъ 0,85%, смѣсь желѣза α съ эвтектикой α - Fe_3C ; при болѣе большемъ содержаніи — смѣсь изъ Fe_3C и эвтектики. Эти три компонента получили слѣдующія названія: ферритъ (желѣзо α), цементитъ (Fe_3C) и перлитъ (эвтектика).

Ниже 700° происходить, можетъ быть, другія превращенія; они во всякомъ случаѣ менѣе вѣстны; допускаютъ, что предшествующее состояніе удерживается до обыкновенной температуры.

Эвтектика перлитъ совершенно аналогична двумъ эвтектикамъ, которая образуются, исходя изъ жидкаго раствора: она состоитъ изъ чередующихся между собой очень тонкихъ слоевъ цементита и феррита; толщина слоевъ феррита въ общемъ равна около 0,6и - 0,7и, а цементита — отъ 0,3и до 0,4и.

171. — Эти сплавы желѣза съ углеродомъ, обнаруживающіе важныя превращенія въ твердомъ состояніи, могутъ быть подвержены сильно выраженнымъ явленіямъ закалки. Твердый сплавъ, будучи нагрѣтъ выше температуръ, соответствующихъ линіи *BGHF*, превращается въ смѣшанные кристаллы, какова бы ни была его первоначальная конституція; если затѣмъ быстро охладить его, то превращенія не успеваютъ совершиться, и при обыкновенной температурѣ продолжаютъ существовать въ болѣе или менѣе значительномъ ко-

личествѣ смѣшанные кристаллы, болѣе твердые, чѣмъ устойчивыя составныя части; этимъ объясняется твердость закаленной стали. Отпусканіе или отжигъ приводитъ сталь болѣе или менѣе полнымъ образомъ въ устойчивое (стабильное) состояніе. Метастабильная сталь, нагрѣтая до 200° и поддерживаемая при этой температурѣ, подвергается видоизмѣненію; твердость ея и хрупкость уменьшаются, но эти измѣненія послѣ нѣсколькихъ часовъ нагрѣванія заканчиваются, и получается весьма неполная перемѣна; между 300° и 400° измѣненія болѣе быстры и болѣе замѣтны, но приостанавливаются еще перелѣтъ, какъ исчезаетъ дѣйствіе закалки; при болѣе высокихъ температурахъ достаточно продолжительное нагрѣваніе (за которымъ слѣдуетъ медленное охлажденіе) уничтожаетъ полностью дѣйствіе закалки.

Я указалъ здѣсь лишь въ общихъ чертахъ превращенія, которыя въ дѣйствительности отличаются болѣе сложностью и еще не вполне изучены; несомнѣнно, мы имѣемъ здѣсь нѣсколько родовъ смѣшанныхъ кристалловъ; кромѣ того, — это замѣчаніе имѣетъ общее значеніе, — измѣненія давленія совершаются, безъ сомнѣнія, въ массѣ вслѣдствіе объемныхъ измѣненій, обусловленныхъ превращеніями, и влѣютъ на самыя превращенія.

172. — Такимъ образомъ, твердая гетерогенная смѣсь образуются безпорядочнымъ скопленіемъ составныхъ частей, которыя могутъ быть простыми веществами, определенными соединеніями, смѣшанными кристаллами или эвтектическими смѣсями. Эта конституція аналогична той, которую имѣютъ описанныя нами раньше чистыя твердая вещества съ кристаллической структурой, состоящая изъ конгломерата маленькихъ безпорядочно расположенныхъ кристалловъ. Но здѣсь составныя части различной природы, и обстоятельства, при которыхъ онѣ образуются, обуславливаютъ разнообразныя виды распределенія: либо простое безпорядочное скопленіе, либо болѣе или менѣе плотную сѣть, въ которой разбросаны включенные кристаллы, либо пластичную структуру и т. д. Состояніе этихъ смѣсей при обыкновенной температурѣ въ сильной степени зависитъ отъ совокупности ихъ предшущихъ термическихъ состояній; кромѣ того, явленія ковкіи на холоду, которыя мы описали, когда рѣчь шла о чистыхъ металлахъ, совершаются равнымъ образомъ въ ихъ сплавахъ. Конституція и структура сплава данного состава и, слѣдовательно, его свойства

зависятъ въ значительной степени отъ способовъ обработки, которыми онѣ были подвергнуты; понятна поэтому практическая важность общаго изученія превращеній, которое можетъ служить руководящей нитью при расположеніи техническихъ операцій. Замѣтлю, наконецъ, что составныя части сплавовъ чаще всего разсыяны въ очень малыхъ массахъ или въ очень тонкихъ пластинкахъ, вслѣдствіе чего особенныя свойства поверхностныхъ слоевъ должны при этомъ играть извѣстную роль.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

КОЛЛОИДАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ¹⁾.

173.—Грэм (Graham) изучал с 1850 до 1860 года диффузию веществ, растворенных в воде: он помещал, например, поверх раствора слой чистого растворителя и изучал скорость, с которой растворенное вещество распространялось в растворителе. Он констатировал, что вещества могут быть разделены на два класса: одни диффундируют с большей или меньшей скоростью (минеральные кислоты, например, как хлороводородная; соли металлов, например, морская соль, сахар и др.), а другие чрезвычайно медленно (белковина, желатин, камель, танин и др.). Вещества первого рода могут быть получены в кристаллах посредством выпаривания растворов, другие же вещества не дают кристаллов, а только желатинообразные массы на подобие клейстера. Грэм назвал эти два класса веществ кристаллоидами и коллоидами.

Неодинаковость в отношении диффузии выражена более резко в случае диффузии через некоторые перепонки, например, из пергаментной бумаги. Если раствор отделяет подобной перепонкой от чистого растворителя, то кристаллоиды проходят через перепонку довольно быстро, коллоиды же лишь с чрезвычайной медленностью. Если раствор содержит одновременно кристаллоиды и коллоиды, и с другой стороны перепонки возобновляют вещество растворителя, то кристаллоиды мало-по-малу уходят, а коллоиды остаются. Этот классический способ отделения вещества одного класса от вещества другого класса, называется диализом.

¹⁾ См. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena, Fischer, 1906.—Cotton et Mouçon, „Les Ultramicroscopes. Les objets ultramicroscopiques“, Paris, Masson, 1906.—J. Duclaux, „Recherches sur les substances colloïdales“, Thèse de Paris, n° 1185, 1904.—J. Perrin, „Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales“, Journal de Chimie Physique, т. II н. III, 1904 и 1905.—V. Henri et A. Mayer, Revue Générale des Sciences, 1904, стр. 1015, 1066 и 1129.—Malitano, Revue Générale des Sciences, 1908, стр. 614.

174.—С помощью диализа Грэм получил коллоидальная смесь, содержащая различные вещества смоль и других сложных органических веществ, с которыми он вначале производил свои опыты. Например, если влить хлороводородную кислоту в концентрированный раствор сизката калия, то образуется желатинообразная масса кремнекислоты, но если растворы разбавлены, то они остаются прозрачными и после их смешения. При диализе этой жидкости хлороводородная кислота в избытке и образующийся хлористый калий довольно быстро диффундируют через перепонку; остается прозрачная жидкость, заключающая в себя, главным образом, кремнекислоту. Эта жидкость по своим свойствам обнаруживает аналогию с растворами названных выше коллоидов: кремнекислота диффундирует медленно, и если попытаться отделить ее посредством выпаривания от воды, то получаются не кристаллы, но желеобразная масса. Можно получить также большое число жидкостей с аналогичными свойствами, содержащих вместо кремнекислоты другие вещества, например, метаоловянную кислоту, глинозем, гидрат окиси железа, желъзистосинеродистую мьдь; подобная жидкости принято называть коллоидальными растворами.

Эти коллоидальные растворы отличаются от обыкновенных не только медленностью диффузии и некристаллическим состоянием осадков, но еще и другими свойствами. Мы видели (34), что точки замерзания и кипения жидкости изменяются от растворения твердого вещества, что изменения пропорциональны количеству растворенного вещества и удовлетворяют определенным законам, в которые входят молекулярный вес растворенного вещества. Но точки замерзания или кипения коллоидальных растворов весьма мало отличаются от соответствующих температур для чистой жидкости, и эти чрезвычайно малые изменения не пропорциональны количеству растворенного вещества. Электропроводность очищенных коллоидальных растворов всегда очень мала и близка по величине к электропроводности чистой жидкости. Кроме того, вещества, которая заключена в коллоидальных растворах и могут, как мы увидим ниже, быть весьма разнообразными, не поддаются химическим реакциям, как вещества, содержащиеся в обыкновенных растворах.

Таким образом разнообразие признаки согласно указывают, что мы имеем предь собой не обыкновенные растворы. Применение ультрамикроскопических методов дало возможность установить сь

точностью конституцію коллоидальных растворовъ; для большинства изъ нихъ удалось видѣть непосредственно частицы, плавающія въ жидкости, и измѣрить величину ихъ, которая въ нѣсколько десятковъ или нѣсколько сотъ разъ превышаетъ размеры, приписываемые молекуламъ. На основаніи этого о коллоидальныхъ растворахъ сложилось слѣдующее представленіе: вещества, изъ которыхъ они образуются, нерастворимы въ жидкости, если понимать слово растворимость въ обыкновенномъ смыслѣ; подъ влияніемъ дѣйствій, о которыхъ рѣчь будетъ ниже, эти вещества могутъ сохраниться въ жидкости въ частицахъ, которая благодаря своей чрезвычайной малости, остаются въ взмученномъ состояніи. Относительная медленность диффузии объясняется при этомъ различной степенью подвижности молекулы обыкновенныхъ растворенныхъ веществъ и этихъ гораздо болѣе крупныхъ частицъ. Мы увидимъ, что эта концепція даетъ также возможность объяснить и прочія свойства коллоидовъ.

Итакъ, мы имѣемъ здѣсь не какой-нибудь опредѣленный классъ веществъ, но особенное физическое состояніе, — коллоидальное состояніе, въ которое могутъ перейти весьма разнообразныя вещества, даже такія, которая при другихъ условіяхъ способны кристаллизоваться; чтобы дать представленіе объ этомъ разнообразіи, я приведу нѣсколько примѣровъ, соответствующихъ наиболѣе общимъ способамъ приготовленія.

175. — Приготовленіе коллоидальныхъ растворовъ. — 1° Большое число органическихъ веществъ переходитъ въ коллоидальное состояніе непосредственно при тѣсномъ соприкосновеніи съ жидкостью; таковы первые коллоиды Грэмъ, камеди, желатинъ и пр., или также мыльная вода, китайская тушь. Эти коллоидальные растворы весьма устойчивы, когда они не концентрированы. Если же сгущать ихъ путемъ выпариванія, то нѣкоторые изъ нихъ застываютъ (свертываются), когда концентрація достигаетъ извѣстнаго предѣла; большинство ихъ переходитъ черезъ рядъ желеобразныхъ состояній, приближаясь мало-по-малу къ твердому состоянію; полученные остатки могутъ быть снова растворены. Мы увидимъ, что свертываніе ихъ, когда они не слишкомъ концентрированы, достигается съ большимъ трудомъ сравнительно съ другими коллоидальными растворами.

2° Наиболѣе общій способъ полученія коллоидовъ состоитъ въ примѣненіи химической реакціи, при которой медленно образуется

нерастворимое вещество. Чтобы получить это вещество въ коллоидальномъ состояніи, необходимо въ общемъ работать съ разбавленными растворами; растворимыя вещества, которая образуются одновременно или находятся въ избыткѣ, остаются въ жидкости; ихъ можно, однако, удалить, хотя никогда полностью, либо путемъ продолжительнаго діализа, либо же, если имѣемъ дѣло съ газами, ихъ увлекаютъ токомъ мало растворимаго газа, напримѣръ, водорода. Примѣромъ можетъ служить описанный выше (174) способъ приготовленія кремнической кислоты. Полученные такимъ образомъ коллоиды устойчивы, если они не слишкомъ концентрированы. Грэмъ, напримѣръ, говоритъ о кремнической кислотѣ: «Кремнической кислотѣ съ концентраціей въ 10—12% при обыкновенной температурѣ свертывается въ нѣсколько часовъ, а при нагреваніи — быстро; 5%-ая кремническая кислота можетъ сохраняться пять или шесть дней, 2%-ая два или три мѣсяца, а однопроцентная свертывается лишь по истеченіи двухъ лѣтъ; очень разбавленные растворы, вѣроятно, остаются, почти безъ измѣненія».

Способы полученія, подходящіе подъ этотъ типъ, можно разнообразить до безконечности; напримѣръ, для полученія коллоидальнаго гидрата окиси желѣза достаточно подвергнуть діализу разбавленный растворъ хлорнаго желѣза: этотъ растворъ частью разлагается гидролитически на хлористоводородную кислоту и гидратъ окиси желѣза, переходящій въ коллоидальное состояніе; хлористоводородная кислота диффундируетъ черезъ перепонку; по мѣрѣ удаленія ея гидролизуются новыя количества хлорнаго желѣза, и, наконецъ, остается коллоидальный растворъ, содержащій, главнымъ образомъ, гидратъ окиси желѣза; эта жидкость темнокраснаго цвѣта, прозрачна въ тонкихъ слояхъ и очень устойчива.

Иногда получается сперва осадокъ, который вновь растворяютъ. Чтобы приготовить коллоидальную сѣрную мѣду, осаждаютъ сѣрную мѣду изъ ацетата посредствомъ сѣрноводороднаго тока, промываютъ ее водой, насыщенной сѣрноводородомъ, и вновь растворяютъ, для чего взмучиваютъ ее въ водѣ, пропуская продолжительный токъ сѣрноводорода, избытокъ котораго удаляютъ затѣмъ съ помощью тока водорода* (J. Duclaux, цитир. работа, стр. 76).

Этотъ способъ можно примѣнить къ металламъ. Напримѣръ, коллоидальный растворъ золота получается путемъ медленнаго возобновленія раствора хлорнаго золота муравьинымъ алдегидомъ.

Беруть 2,5 куб. см. 6%-ого раствора золотохлористоводородной кислоты, прибавляют 120 куб. см. воды, и посредством углекислой соли сообщают слабо щелочную реакцию. Вскипятив, приливают от 3 до 5 куб. см. однопроцентного раствора муравьиного алдегида. Реакция продолжается около одной минуты; жидкость делается яркочерной* (Henri и Mayer, *Revue Générale des Sciences*, 1904, стр. 1018).

Для некоторых веществ трудно получить коллоидальное состояние; его можно достигнуть, вызывая сперва реакцию в вязкой среде, при чем вязкость препятствует соединению частичек, которое влечет за собой осаждение. Например, Рекура ¹⁾ получает коллоидальную сѣрнобариевую соль посредством нейтрализации глицеринового раствора сѣрной кислоты этилатом бария; можно затѣм разбавить жидкость большим количеством воды, не вызывая осаждения сульфата.

Между этими всеми коллоидами одни послѣ осаждения могут быть опять растворены, другіе же нерастворимы; можно даже достигнуть того, чтобы один и тот же коллоид растворялся вновь или не растворялся в зависимости от природы стѣнок сосуда, в котором образовался осадок.

²⁾ Наконец, отдѣльно стоит способ Бредига, применимый къ металлам: внутри жидкости между двумя металлическими палочками пропускают электрическую дугу; металл выбрасывается маленькими частичками, которыя разсыпаются в жидкости. Такимъ путемъ получаютъ коллоиды слабой концентрации и весьма устойчивы; они оказали большія услуги, напримеръ, въ опытахъ съ ультрамикроскопомъ.

176. **Зернистая структура коллоидовъ.** — Я только-что указалъ, что съ помощью ультрамикроскопа удалось у большаго числа коллоидовъ различить частицы, разсыпанныя въ жидкости, т. е. разрѣшнить* коллоидальный растворъ. Оказалось даже возможнымъ считать частицы, находящіяся въ данномъ объемѣ, и такимъ путемъ вывести приблизительно изъ процентнаго состава смѣси массу и размѣры частицъ. Эти опредѣленія весьма трудны и не очень точны; иногда при разбавленіи коллоидальнаго раствора можетъ случиться, что общее число зеренъ немного увеличивается; это происходитъ

¹⁾ Recoura, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 15 июня 1908.

несомнѣнно отъ того, что въ разбавленномъ растворѣ различаютъ частицы, которыя меньше другіхъ и которыя нельзя различить въ концентрированномъ растворѣ.

Какъ бы тамъ ни было, такимъ путемъ найдено, какого порядка размѣры частицъ: величина ихъ колеблется, приблизительно, между 10 и 100 μ . Съ помощью особыхъ методовъ удалось обнаружить существованіе частицъ коллоидальнаго золота, имѣющихъ въ діаметрѣ не болѣе 2 или 3 μ . Приведемъ одинъ примѣръ: коллоидальный растворъ золота, изслѣдованный Жигмонди и Кирхнеромъ, содержалъ 5 миллиграммовъ золота въ 100 кубическихъ сантиметрахъ; діаметръ частицъ былъ равенъ около 15 μ , число ихъ въ кубическомъ миллиметрѣ составляло полтора миллиарда, а среднее разстояніе было немного меньше 1 μ или 1000 μ . Для сравненія напомнимъ, что кубическій миллиметръ газа подъ атмосфернымъ давленіемъ содержитъ $3 \cdot 10^{16}$ молекулъ, т. е. $3 \cdot 10^7$ или 30 миллионъ разъ миллиардъ; среднее разстояніе между ними равно около 3 μ ; кромѣ того, размѣры молекулъ составляютъ нѣсколько десятыхъ μ (молекулы твердыхъ веществъ, безъ соинѣнія, нѣсколько крупнѣе, чѣмъ газовыя, но порядокъ ихъ величины тотъ же). Такимъ образомъ самая малая изъ наблюдавшихся коллоидальныхъ частицъ имѣютъ въ 10—100 разъ болѣшій діаметръ, чѣмъ молекулы, т. е. объемъ ихъ отъ 1000 до 1000000 разъ превышаетъ объемъ молекулы.

Мимоходомъ замѣчу еще, что съ помощью ультрамикроскопа удалось показать, что окраска некоторыхъ стеколъ (золотистыхъ стеколъ) или кристалловъ (каменная соль) обуславливаются разбро- санными въ массу маленькими частицами, которыя по своимъ размѣрамъ сравнимы съ частицами коллоидальныхъ растворовъ; случаи, когда частицы разсыпаны подобнымъ образомъ, несомнѣнно встрѣчаются часто, напримеръ, въ металлическихъ сплавахъ, занимаа промежуточное положеніе между твердымъ растворомъ и состояніемъ, когда можно различать осколки, изъ которыхъ сѣшаны вещества ¹⁾. Твердые коллоидальные растворы играютъ, вѣроятно, важную роль, потому что они должны быть особенно устойчивы; но экспериментальное изслѣдованіе ихъ сопряжено съ трудностями.

¹⁾ См. Benedicks, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, т. LII, стр. 733, 1905.

177. — Частицы, которыя удалось видѣть, не являются, конечно, самыми малыми изъ тѣхъ, которыя существуютъ въ коллоидальныхъ растворахъ: въ самомъ дѣлѣ, есть еще коллоиды, которые не могутъ быть разрѣшены, т. е. такіе, въ которыхъ съ помощью ультрамикроскопа нельзя различить частицъ, такъ какъ онѣ слишкомъ малы. Это обстоятельство нетрудно объяснить: когда лучокъ свѣта проходитъ черезъ прозрачное вещество, содержащее маленькія частицы постороннихъ веществъ, эти частицы разсѣиваютъ свѣтъ, т. е. испускаютъ по всѣмъ направленіямъ часть свѣта, который онѣ получаютъ; ихъ можно поэтому наблюдать сбоку, воспринимая разсѣянный свѣтъ. Это — извѣстное всѣмъ явленіе, благодаря которому пылинки въ солнечномъ лучѣ кажутся столь блестящими; его можно воспроизвести, напримеръ, наливая нѣсколько капель одеколора въ воду. На этомъ самомъ принципѣ основаны ультрамикроскопическія наблюденія; при наблюденіи сбоку можно увидѣть весьма малыя частицы, которыя ускользали бы въ прямомъ свѣтѣ, а въ микроскопѣ на темномъ фонѣ кажутся блестящими. Но когда частицы становятся чрезвычайно малыми, количество разсѣянаго свѣта дѣлается слишкомъ малымъ, чтобы можно было различить частицы. Предѣлъ величины, ниже котораго уже нельзя видѣть частицъ, зависитъ при томъ отъ ихъ природы: чѣмъ меньше частицы отличаются своими оптическими свойствами (прозрачностью, показателемъ преломленія) отъ жидкости, тѣмъ труднѣе видѣть эти частицы, и въ случаѣ металлическихъ коллоидовъ, напримеръ, можно различить болѣе мелкія частицы, чѣмъ въ случаѣ органическихъ коллоидовъ Грѣма (Graham).

Многіе коллоиды могутъ быть получены, смотря по условіямъ приготовленія (степень разбавленности, быстрота), въ болѣе или менѣе мелкіхъ зернахъ; усиливая вліяніе тѣхъ условій, которыя способствуютъ болѣе мелкости зеренъ, можно получить, наконецъ, растворы, въ которыхъ зеренъ уже нельзя видѣть, но другія свойства сохраняются (например, служить коллоидальное золото). Такимъ образомъ все наводитъ на мысль, что эти растворы имѣютъ такую же конституцію, какъ и другіе, но частицы ихъ еще болѣе малы, будучи еще ближе къ разбѣрамъ молекулъ. Болѣе того, въ нѣкоторыхъ растворахъ вещество съ высокимъ молекулярнымъ весомъ (сахары) удалось обнаружить существованіе диффузии свѣта, которую можно было приписать самимъ молекуламъ.

Съ другой стороны, частицы коллоидовъ иногда бываютъ довольно крупны: «Коллоидальный гидратъ окиси желѣза въ большинствѣ свѣже полученныхъ препаратовъ оказывается неразрѣшимымъ и разсѣиваетъ очень мало свѣта, тогда какъ въ жидкостяхъ, которыя хранились долгое время или нагревались въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, частицы увеличиваются въ размѣрахъ, дѣлаются все болѣе и болѣе видимыми и, наконецъ, подвергаются дѣйствию тяжести» (Cotton et Mouton, «Les Ultramicroscopes et cet.», стр. 114).

178. — Соотношенія между коллоидальными растворами, обыкновенными растворами и суспензіями. — Предыдущее показываетъ, что съ точки зрѣнія размѣровъ зеренъ коллоидальные растворы примыкаютъ, съ одной стороны, къ обыкновеннымъ растворамъ, содержащимъ только молекулы или осколки молекулъ, а, съ другой стороны, къ суспензіямъ (жидкость со взмученнымъ въ ней веществомъ).

Опыты другого рода приводятъ къ тому же результату: паденіе маленькихъ частицъ въ жидкости зависитъ отъ ихъ размѣровъ (28) и происходитъ съ тѣмъ болѣею скоростью, чѣмъ онѣ крупнѣе; дѣйствія силы тяжести достаточно, чтобы довольно быстро сообщить нѣкоторымъ крупнозернистымъ коллоидамъ, какъ взмученнымъ жидкостямъ, сравнительно болѣею концентрацію въ нижней части сосуда, несмотря на непрерывныя внутреннія движенія. Это явленіе можно усилить, замѣняя силу тяжести болѣе интенсивнымъ дѣйствіемъ, которое получается путемъ центрифугированія коллоидальнаго раствора. Для этого помѣщаютъ его въ трубку, которая приводится въ очень быстрое вращеніе вокругъ внѣшней оси, перпендикулярной къ длинѣ ея; полученная центробѣжная сила можетъ быть въ нѣсколько сотъ разъ болѣе силы тяжести; такимъ путемъ мы имѣемъ возможность вызвать въ коллоидальныхъ растворахъ сильныя различія концентрации. Такимъ же точно образомъ удалось концентрировать настоящіе растворы достаточно крупныхъ молекулъ, напримеръ, растворы сахара.

Нѣкоторые изслѣдователи считаютъ размѣры зеренъ достаточнымъ признакомъ для опредѣленія коллоидальныхъ растворовъ. «Коллоидальный растворъ», говорятъ Анри и Майеръ (цитир. мѣсто), по опредѣленію есть жидкость, въ которой подвѣшены ультрамикроскопическія зернышки*. Если принять это опредѣленіе, то къ коллоид-

дальным растворам приходится отнести жидкости, в которых кристаллическіе осадки находятся въ стадіи образованія, когда зерна этихъ осадковъ имѣютъ ультрамикроскопическіе размѣры. Напримѣръ, если смѣшать разбавленные растворы сѣрниоватистонартревой соли и шавелевой кислоты, то черезъ нѣсколько минутъ можно обнаружить образованіе ультрамикроскопическихъ частицъ сѣры, которая растутъ; смѣсь, вначалѣ прозрачная, становится опалесцирующей, и все больше и больше разсвѣиваетъ свѣтъ; затѣмъ зерна медленно падаютъ, верхняя часть становится прозрачною, и черезъ нѣсколько часовъ зерна скопляются на днѣ. Точно такъ же смѣсь растворовъ угленартревой и азотнокальцевой солей даетъ осадокъ углекальцевой соли въ видѣ зеренъ, которая вначалѣ очень малы, но медленно растутъ и, наконецъ, образуютъ маленькіе кристаллы, видимые подъ микроскопомъ¹⁾.

Однако, можетъ показаться труднымъ причислять къ одной и той же группѣ взмученныя ультрамикроскопическія смѣси, столь отличающіяся другъ отъ друга нѣкоторыми своими свойствами, какъ образующійся кристаллическій осадокъ, въ родѣ осадка углекальцевой соли, съ одной стороны, и коллоидальный растворъ гидрата окиси желѣза — съ другой. Первый только проходитъ довольно быстро черезъ ультрамикроскопическое состояніе, и его зерна тотчасъ становятся настоящими кристаллами съ вполне определеннымъ и простымъ составомъ CO_2Ca . Гидратъ же окиси желѣза остается въ ультрамикроскопическомъ состояніи въ теченіе очень долгаго времени, и если онъ развивается самопроизвольно, то чрезвычайно медленно; составъ его зеренъ мѣняется въ зависимости отъ условий приготовленія и очень сложенъ (мы вернемся еще къ этому пункту), и отъ соединенія ихъ образуется не кристаллическій порошокъ, но губчатый ступокъ. Различія выражены еще болѣе рѣзко, если сравнить осадокъ углекальцевой соли съ однимъ изъ органическихъ коллоидовъ Грэма.

Въ действительности коллоидальное состояніе, какъ и другія физическія состоянія, трудно повести подъ точное опредѣленіе; воз-

¹⁾ Cotton et Mouton, „Les objets ultramicroscopiques“, стр. 88.

Въ началѣ этихъ образованій наблюдается мертвый періодъ, какъ если бы ультрамикроскопическія частицы образовались разомъ въ большомъ числѣ; это явленіе можно сравнить съ особаго рода пересыщеніемъ: первая куча встѣивается въ надсажающемъ расположеніи, либо когда молекулы исходятъ тѣмъ чаще, чѣмъ болѣе количество вещества, образовавшагося въ смѣси, либо же вокругъ преисшествующихъ зародышей или пылинки.

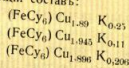
можно, что здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, будутъ найдены нечувствительные переходы между этимъ состояніемъ и другими состояніями вещества. Положеніе дѣль лучше всего, повидному, представить слѣдующимъ образомъ. Въ числѣ жидкостей съ подвѣшенными ультрамикроскопическими частицами есть такія, въ которыхъ нѣкоторыя свойства проявляются въ особенно сильной степени: таковы случаи, указанные нами выше (и другіе, которые мы сейчасъ увидимъ). Представляется важнымъ найти, какъ мѣняются эти свойства, какова зависимость ихъ отъ величины и природы зеренъ, и увидѣть, примѣняются ли еще эти свойства въ болѣе или менѣе измѣненномъ видѣ къ жидкостямъ, въ которыхъ взмученныя частицы болѣе крупны, къ осадкамъ, къ обыкновеннымъ растворамъ. Эти изысканія приведутъ и уже привели къ интереснымъ открытіямъ; послѣ этого уже несущественно, на какія вещества распространяется названіе коллоидовъ и насколько велико въ настоящее время содержаніе этого понятія. — Ниже я возвращусь къ сравненію электрическихъ свойствъ растворовъ, съ одной стороны, и коллоидальныхъ растворовъ, съ другой, послѣ того какъ эти свойства послѣднихъ будутъ изучены нами.

179. — Я не имѣю намѣренія разбирать здѣсь сложныя проблемы, относящіяся къ коллоидальнымъ растворамъ; при томъ трудно было бы сдѣлать этотъ разборъ вкратцѣ безъ нагроможденія техническихъ подробностей, потому что большинство этихъ проблемъ не получило еще окончательнаго разрѣшенія. Съ принятой здѣсь точки зрѣнія, заключающейся въ сравненіи физическихъ состояній вещества, важнымъ является тотъ фактъ, что коллоидальные растворы состоятъ изъ жидкостей съ подвѣшенными очень малыми частицами; нужно еще указать, что намъ извѣстно о составѣ этихъ частицъ, и причины, удерживающія ихъ въ этомъ обломочномъ состояніи.

180. — Составъ коллоидальныхъ частицъ. — Этотъ составъ отличается сложностью и измѣнчивостью. Прежде всего, если измѣнять непрерывнымъ образомъ составъ жидкости, то составъ частицъ также мѣняется непрерывнымъ образомъ. Напримѣръ, къ коллоидальному раствору прибавляютъ извѣстное количество нѣкотораго растворимаго вещества; различные методы анализа позволяютъ опредѣлить количество этого вещества, которое остается въ жидкости; такимъ путемъ находятъ, что къ частицамъ пристаетъ часть этого вещества, величина которой зависитъ отъ прибавленнаго количества.

Такимъ образомъ въ присутствіи жидкости съ переменнымъ составомъ частицы имѣютъ переменный составъ; но можно задать себѣ вопросъ, не получатъ ли частицы опредѣленнаго состава, если возможно лучше очистить жидкость; мы видѣли примѣры этихъ методовъ очищенія, когда мы говорили о методахъ приготовленія (токъ водорода, продолжительный диализъ). Можно опредѣлить составъ частицъ либо въ самомъ коллоидальномъ раствѣрѣ съ помощью специальныхъ методовъ анализа ¹⁾, либо также пользуясь свойствомъ коллоидныхъ переноски (Мальфитано): при надлежащемъ употребленіи эти переноски пропускаютъ жидкость и задерживаютъ частицы; такимъ образомъ можно изучить отдѣльно составъ жидкости. Для этихъ изслѣдованій выбираютъ, конечно, коллоиды, въ которые входятъ вещества съ довольно простымъ и хорошо извѣстнымъ составомъ; органическіе коллоиды, приготовленіе которыхъ производится простымъ соприсосновеніемъ (175, 1^o), не вполнѣ удобны для такого рода изслѣдованій по причинѣ ихъ сложнаго химическаго состава.

Это изученіе пока еще мало подвинулось впередъ, и результаты его трудно объяснить; но различныя методы согласно показываютъ, что невозможно для даннаго коллоида достигнуть опредѣленнаго состава частицъ; онѣ всегда содержатъ нѣкоторое количество веществъ, которое старались удалить очищеніемъ; это количество мѣняется въ зависимости отъ условий приготовленія (природа взятыхъ металлическихъ солей, концентрація растворовъ и т. д.). Напримѣръ, коллоидальная сѣрнистая мѣдь, очищенная указаннымъ выше образомъ, содержитъ всегда немного сѣрводорода, гидратъ кремнезема содержитъ хлоръ и калий; три пробы желѣзистосинеродистой мѣди, изготовленныя Дюкло съ помощью соли уксусной, азотной или сѣрной кислоты, имѣли слѣдующій составъ:



¹⁾ Обыкновенные методы химическаго анализа непримѣнимы къ коллоидальнымъ растворамъ по причинѣ, къ которой мы вернемся; нѣкоторое количество веществъ, находящихся въ смѣси, удерживаются вокругъ частицъ и въ общемъ составляютъ часть ихъ, а обыкновенныя химическія реакціи, которыми пользуются въ анализахъ, применимы лишь къ веществамъ, дѣйствительно раствореннымъ въ жидкости.

Способъ приготовленія Бредага (175, 3^o) a priori кажется болѣе благоприятнымъ для получения чистыхъ коллоидовъ, потому что металлы, расплывенныя дугой, находятся въ соприсосновеніи лишь съ жидкостью, которая можетъ быть предварительно очищена; эти коллоиды всегда мало концентрированы, и сухіе осадки имѣютъ очень малую массу, въ которыхъ трудно опредѣлить дозы примѣсей. Недавно Ребьеръ ¹⁾ показалъ, что при полученіи коллоидальнаго серебра по этому способу одновременно происходитъ образованіе соединения серебра, несомнѣнно окиси, которое сообщаетъ жидкости нѣкоторую проводимость. Удалось также доказать въ коллоидальной платинѣ присутствіе кислорода. Эти коллоидальные растворы имѣютъ всегда большую электропроводность, чѣмъ дистиллированная вода, изъ которой они приготовлены, и этой проводимости самой по себѣ достаточно, чтобы доказать присутствіе другихъ веществъ помимо нерастворимаго металла и жидкости.

Кромѣ того, не слѣдуетъ думать, что коллоидальныя частицы состоятъ только изъ нерастворимаго ядра, погруженнаго въ жидкости однообразнаго состава. Вокругъ этихъ ядеръ образуется оболочка, которая, какъ мы сейчасъ увидимъ, въ достаточной мѣрѣ можетъ отличаться по своему составу отъ остальной жидкости.

181.—Свойства поверхностныхъ слоевъ въ мѣстѣ соприсосновенія жидкости и частицъ. — Мы нѣсколько разъ уже говорили объ особенномъ состояніи поверхностныхъ слоевъ вещества, въ которыхъ молекулярныя дѣйствія, исходящія отъ самаго вещества, не таковы, какъ въ глубочайшихъ слояхъ, и которые, кромѣ того, подвержены молекулярнымъ дѣйствіямъ, исходящимъ отъ сосѣдняго вещества. Понятно, какую важную роль получаетъ зѣсь это особенное состояніе благодаря чрезвычайной малости коллоидальныхъ частицъ и сравнительно огромному развитію поверхности. Напримѣръ, въ приведенномъ выше коллоидальномъ раствѣрѣ золота, гдѣ диаметръ частицъ равенъ около 15 мѣ, на одинъ граммъ золота приходится поверхность величина около 20 квадратныхъ метровъ (предполагая, что эти частицы состоятъ изъ маленькихъ массивныхъ шариковъ золота).

¹⁾ G. Rebière. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 8 февраля 1909.

Прежде всего коллоидальныя частицы имѣютъ размѣры того же порядка, какъ и толщина поверхностныхъ слоевъ съ измѣненными свойствами (глава VII); поэтому, если бы даже подобныя частицы состояли просто изъ чистаго вещества, то ихъ свойства были бы отличны отъ свойствъ вещества въ большой массѣ. Такимъ образомъ свойства частицъ даннаго коллоидальнаго вещества, безъ сомнѣнія, отнюдь не являются определенными и зависятъ отъ размѣровъ зеренъ и, вѣроятно, также отъ природы жидкости, въ которой плаваютъ эти зерна.

182. — Далѣе соприкосновенію частицъ съ жидкостью соответствуетъ извѣстное поверхностное натяженіе, которое въ обыкновенныхъ условіяхъ стремилось бы соединить частицы такимъ образомъ, чтобы уменьшить общую поверхность соприкосновенія съ жидкостью. Ниже мы увидимъ, что устойчивость коллоидальныхъ частицъ, вѣроятно, должна быть приписана равновѣсію, которое устанавливается между дѣйствіемъ поверхностнаго натяженія и электрическимъ дѣйствіемъ; теперь мы замѣтимъ лишь, что это поверхностное натяженіе должно зависеть отъ размѣровъ частицъ. Мы видѣли, дѣйствительно (21), что общее поверхностное натяженіе тонкой жидкой пленки измѣняется съ толщиной пленки, и опыты Квинке (126) указываютъ на измѣненія молекулярныхъ дѣйствій твердаго вещества на жидкость вмѣстѣ съ толщиной твердаго вещества. Возможно, что при этомъ происходитъ явленіе, аналогичное тому, которое вызываетъ устойчивость жидкихъ пленокъ Рейнольда и Рёкера для толщины, близкой къ 12 м μ , тогда какъ немного болѣе тонкія или болѣе толстыя пленки неустойчивы, и что это явленіе влечетъ за собою фиксированіе размѣровъ устойчивыхъ частицъ.

183. — Наконецъ, мы видѣли также, что къ твердому веществу, смачиваемому жидкостью, пристаетъ тонкій слой жидкости (26); найдено, что толщина этого слоя колеблется между нѣсколькими м μ и сотыми долями м μ . Подобнаго рода оболочки находятся, очевидно, вокругъ нерастворимыхъ коллоидальныхъ зеренъ, и частицы, которыя приходится разсматривать въ жидкости, состоятъ изъ ядра и оболочки.

Пока еще намъ мало извѣстно объ этихъ явленіяхъ прилипанія или адсорбціи, какъ ихъ иногда называютъ; однако, различнаго

рода опыты показываютъ, что въ случаѣ, когда жидкость содержитъ раствореннаго вещества, составъ оболочекъ не такой же, какъ остальной части жидкости; если растворить въ жидкости возрастающія количества нѣкотораго вещества, то поглощаемое количество этого вещества сперва очень быстро возрастаетъ съ концентраціей раствора, а затѣмъ все болѣе и болѣе медленно. Это происходитъ, напримеръ, при адсорбціи углеродомъ растворенныхъ веществъ или при закрѣпленіи красящихъ веществъ (метиленовой сини) на шелку или хлопчатой бумагѣ. Въ коллоидальныхъ растворахъ имѣютъ мѣсто аналогичныя явленія; они вліяютъ на измѣненіе состава частицъ, соответствующее измѣненію состава жидкости, и на сложный составъ сгустка, который получается, когда въ коллоидальномъ растворѣ вызванъ образваніе осадка. Условія свертыванія легче будетъ изложить послѣ изученія переноса электричества коллоидами и условій ихъ устойчивости.

184. — **Переносъ электричества коллоидами.** — Если погрузить въ коллоидальный растворъ два электрода, соединенные съ положительнымъ и отрицательнымъ полюсами батареи, то зернышки приходятъ въ движеніе по направленію къ одному изъ электродовъ, одному и тому же для даннаго коллоида; если коллоидальный растворъ окрашенъ, то онъ становится болѣе свѣтлымъ вблизи одного электрода и болѣе темнымъ вблизи другого. Съ помощью ультрамикроскопа можно прослѣдить движеніе зернышекъ ¹⁾. Чтобы объяснить это движеніе, допускаютъ, что зерна несутъ электрическій зарядъ; если они заряжены, напримеръ, положительнымъ электричествомъ, то они притягиваются къ отрицательному электроду и перемѣщаются въ жидкости со скоростью, зависящей отъ электродвижущей силы батареи (точнѣе, отъ напряженія электрическаго поля) и отъ вязкости жидкости. Перемѣщеніе ихъ происходитъ всегда чрезвычайно медленно, напримеръ, со скоростью порядка одной сотой миллиметра въ секунду въ электрическомъ полѣ въ нѣсколько вольтъ на сантиметръ; иногда оно происходитъ столь медленно, что наблюдается съ трудомъ (въ нѣкоторыхъ органическихъ коллоидахъ).

Такимъ образомъ по направленію движенія коллоиды могутъ быть раздѣлены на положительныя (гидратъ окиси желѣза, нѣкото-

¹⁾ Cotton et Mouton, „Les objets ultramicroscopiques“, глава VII.

рые металлы, мушгъ и др.) и отрицательные (камеди, большинство металловъ, сѣрнистая соединенія и др.)¹⁾.

185. — Теорія устойчивости коллоидальныхъ растворовъ.

Я изложу лишь принципъ²⁾ ея. Такъ какъ коллоидальныя зерна наэлектризованы, а съ другой стороны, коллоидальный растворъ въ цѣломъ не наэлектризованъ, то нужно допустить существованіе электрическихъ зарядовъ, противоположныхъ по знаку съ зарядомъ зеренъ, притягиваемыхъ зернами и расположенныхъ вокругъ нихъ. Можно, слѣдовательно, представлять себѣ, что зерна окружены двойнымъ электрическимъ слоемъ, состоящимъ изъ двухъ слоевъ съ противоположными знаками. Теорія, которой я не могу излагать здѣсь (Липпманъ-Гельмгольцъ), доказываетъ, что подобный слой порождаетъ отрицательную поверхностную энергію, тогда какъ молекулярныя дѣйствія производятъ положительную поверхностную энергію; другими словами, молекулярныя дѣйствія стремятся уменьшить поверхность соприкосновенія зеренъ и жидкости (19), т. е. стремятся собирать, соединять зерна въ группы, тогда какъ электрическія дѣйствія, напротивъ, стремятся увеличить поверхность соприкосновенія, т. е. раскалывать зерна на части. Устойчивость зеренъ опредѣленной величины соответствуетъ такимъ образомъ равновѣсію между электрическими дѣйствіями и молекулярными дѣйствіями, порождающими поверхностное натяженіе; нужно, конечно, принять въ расчетъ и второстепенныя дѣйствія, какъ вязкость жидкости, которая препятствуетъ движеніямъ зеренъ.

Относительно природы двухъ электрическихъ слоевъ можно составить себѣ слѣдующее представленіе. Жидкости, дающія коллоидальные растворы, суть ионизирующія жидкости, т. е. такого рода, что известныя вещества, растворяясь въ нихъ, диссоциируютъ на іоны, заряженные электричествомъ (37); нерастворимая часть зеренъ, несомнѣнно, заряжена іонами опредѣленного знака, а въ жидкой оболочкѣ, окружающей зерно, находятся іоны противоположнаго знака. Гипотеза фиксированія іоновъ хорошо объясняетъ сложный составъ частицъ, нѣсколько примѣровъ которыхъ были даны выше, а также обстоятельства, сопровождающія свертываніе; съ этими послѣд-

¹⁾ Перренъ устанавливаетъ связь между этимъ электрическимъ состояніемъ коллоидовъ и общими явленіями электризации при соприкосновеніи.

²⁾ J. Perrin, *loc. cit.* стр. 92.

ніями мы сейчасъ познакомимся. Іоны, находящіяся въ жидкой оболочкѣ, не являются неизмѣнно связанными съ частицами, какъ іоны, прикрѣпленные къ нерастворимой части; несомнѣнно, что у нихъ происходитъ все время взаимный обмѣнъ съ іонами, находящимися въ остальной жидкости; именно эта подвижность дѣлаетъ возможнымъ переносъ электричества зернышками, зарядъ которыхъ прикрѣпленъ неподвижно.

186. — Свертываніе (коагуляція) коллоидовъ.

— Различныя условія свертыванія коллоидовъ находятся въ связи съ предъидущими явленіями. Свертываніе можно, во-первыхъ, вызвать посредствомъ сгущенія коллоидального раствора, что объясняется слѣдующимъ образомъ: если уменьшить въ достаточной степени объемъ, занимаемый частицами такъ, чтобы ихъ оболочки пришли въ соприкосновеніе между собой, то онѣ соединяются въ одно цѣлое, и всѣ вмѣстѣ свертываются въ зернистую массу. Чѣмъ сильнѣе сгущенъ коллоидальный растворъ, тѣмъ больше возможность образованія такихъ агломератовъ въ нѣкоторыхъ точкахъ и послѣдующее увеличеніе ихъ, такъ какъ условія равновѣсія нарушены.

Очень важный способъ, вызывающій свертываніе, состоитъ въ прибавленіи къ коллоидальному раствору нѣкотораго, обыкновенно небольшого, количества раствора соли; онъ легко объясняется дѣйствіемъ на одинъ изъ двухъ факторовъ равновѣсія — на электрическій зарядъ зеренъ. Растворъ соли, въ болѣе общемъ случаѣ растворъ электролита (кислоты, основанія, соли), содержитъ положительно заряженные іоны (которые, какъ и отрицательные, находятся въ растворѣ въ слѣдствіе диссоціаціи его молекулъ). Заряженныя зернышки, допустимъ, положительныя, привлекаютъ отрицательные іоны электролита, и ихъ общій зарядъ уменьшается; параллельно уменьшается эквивалентный зарядъ, содержащійся въ сосѣдней жидкой оболочкѣ, часть іоновъ, порождавшихъ его, растворяется въ жидкости, гдѣ зарядъ ихъ замѣщаетъ зарядъ іоновъ, прикрѣпившихся къ зернышку такъ, чтобы была восстановлена электрическая нейтральность жидкости. Предполагаютъ, словомъ, что совершается обмѣнъ іоновъ такимъ образомъ, чтобы зарядъ зернышка и зарядъ оболочки уменьшился, т. е. чтобы двойной электрической слой, который стремится препятствовать соединенію зернышекъ, былъ ослабленъ или даже уничтоженъ. Такимъ образомъ равновѣсіе оказывается нарушеннымъ, и зернышки могутъ соединиться.

Всѣ обстоятельства явленія подтверждаютъ это объясненіе; на-
примѣръ, когда съ помощью соли вызываютъ осажденіе коллоида,
то въ случаѣ отрицательнаго коллоида активную роль играютъ по-
ложительные іоны соли, избытокъ которыхъ мы и находимъ въ
осадкѣ; наоборотъ, въ положительныхъ коллоидахъ такую роль
играютъ отрицательные іоны¹⁾.

Точно такъ же смѣшеніе двухъ коллоидовъ одинаковаго знака ни-
когда не вызываетъ ихъ осажденія, тогда какъ, наоборотъ, при
смѣшеніи двухъ коллоидовъ съ противоположными знаками, наобо-
ротъ, очень часто происходитъ частичное осажденіе или полное, если
смѣшеніе произведено въ опредѣленной пропорціи.

Доказательствомъ другого рода служить дѣйствіе радіевыхъ лучей:
α — лучи радія, заряженные положительнымъ электричествомъ,
вызываютъ (спустя довольно продолжительное время) свертываніе
нѣкоторыхъ отрицательныхъ коллоидовъ и не оказываютъ никакого
дѣйствія на положительные коллоиды, тогда какъ β — лучи, заряжен-
ные отрицательнымъ электричествомъ, дѣйствуютъ только на по-
ложительные коллоиды.

187. — Нѣкоторыя другія обстоятельства свертыванія изслѣдова-
тели старались объяснить дѣйствіемъ на другой факторъ равновѣсія —
обыкновенное поверхностное натяженіе. Напримѣръ, нѣкоторые осо-
бенно устойчивые коллоиды, которые всѣ входятъ въ органическіе
коллоиды непосредственнаго изготовленія (различнаго рода камели,
бѣлковидныя вещества и клеи) не даютъ осадка отъ прибавленія не-
большаго количества электролита; чтобы вызвать свертываніе, не-
обходимо прибавить большое количество электролита, напримѣръ,
20 или 30%, или еще болѣе. Эти большія количества солей замѣт-
нымъ образомъ увеличиваютъ поверхностное натяженіе, и свертыва-
ніе — по крайней мѣрѣ, отчасти — обуславливается, несомнѣнно, этимъ
измѣненіемъ.

¹⁾ Іоны вызываютъ свертываніе съ тѣмъ болѣею легкостью, чѣмъ выше
ихъ валентности; напримѣръ, въ одномъ рядѣ опытовъ одинъ и тотъ же рас-
творъ коллоидальнаго сырнаго мышьяка давалъ осадокъ отъ прибавленія
на одинъ литръ около 1—5 граммовъ хлористаго натрія или калия, однова-
лентныхъ металловъ, $\frac{1}{10}$ грамма хлористаго кальція или магнія, двувалент-
ныхъ металловъ, и $\frac{17}{1000}$ грамма хлористаго алюминія, трехвалентнаго металла.

188. — Изъ предъидущаго мы видимъ, какой сложностью отли-
чается составъ ступковъ, выделяющихся при свертываніи коллоида
отъ прибавленія электролита: составъ ихъ (основное вещество, не-
подвижно связанное іоны, адсорбированнаго вещества) мѣняется въ
зависимости отъ концентрации и условий осажденія; промыванія мо-
гутъ унести часть веществъ, соединенныхъ съ основнымъ веществомъ,
но никогда не уносятъ всего. Далѣе, если привести въ соприкосно-
веніе со ступкомъ растворы одного и того же вещества, но раз-
личной концентрации, то обнаруживается адсорбція раствореннаго
вещества, и измѣненія адсорбированнаго количества въ зависимости
отъ концентрации аналогичны указаннымъ выше: количество прили-
шаго вещества возрастаетъ вмѣстѣ съ концентраціей, сперва очень
быстро, а затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе.

189. — Сравненіе электрическихъ свойствъ коллоидальныхъ
растворовъ, жидкостей съ подвѣшенными частицами (суспензіей)
и обыкновенныхъ растворовъ. — Мы сейчасъ видѣли важную роль
электрическаго заряда коллоидальныхъ зернышекъ, обнаруживаемую
переносомъ электричества. Подвѣшенная частица нѣкоторыхъ жид-
костей, подобно зернышкамъ коллоидовъ, приходитъ въ переносное
движеніе въ электрическомъ полѣ, и особенности этого перенесенія
объясняются аналогичнымъ образомъ; слѣдуетъ замѣтить, что пере-
несеніе подвѣшенныхъ частицъ совершается лишь въ жидкостяхъ,
дающихъ коллоидальные растворы, и представляющихъ собой иони-
зирующія жидкости. Этотъ переносъ измѣняется отъ прибавленія къ
жидкости электролита, и это измѣненіе можетъ дойти до перемены
направленія переноса (и, слѣдовательно, знака заряда). Подобная
перемена направленія начинается также въ нѣкоторыхъ коллоидахъ,
когда количество прибавленнаго электролита становится достаточно
большимъ, но въ то же время коллоидъ начинаетъ свертываться,
тогда какъ жидкости съ болѣе крупными подвѣшенными частицами
могутъ не поддаваться свертыванію.

Съ другой стороны, было обнаружено болѣе или менѣе быстрое
осажденіе тонкихъ частицъ, подвѣшенныхъ въ водѣ (глина), отъ
прибавленія электролита, и, какъ въ случаѣ коллоидовъ, при этомъ
увлекается одинъ изъ іоновъ.

Такимъ образомъ въ нѣкоторыхъ жидкостяхъ съ подвѣшенными
частицами мы находимъ электрическія свойства, аналогичныя свой-
ствамъ коллоидовъ.

Всѣ обстоятельства явленія подтверждаютъ это объясненіе; на-примѣръ, когда съ помощью соли вызываютъ осажденіе коллоида, то въ случаѣ отрицательнаго коллоида активную роль играютъ положительныя іоны соли, избытокъ которыхъ мы и находимъ въ осадкѣ; наоборотъ, въ положительныхъ коллоидахъ такую роль играютъ отрицательныя іоны ¹⁾.

Точно такъ же смѣшеніе двухъ коллоидовъ одинаковаго знака никогда не вызываетъ ихъ осажденія, тогда какъ, наоборотъ, при смѣшеніи двухъ коллоидовъ съ противоположными знаками, наоборотъ, очень часто происходитъ частичное осажденіе или полное, если смѣшеніе произведено въ определенной пропорціи.

Доказательствомъ другого рода служить дѣйствіе радіевыхъ лучей: α — лучи радія, заряженные положительнымъ электричествомъ, вызываютъ (спустя довольно продолжительное время) свертываніе нѣкоторыхъ отрицательныхъ коллоидовъ и не оказываютъ никакого дѣйствія на положительныя коллоиды, тогда какъ β — лучи, заряженные отрицательнымъ электричествомъ, дѣйствуютъ только на положительныя коллоиды.

187. — Нѣкоторая другія обстоятельства свертыванія изслѣдова-тели старались объяснить дѣйствіемъ на другой факторъ равновѣсія — обыкновенное поверхностное натяженіе. Напримѣръ, нѣкоторые особенно устойчивыя коллоиды, которые всѣ входятъ въ органическіе коллоиды непосредственнаго изготовленія (различнаго рода камеди, бѣлковидныя вещества и клеи) не даютъ осадка отъ прибавленія небольшого количества электролита; чтобы вызвать свертываніе, необходимо прибавить большое количество электролита, на-примѣръ, 20 или 30%, или еще болѣе. Эти большія количества солей замѣтнымъ образомъ увеличиваютъ поверхностное натяженіе, и свертываніе — по крайней мѣрѣ, отчасти — обуславливается, несомнѣнно, этимъ измѣненіемъ.

¹⁾ Іоны вызываютъ свертываніе съ тѣмъ болѣею легкостью, чѣмъ выше ихъ валентность; на-примѣръ, въ одномъ рядѣ опытовъ одинъ и тотъ же растворъ коллоидальнаго свиного мышьяка давалъ осадокъ отъ прибавленія на одинъ литръ около $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ граммовъ хлористаго натрія или калия, одновалентныхъ металловъ, $\frac{1}{10}$ грамма хлористаго кальція или магнія, двувалентныхъ металловъ, и $\frac{1}{100}$ грамма хлористаго алюминія, трехвалентнаго металла.

188. — Изъ предыдущаго мы видимъ, какой сложностью отличается составъ стустковъ, выпадающихъ при свертываніи коллоида отъ прибавленія электролита: составъ ихъ (основное вещество, неподвижно связанныя іоны, адсорбированныя вещества) мѣняется въ зависимости отъ концентраціи и условий осажденія; промыванія могутъ унести часть веществъ, соединенныхъ съ основнымъ веществомъ, но никогда не уносятъ всего. Датье, если привести въ соприкосновеніе со стусткомъ растворы одного и того же вещества, но различной концентраціи, то обнаруживается адсорбція раствореннаго вещества, и измѣненія адсорбированнаго количества въ зависимости отъ концентраціи аналогичны указаннымъ выше: количество прилипающаго вещества возрастаетъ вмѣстѣ съ концентраціей, сперва очень быстро, а затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе.

189. — Сравненіе электрическихъ свойствъ коллоидальныхъ растворовъ, жидкостей съ подвѣшенными частицами (суспензіей) и обыкновенныхъ растворовъ. — Мы сейчасъ видѣли важную роль электрическаго заряда коллоидальныхъ зернышекъ, обнаруживаемую переносомъ электричества. Подвѣшенныя частицы нѣкоторыхъ жидкостей, подобно зернышкамъ коллоидовъ, приходятъ въ переносное движеніе въ электрическомъ полѣ, и особенности этого перенесенія объясняются аналогичнымъ образомъ; слѣдуетъ замѣтить, что перенесеніе подвѣшенныхъ частицъ совершается лишь въ жидкостяхъ, дающихъ коллоидальные растворы, и представляющихъ собой ионизирующія жидкости. Этотъ переносъ измѣняется отъ прибавленія къ жидкости электролита, и это измѣненіе можетъ дойти до перемѣны направленія переноса (и, слѣдовательно, знака заряда). Подобная перемѣна направленія начинается также въ нѣкоторыхъ коллоидахъ, когда количество прибавленнаго электролита становится достаточно большимъ, но въ то же время коллоидъ начинаетъ свертываться, тогда какъ жидкости съ болѣе крупными подвѣшенными частицами могутъ не поддаваться свертыванію.

Съ другой стороны, было обнаружено болѣе или менѣе быстрое осажденіе тонкихъ частицъ, подвѣшенныхъ въ водѣ (глина), отъ прибавленія электролита, и, какъ въ случаѣ коллоидовъ, при этомъ увлекается одинъ изъ іоновъ.

Такимъ образомъ въ нѣкоторыхъ жидкостяхъ съ подвѣшенными частицами мы находимъ электрическія свойства, аналогичныя свойствамъ коллоидовъ.

Но нельзя сказать того же о растворах: молекулы обыкновенных растворов не имѣютъ электрическаго заряда. Если растворъ представляеть собой электролитъ, то іоны, несущіе положительныя или отрицательныя заряды, приходятъ въ движеніе въ электрическомъ полѣ (этимъ обуславливается явленіе электролиза); скорость перенесенія ихъ мала, но больше скорости коллоидальныхъ зернышекъ, которыя, кромѣ того, имѣютъ болѣе сложную конституцію, чѣмъ іоны. Поэтому трудно, повидимому, непосредственно сближать электрическія свойства настоящихъ растворовъ, съ одной стороны, и коллоидальныхъ, съ другой.

190. — **Измѣненіе коллоидальныхъ растворовъ** ¹⁾. — Въ измѣненіи коллоидальныхъ растворовъ нужно, можетъ быть, искать основную черту ихъ, отличающую коллоидальные растворы, въ которыхъ это свойство выражено наиболѣе сильно, отъ обыкновенныхъ растворовъ. Выше мы говорили объ устойчивости коллоидальныхъ растворовъ; дѣйствительно, въ то время, какъ зерна образующагося кристаллическаго осадка растутъ очень быстро, коллоидальныя частицы могутъ довольно долгое время оставаться безъ видимаго измѣненія; въ дѣйствительности онѣ развиваются медленно, но непрерывно: въ коллоидальномъ растворѣ даннаго состава различныя свойства, какъ цвѣтъ, степень мутности, вязкость, электропроводность, размеры частицъ, составъ частицъ и, слѣдовательно, жидкости, мѣняется съ теченіемъ времени. Далѣе, если коллоидальный растворъ даннаго состава приготовить нѣсколькими различными способами, напримѣръ, если придти къ окончательному составу либо путемъ разбавленія, либо путемъ концентрированія, то свойства раствора вообще будутъ различны. Лишь нѣкоторыя свойства коллоидовъ, которыя совершенно отличны отъ свойствъ обыкновенныхъ растворовъ, для даннаго состава получаютъ опредѣленный характеръ (иногда, если между растворенными веществами происходитъ медленная реакція, спустя очень долгое время); эти свойства потомъ имѣютъ устойчивый характеръ и не зависятъ отъ способа, посредствомъ котораго былъ полученъ выбранный составъ. Далѣе, въ обыкновенныхъ растворахъ можно, измѣняя концентрацію одного изъ растворенныхъ веществъ, произвести обратныя превращенія, т. е. слѣдовать такъ, чтобы

¹⁾ См. J. Duclaux, *Thèse*, глава IV, стр. 37.

всѣ свойства раствора при данной концентрации этого вещества проходили черезъ одно и то же состояніе, независимо отъ того, достигнута ли эта концентрація путемъ возрастанія или же убыванія; съ коллоидами же этого, вообще, не бываетъ.

Такимъ образомъ коллоидальное состояніе, благодаря своему эволюционному характеру, рѣзко отличается отъ другихъ состояній вещества, и съ этой точки зрѣнія является особенно интереснымъ для биологовъ; къ тому же большинство жидкостей въ живыхъ организмахъ представляеть собой коллоидальные растворы.

Книгоиздательство „Матезис“
Одесса, Новосельская, 66.

АЛЕКСАНДР СМИТЬ
ПРОФЕССОРЪ УНИВЕРСИТЕТА ВЪ ЧИКАГО.

ВВЕДЕНИЕ ВЪ НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Переводъ съ англійскаго изданія 1900 г.

въ редакціи

профессора ИМПЕРАТОРСКАГО Новороссійскаго Университета
П. Г. МЕЛИКОВА

Свыше 800 стр. 8°. Съ рисунками. Цѣна 3 руб. 50 коп.



Содержаніе: Введеніе. — Кислородъ. — Количественныя измѣренія въ глазахъ. — Водородъ. — Вода. — Кинетическая молекулярная гипотеза. — Растворъ. — Хлоръ и хлористый водородъ. — Молекулярные и атомные вѣса. — Атомистическая гипотеза. — Группа галогеновъ. — Химическое равновѣсіе. — Окислы и кислотная кислота галогеновъ. — Диссоціація въ растворахъ. — Озонъ и перекись водорода. — Электролитъ. — Химическія свойства іонныхъ. — Сѣра и сѣристый водородъ. — Окислы и кислотъ кислоты сѣры. — Селенъ и теллуръ. — Периодическая система. — Азотъ и его соединенія съ водородомъ. — Атмосфера. — Группа гелия. — Окислы и кислотная кислота азота. — Фосфоръ. — Углеродъ и окислы углерода. — Нѣкоторымъ углеродистымъ соединеніямъ. — Памя. — Кремній и боръ. — Элементы, образующіе основанія. — Щелочные металлы: калий и аммоній. — Натрій и літій. Ионное равновѣсіе съ точки зрѣнія количественной. — Щелочно-земельные металлы. — Мѣдь, серебро, золото. — Бериллій, магній, цинкъ, кадмій, ртуть. — Открытіе катионовъ въ качественномъ анализѣ. — Электролизуемая химія. — Атомный и земельные металлы. — Германий, олово, свинецъ. — Мышьякъ, сурьма, висмутъ. — Группа хрома. — Радій. — Марганецъ. — Желѣзо, кобальтъ, никкель. — Платиновые металлы. — Указатель. Таблица элементовъ. Упраженія въ концѣ каждой главы.

Изд. отзывомъ: Въ англійской и нѣмецкой научной литературѣ появленіе книги Смита было дѣйствительно чрезвычайно своевременно. Такое первоклассное ученое, какъ Либихъ, Отвальдъ и др., признали, что «Введеніе въ неорганическую химию» Смита обогатитъ учебную литературу и въ ряду многочисленныхъ руководствъ по химіи должно занять особое, значительное мѣсто.

Во всякомъ случаѣ книга Смита даетъ много новаго, касается отчасти распространеніи матеріала, а главное, трактовки его. Физико-химическая точка зрѣнія на процессы ирреверсивной нестатей выдвигается на первый планъ. Однако, она не вытѣсняетъ факты, эмпири, эксперименты; и въ то же время это «Введеніе» включаетъ въ опредѣленіи характера химическихъ явленій, и равнозначитъ имъ закономъ, въ то же время давая возможность тому критическій духъ, который начинаетъ проявлять въ науку въ настоящее время, пренебреженія физическимъ видъ.

Фактически матеріалъ, особенно представленный въ «Введеніи», сопряженъ съ теоретическими размышленіями, чрезвычайно цѣнными. Главы о молекулярныхъ и атомныхъ вѣсахъ, химическомъ равновѣсіи, диссоціи, электролитъ читается съ несомнѣваемой интересомъ, а теорія іонныхъ растворовъ съ исключительной тщательностью. Говоря о количественномъ анализѣ, Смита отнимается отъ общепринятаго знава равенства, которая соединяются съ частью выраженія, и заставить его стрѣлкой, которая указываетъ только наравленіе реакціи. Это обстоятельство очень очень характерно для опредѣленія того духа, въ какомъ написано «Введеніе». Несмотря на каждую главъъ, значащихъ упражненій, которые даютъ возможность усвоить изложенное.

Само собою разумеется, что неслѣдуетъ книги Смита въ русскомъ переводѣ, безосторожно «сглаживать», можно только привѣтствовать. Трудъ Смита будетъ одинаково полезенъ и учителямъ и учащимся. И. Б. (Ревизъ, 10 января 1901 г.)

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

Д-ръ Я. ШТОКЪ и Д-ръ ШТЕЛПЕРЪ

ПРОФЕССОРЪ ХИМИЧЕСКАГО ИНСТИТУТА БЕРЛИНСКАГО УНИВЕРСИТЕТА. ПРИВАТЪ-ДОЦЕНТЪ ХИМИЧЕСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

по количественному

НЕОРГАНИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ.

Переводъ съ нѣмецкаго

лаборанта Новороссійскаго Университета А. И. Кошнина

подъ редакціей проф. П. Г. МЕЛИКОВА.

VIII+172 стр. in 8°. Съ 37 рисунками въ текстъ. Цѣна 1 р. 20 к.

СОДЕРЖАНІЕ:

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ЧАСТЬ. Матеріалъ, приборовъ. — Подготовка вещества для анализа. Взвѣшивание и отфильтрованіе. — Раствореніе, переливаніе. Выпариваніе. — Осажденіе. — Фильтрованіе и промываніе осадковъ. — Обзоръ важнѣйшей литературы по неорг. колич. анализу.

СПЕЦІАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. I. Подготовительныя работы. II. Объемный анализъ: Общая часть. — Нейтрализационные методы (алкалометрия и ацидиметрія). Окислительные и восстановительные методы. Перманганатные методы (марганометрія). Йодометрія. — Методы осажденія. III. Жидковій анализъ. — IV. Анализъ при помощи электрическаго тока. — V. Газовый и объемногазовый анализъ. — VI. Важнѣйшія методы количественнаго опредѣленія наиболее часто встрѣчающихся металловъ и кислотъ.

ПРИЛОЖЕНІЕ: Замѣчанія о подвергаемыхъ анализу веществахъ и при. Инвентаръ приборовъ и реактивовъ для общаго употребленія. Таблица атомныхъ вѣсовъ.

Изъ отзывовъ: „Книга заключаетъ въ себѣ рядъ удачно подобранныхъ и превосходно описанныхъ работъ по объемному вѣсовому анализу, снабжена прекрасными иллюстраціями и, что составляетъ цѣнную ее особенность, упражненіями по электролитическому и газовому анализу“.

В. Кр-ий (*Ръчь*, № 236, 1911 г.).

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

Д-ръ Л. МАМЛОКЪ.

СТЕРЕОХИМИЯ

(Ученіе о пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулахъ).

переводъ съ нѣмецкаго

подъ редакціей проф. П. Г. МЕЛИКОВА.

VIII+164 стр. 8°. Съ 58 рис. 1911. Ц. 1 р. 20 к.

СОДЕРЖАНІЕ:

Введеніе. — Стереохимія углерода. — Оптический изомерія. — Геометрическая изомерія. — Стереохимія ковалентныхъ углеродныхъ соединеній. — Стереохимія азота. — Асимметрический азотъ, селена и олова. — Стереохимія неорганическихъ соединеній.

Изъ отзывовъ: „Стереохимія“ Л. Мамлова написана очень общедоступно, насколько это возможно для подобнаго рода сочиненій. Во всякомъ случаѣ, авторъ имѣетъ въ виду не только специалистовъ, но и болѣе широкій кругъ лицъ, интересующихся точно естественными (физическими, математическими). Но, конечно, предполагается знакомство съ основными органической и неорганической химіи. — П. *Протова и Люби*, № 49, 1911 г.).

Серъ В. РАМЗЭЙ

ПРОФЕССОРЪ ЛОНДОНСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Введеніе въ изученіе физической химіи

переводъ съ англійскаго

подъ редакціей проф. П. Г. МЕЛИКОВА.

VIII+76 стр. 16°. 1910. Цѣна 40 к.

КЪ РУССКОМУ ИЗДАНІЮ. Въ предлагаемой книгѣ Рамзэя въ общедоступной формѣ изложены основы физической химіи въ ихъ историческомъ развитіи и современномъ состояніи. Высокой авторитетъ знаменитаго англійскаго химика служатъ речувательствомъ за научность изложенія. Мы уверены въ томъ, что лица, интересующіяся успѣхами естествознанія, извлекутъ при чтеніи этой небольшой, но весьма содержательной книги много полезныхъ и солидныхъ свѣдѣній“. Проф. П. Меликовъ.

Изъ отзывовъ: Въ началѣ книжки (стр. 2 и 3) авторъ, знаменитый англійскій физико-химикъ, съ удивительнымъ очертанъ область физической химіи: „Решоу, гдѣ законы или общенія, относящіяся къ свойствамъ матеріи, зависятъ не только отъ массы или скоростей разсматриваемыхъ тѣлъ, но и отъ ихъ состава, отъ ихъ химической природы, во исхлѣ этихъ случаяхъ изслѣдованіе относится къ области физической химіи. Это познаніе сдѣлалось всеобщимъ достояніемъ только въ среднѣ XIX столѣтія; конечно, уже и до этого времени были открыты многіе факты и установлены многіе законы, но отдѣленіе физической химіи отъ физики, съ одной стороны, и химіи, съ другой, совершилось только тогда, когда была выдѣлена зависимость извѣстныхъ физическихъ явленій отъ химическаго состава разсматриваемыхъ тѣлъ“. Далѣе авторъ идетъ въ историческомъ порядкѣ, слѣдующій обзоръ методовъ изслѣдованія физической химіи и ихъ результатовъ. Главнй интересъ обзора, конечно, въ томъ, что онъ сдѣланъ крупнымъ самостоятельнымъ изслѣдователемъ въ этой области... Переводъ къ намъ производилъ хорошее впечатлѣніе. Н. Дрентельскій (*Педагогическій Сборникъ*, октябрь, 1910 г.).



Книгоиздательство научных и популярно-научных сочинений из области физико-математических наук.
Одесса, Новобогословская, 66.

ЧИСТАЯ И ПРИКЛАДНАЯ МАТЕМАТИКА

АДЛЕРЪ, А. ТЕОРИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПОСТРОЕНИЙ. Перев. съ немецкаго подъ ред. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. XXV+325 стр. 8°. Съ 177 рис. 1910. Ц. 2 р. 25 к.

Эта книга... является книгой единственной на русском языке в данной отрасли геометрии. *(Свердловский вѣст.)*

АППЕЛЬ, П. проф. и **ДОТЕВИЛЛЕ, С.** проф. КУРСЪ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ. Введение въ изучение физики и прикладной механики. Пер. съ фр. *И. Левинтова* подъ ред. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. Вып. I (механика точки и геометрия массы). XV+385 стр. 8°. Съ 136 черт. 1912. Ц. 2 р. 50 к.

Вып. II (механика системы) печатается и выйдет въ свѣтъ весною 1912 г.

Книга по содержанию въ ней материалу соответствуетъ университетскому курсу теоретической механики и представляетъ собой сокращенную переработку обширнаго трехтомнаго трактата *П. Аппеля* по теоретической механикѣ.

АРХИМЕДЪ, ГЮЙГЕНСЪ, ЛЕЖАНДРЪ, ЛАМБЕРТЪ. О КЕЛЬДРАТУРЪ КРУГА. Съ приложениемъ исторіи вопроса, составл. проф. *Ф. Рузго*. (*Библио. класс.*). Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *С. Бернштейна*. VIII+155 стр. 8°. Съ 21 черт. 1911. Ц. 1 р. 20 к.

БОЛЪЦАНО, В. ПАРАДОКСЫ БЕЗКОНЕЧНАГО. (*Библио. класс.*). Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *И. В. Селиванскаго*. VIII+120 стр. 8°. Съ 12 черт. 1911. Ц. 80 к.

БОРЕЛЬ, Э. проф. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ МАТЕМАТИКА. Въ обработкѣ проф. *В. Штернеля*. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ дополненіями прив.-доц. *В. Ф. Катана*.

Ч. I. Арифметика и Алгебра. LXIV+434 стр. 8°. 1911. Ц. 3 р.
Ч. II. Геометрія. VIII+332 стр. 8°. Съ 403 черт. 1912. Ц. 2 р.

WEBER H., проф. и **WELLSTEIN J.**, проф. ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКИ. Руководство для преподающихъ и изучающихъ элементарную математику. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *В. Катана*.

Томъ I. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ АЛГЕБРА И АНАЛИЗЪ, * обраб. проф. *Велеромъ*. XXV+666 стр. 8°. Съ 38 черт. 2-е изд. 1911 г. Ц. 4 р.
Въ все время выдате передъ собой мастера своего дѣла, который съ необычайною подробностію.

* Названія, означенныя звездочкой, признаны Учен. Ком. Мин. Нар. Просв. подлежащими вынесению изъ списка книгъ, заслуживающихъ вниманія при покупкѣхъ учен. библиотекъ средн. учебн. заведеній.

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

Томъ II. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ГЕОМЕТРИЯ. составленная *Велеромъ, Вельштейномъ и Якобсталемъ*.

Книга I. ОСНОВАНІЯ ГЕОМЕТРИИ. * Состав. *И. Вельштейнъ*. XII+362 стр. больш. 8°. Съ 142 черт. и 5 рис. 1903. Ц. 3 р.

Особый интересъ представляетъ въ книгѣ *И. Вельштейна* своеобразное изложеніе не-евклидовой геометріи, а также изложенія проективной геометріи. *Жур. Мин. Н. Пр.*

Книга II и III. ТРИГОНОМЕТРИЯ, АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕОМЕТРИЯ И СТЕРЕОМЕТРИЯ. Составили *Г. Велера* и *В. Якобсталь*. VII+221 стр. больш. 8°. Съ 109 черт. 1910. Ц. 2 р. 50 к.

ГЕЙБЕРГЪ, I. проф. НОВОЕ СОЧИНЕНІЕ АРХИМЕДА*. Посланіе Архимеда къ Эратоссену о нѣкоторыхъ вопросахъ механики. (*Библио. класс.*). Перев. съ нѣм. подъ ред. и съ предисл. прив.-доц. *И. Ю. Тимченко*. XV+27 стр. 8°. Съ 13 рис. 1909. Ц. 40 к.

Математикамъ... будетъ весьма интересно познакомиться съ новой драгоцѣнной научной находкой... *(Образованіе)*

ДЕВЯКИНЪ, Р. проф. НЕПРЕРЫВНОСТЬ И ИРРАЦИОНАЛЬНЫЯ ЧИСЛА*. (*Библио. класс.*). Пер. съ нѣм. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*, съ присоед. его статьи: „Доказательство существованія трансцендентныхъ чиселъ“. 2-е изд. 40 стр. 8°. 1909. Ц. 40 к.

Небольшой по объему, но, такъ сказать, законодательный по содержанию трудъ... *(Русская Школа)*

ДЗЮВЕКЪ, О. проф. КУРСЪ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ примѣч. проф. СПБ. высш. женск. курсовъ *Веры Штернъ*.

Часть I. Аналитическая геометрія на плоскости. VIII+390 стр. 8°. Съ 87 черт. 1912. Ц. 2 р. 50 к.

Часть II. Аналитическая геометрія въ пространствѣ. Печатается.

КАГАНЪ, В. прив.-доц. ЗАДАЧА ОСНОВАНІЯ ГЕОМЕТРИИ ВЪ СОВРЕМЕННОЙ ПОСТАНОВКѢ. Рѣчь, произнесенная при защитѣ диссертации на степень магистра чистой математики. 35 стр. 8°. 11 черт. 1908. Ц. 35 к.

КАГАНЪ, В. прив.-доц. ЧТО ТАКОЕ АЛГЕБРА? 72 стр. 16°. 1910. Ц. 40 к.
Книжка заслуживаетъ большаго вниманія и, несомненно, вызоветъ въ себѣ интересъ. *(Русская Школа)*

КЛЕЙНЪ, Ф. проф. ВОПРОСЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ И ВЫСШЕЙ МАТЕМАТИКИ. Лекціи, читанныя для учителей. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ дополн. прив.-доц. *В. Ф. Катана*. VIII+480 стр. 8°. 1912. Ц. 3 р.

КОВАЛЕВСКІЙ, Г. проф. ВВЕДЕНІЕ ВЪ ИСЧИСЛЕНІЕ БЕЗКОНЕЧНО-МЛНЬКЪ*. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. VIII+140 стр. 8°. Съ 18 черт. 1909. Ц. 1 р.

Книга проф. *Ковалевскаго*, несомненно, прекрасное введеніе въ высшій курсъ *Гисла*.

КОВАЛЕВСКІЙ, Г. проф. ОСНОВЫ ДИФФЕРЕНЦІАЛЬНАГО И ИНТЕГРАЛЬНАГО ИСЧИСЛЕНІЯ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. VIII+496 стр. 8°. 1911. Ц. 3 р. 50 к.

Курсъ профессора боннскаго университета, несомненно, является однимъ изъ лучшихъ по ясности и чрезвычайной строгости обоснованія одного изъ существеннѣйшихъ методовъ современнаго анализа. *(Свердловскій вѣст.)*

КУТЮРА, Д. АЛГЕБРА ЛОГИКИ. Пер. съ фр. съ прибавленіями проф. *И. Селиванскаго*. IV+107+XIII стр. 8°. 1909. Ц. 90 к.

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

КЭДЖОРИ, Ф. проф. ИСТОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКИ (съ указанием на методы преподавания) * Пер. съ англ. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *И. Ю. Гличенко*. VIII+368 стр. 8°. Съ рис. 1910. Ц. 2 р. 50 к.

Бюжета ч. тается съ боольшинъ интересомъ и весьма полагана. Мы настоятельно рекомендуемъ историю этого великаго Кладисора.

МАРКОВЪ, А. анал. ИСЧИСЛЕНИЕ КОНЕЧНЫХЪ РАЗНОСТЕЙ. Въ 2 частяхъ Издание 2-е, исправленное и дополненное. VIII+274 стр. 8°. 1911. Ц. 2 р. 25 к.

НЕТТО, Е. проф. НАЧАЛА ТЕОРИИ ОПРЕДЕЛИТЕЛЕЙ. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновского*. VIII+155 стр. 8°. 1912. Ц. 1 р. 20 к.

ПУАНКАРЕ, Г. проф. НАУКА И МЕТОДЪ. Пер. съ франц. *П. Брусневского* подъ ред. прив.-доц. *В. Казана*. VIII+384 стр. 16°. 1910. Ц. 1 р. 50 к.

... книгу Пуанкаре можно рекомендовать особенно внимательно преподавателямъ математики и естествознания.

РОУ, С. ГЕОМЕТРИЧЕСКІЯ УПРАЖНЕНИЯ СЪ КУСКОМЪ БУМАГИ * Пер. съ англ. XVI+173 стр. 16°. Съ 87 рис. 1910. Ц. 30 к.

Производитъ впечатлѣніе гармоничнаго изящнаго и читается съ боольшимъ интересомъ.

РУССКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ БИБЛИОГРАФИЯ. Вып. I. Списокъ сочинений по чистой и прикл. математикѣ, напечатанныхъ въ Россіи въ 1908 г. Подъ ред. проф. *Д. М. Сивцова*. 76 стр. 8°. 1911. Ц. 60 к.

ЦИММЕРМАНЪ, В. проф. ОБЪЕМЪ ШАРА, ШАРОВОГО СЕГМЕНТА И ШАРОВОГО СЛОЯ. 34 стр. 16°. Съ 6 черт. 1908. Ц. 25 к.

Распространеніе побуждено подл элементарнаго геометріи средъ учащихся весьма желательна.

ШУБЕРТЬ, Г. проф. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ РАЗВЛЕЧЕНІЯ И ИГРЫ. Пер. съ нѣм. *А. Левинсона*, подъ ред. и доб. „В. О. Г. и Зп. Мат.“ XIV+358 стр. 16°. Со мног. табл. 1911. Ц. 1 р. 40 к.

Ф И З И К А

АБРАГАМЪ, Г. проф. СБОРНИКЪ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ОПЫТОВЪ ПО ФИЗИКЪ * Пер. съ франц. подъ ред. *Б. П. Вейнберга*. Часть I: XVI+272 стр. 8°. Выше 300 рис. 2-е изд. 1902. Ц. 1 р. 50 к.

Систематически составленный сводъ наиболѣе удачныхъ опытовъ и поучительныхъ опытовъ. Выпущена и выдана въ образованіи.

Часть II: 434+LXXV стр. 8°. Выше 400 рис. 2-е изд. 1910 г. Ц. 2 р. 75 к.

Мы надѣемся, что разбавленный трудъ станетъ настольной книгой каждой физической лабораторіи въ Россіи.

АУЗРБАХЪ, Ф. проф. ЦАРИЦА МИРА И ЕЯ ТѢНЬ * Общедоступное изложение основаній ученія объ энергіи и энтропії. Пер. съ нѣм. VIII+50 стр. 8°. 2-е изданіе 1911. Ц. 40 к.

Слѣдуетъ признать брошюру Аузрбаха чрезвычайно интересною.

БРАУНЪ, Ф. проф. МОИ РАБОТЫ ПО БЕЗПРОВОЛОЧНОЙ ТЕЛЕГРАФИИ И ВО ЭЛЕКТРООПТИКЪ. Рѣчь, произн. по случаю полученія Нобелевской премии. Съ допави автора Пер. съ рукописи *Л. Маннелли* и *Н. Панилелли*, со вступительной статьей переводчицы XIV+92 стр. 16°. Съ 25 рис. и портр. авт. 1911. Ц. 70 к.

БРУНИ, К. проф. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ * Пер. съ итал. подъ ред. „Восток. Он. Физ. и Эл. Мат.“ 37 стр. 16°. 1909. Ц. 25 к.

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

ВЕТГЭМЪ, В. проф. СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ФИЗИКИ * Пер. съ англ. подъ ред. проф. *Б. П. Вейнберга* и прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. Съ Прилож. рѣчи *А. Бальборга*. ИТНСКОЛЬКО МЫСЛЕЙ О НОВОЙ ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА. VIII+277 стр. 8°. Съ 5 порт. и 39 рис. 2-е изд. 1912. Ц. 2 р.

... читать читателямъ исключительно захватывающую историю грандиозныхъ авоансовъ человѣческаго гениа.

ВЕЙНБЕРГЪ, Б. П. проф. СНѢГЪ, ИНЕЙ, ГРАДЪ, ЛЕДЪ И ЛЕДНИКИ * IV+127 стр. 8°. Съ 137 рис. и 2 фототип. табл. 1909. Ц. 1 р.

„Mathesis“ можетъ гордиться этимъ изданіемъ. *Ж. М. И. Пр.*

ВИНЕРЪ, О. проф. О ЦВѢТНОЙ ФОТОГРАФИИ И РОДСТВЕННЫХЪ ЕЙ ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫХЪ ВОПРОСАХЪ * Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *Н. П. Кастерина*. VI+69 стр. 8°. Съ 3 цвѣт. табл. 1911. Ц. 60 к.

ГЕРНЕТЪ, В. А. ОБЪ ЕДИНСТВѢ ВЕЩЕСТВА. 46 стр. 16°. Ц. 25 к.

ЗЕМАНЪ, П. проф. ПРОИСХОЖДЕНІЕ ЦВѢТОВЪ СПЕКТРА Съ прил. статьи *В. Ритца* „Линейные спектры и строеніе атомовъ“. Пер. съ нѣм. 50 стр. 16°. Ц. 30 к.

КАЙЗЕРЪ, Г. проф. РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ * Пер. съ нѣм. подъ ред. „Вост. Он. Ф. и Эл. М.“ 45 стр. 16°. 1910. Ц. 25 к.

Одну изъ лучшихъ обзорныхъ. Она содержитъ въ сѣбѣ видѣ, исторію открытій спектральнаго анализа и дальнѣйшаго ея развитія до нашихъ дней.

КЛОССОВСКІЙ, А. проф. ОСНОВЫ МЕТЕОРОЛОГИИ * XVI+527 стр. 16°. Съ 199 рис., 2 цвѣтн. и 3 черн. табл. 1910. Ц. 4 р.

Честъ и слава „Mathesis“ за изданіе этой прекрасной книги, которая можетъ гордиться русскою наукою. *Ж. М. И. Пр.*

КЛОССОВСКІЙ, А. проф. ФИЗИЧЕСКАЯ ЖИЗНЬ НАШЕЙ ПЛАНЕТЫ НА ОСНОВАНІИ СОВРЕМЕННЫХЪ ВОЗЗРѢНІЙ * 46 стр. 8°. 2-е изданіе, испр. и дополн. 1908. Ц. 40 к.

Равно можно востроить напомене, въ которомъ въ такой степени соединялся бы высокая научная трудность съ картинностью и увлекательностью рѣчи. *Левинсонъ Сивцова.*

КОНЪ, Э. проф. и **ПУАНКАРЕ, Г.** акад. ПРОСТРАНСТВО И ВРЕМЯ СЪ ТОЧКИ ЗРѢНІЯ ФИЗИКИ. Пер. подъ ред. „Восток. Он. Физ. и Эл. Мат.“ 81 стр. 16°. Съ 11 рис. 1912. Ц. 40 к.

ЛАКУРЪ П. и АПЕЛЬ Я. ИСТОРИЧЕСКАЯ ФИЗИКА * Пер. съ нѣм. подъ ред. „Восток. Он. Физики и Эл. Мат.“. Въ 2-хъ томахъ больш. формата 892 стр. Съ 799 рисун. и 6 отд. цвѣтн. табл. 1908. Ц. 7 р. 50 к.

Нельзя не приветствовать этого интереснаго изданія. Книга читается легко, содержитъ весьма удачно подобранный матеріалъ и обильно снабжена хорошими иллюстраціями. Переводъ никакъ замѣчательнаго качества. *Ж. М. И. Пр.*

ЛЕМАНЪ, О. проф. ЖИДКІЕ КРИСТАЛЛЫ И ТЕОРИИ ЖИЗНИ. Пер. съ нѣм. *П. В. Казанскаго*. VIII+43 стр. 8°. Съ 30 рис. 1908. Ц. 40 к.

... весьма кстати является краткая сводка главнѣйшихъ факторовъ, сдѣланная проф. Леманомъ. *Левинсонъ Сивцова.*

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

- ЛИНДЕМАНЪ, Ф.** проф. СПЕКТРЪ и ФОРМА АТОМОВЪ. Рѣчь ректора Мюнхенскаго университета 23 стр. 16^е. 2-е изд. Ц. 15 к.
- ЛОДЖЪ, О.** проф. МИРОВОЙ ЭФИРЪ. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *Д. Д. Хмырова*. VII+216 стр. 16^е. Съ 19 рис. 1911. Ц. 80 к.
- ЛОРЕНЦЪ, Г.** проф. КУРСЪ ФИЗИКИ. * Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *Н. П. Кастрина*. Съ добавленіями автора къ русскому изданію.
- Т. I. VIII+356 стр. бол. 8^е. Съ 236 рис. 2-изд. 1912. Ц. 2 р. 75 к.
- Т. II. VIII+466 стр. болш. 8^е. Съ 257 рис. 1910. Ц. 3 р. 75 к.
- Съ появленіемъ этого перевода русская литература обогатилась превосходнымъ курсомъ физики.
Ж. И. П.
- МАЙКЕЛЬСОНЪ, А.** проф. СВѢТОВЫЯ ВОЛНЫ и ИХЪ ПРИМѢНЕНІЯ. Перевела съ англ. *В. О. Хвольсонъ* подъ ред. заслуж. проф. *О. Д. Хвольсона* съ дополн. статьями и примѣч. редактора. VIII+192 стр. Съ 108 рис. и 3 цвѣтн. табл. 1912. Ц. 1 р. 50 к.
- МОРЕНЪ, Ш.** ФИЗИЧЕСКАЯ СОСТОЯНІЯ ВЕЩЕСТВА. Пер. съ франц. подъ ред. проф. *В. В. Писаржевскаго*. VIII+224 стр. 8^е. Съ 21 рис. 1912. Ц. 1 р. 40 к.
- ПЕРРИ, ДЖ.** проф. ВРАЩАЮЩИЙСЯ ВОЛЧОКЪ. * Публ. лекція. Съ добавл. статьи проф. *Б. Дюпана*. „Волчокъ и его будущее въ техникахъ“. Пер. съ англ. и фр. VIII+116 стр. 8^е. Съ 73 рис. 2-е изданіе. 1912. Ц. 60 к.
- Книжка, востро показывающая, какъ люди истиннаго званія, на почвой только науки, умѣютъ распорядиться научнымъ матеріаломъ при его популяризаціи.
Григоръ Шпанъ.
- ПЛАНКЪ, М.** проф. ОТНОШЕНІЕ НОВѢЙШЕЙ ФИЗИКИ КЪ МЕХАНИСТИЧЕСКОМУ МИРОВОЗЗРѢНІЮ. Пер. съ нѣм. *Г. Левинсона*, подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.* 42 стр. 16^е. 1911. Ц. 25 к.
- РАМЗАЙ, В.** проф. БЛАГОРОДНЫЕ и РАДИОАКТИВНЫЕ ГАЗЫ. Пер. подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.* 37 стр. 16^е. Съ 16 рис. 1909. Ц. 25 к.
- РИГИ, А.** проф. СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ФИЗИЧЕСКИХЪ ЯВЛЕНІЙ. * (Поны, электроны, радиоактивность). Пер. съ 3 итальян. изданій. VIII+146 стр. 8^е. Съ 21 рис. 1910. 2-е изд. Ц. 90 к.
- Книгу Риги можно смело рекомендовать образованному человеку, какъ лучшее извѣщенное у насъ изложеніе новѣйшихъ взглядовъ на обширную область физическаго явленія.
Левинсонъ Г.
- РИГИ, А.** проф. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАТЕРІИ. * Вступительная лекція. Пер. съ итальян. подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.* 28 стр. 8^е. 2-е изд. 1911. Ц. 30 к.
- Эта прекрасная рѣчь обладаетъ всеми преимуществами многочисленныхъ популярнейш. сочиненій знаменитаго профессора Болонскаго университета.
Ж. И. П.
- СЛАВИ, А.** проф. БЕЗПРОВОЛОЧНЫЙ ТЕЛЕФОНЪ. Пер. съ нѣм. подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.* 28 стр. 8^е. Съ 23 рис. 1909. Ц. 30 к.

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

- СЛАВИ, А.** проф. РЕЗОНАНСЪ и ЗАТУХАНІЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХЪ ВОЛНЪ. Пер. съ нѣм. подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.* 41 стр. 8^е. Съ 36 рис. Ц. 40 к.
- Объ брошюрѣ принадлежать перу большаго знатока предмета и выдающаго самостоятельнаго работника въ области практическаго приложенія электрическихъ волнъ.
Левинсонъ Г.
- СОДДИ, Ф.** проф. РАДИИ и ЕГО РАЗГЛАНІА. * Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *Д. Д. Хмырова*. VII+190 стр. 8^е. Съ 31 рис. 1910. Ц. 1 р. 25 к.
- ... авторъ въ увлекательномъ изложеніи вводитъ читателя въ необходимо-важную заманчивую область...
- ТОМСОНЪ, Дж. Дж.** проф. КОРПУСКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ВЕЩЕСТВА. Пер. съ англ. *Г. Левинсона*, подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.* VIII+162 стр. 8^е. Съ 29 рис. 1910. Ц. 1 р. 20 к.
- ТОМПСОНЪ, СИЛЬВАНУСЪ,** проф. ДОБЫВАНІЕ СВѢТА * Общественная лекція для рабочихъ, прочитанная на собраніи Британской Ассоціаціи 1906. Пер. съ англ. VIII+88 стр. 16^е. Съ 28 рис. 1909. Ц. 50 к.
- Въ этой лекціи интересно составленной рѣчи собранъ богатый матеріалъ по вопросу добыванія свѣта.
Ж. И. П.
- УСПѢХИ ФИЗИКИ.** Сборникъ статей подъ ред. *В. Стил. О. Ф. и Э. М.*
- Выпускъ I. * VIII+148 стр. 8^е. Съ 41 рис. и 2 табл. изд. 2-е. 1909. Ц. 75 к.
- Извѣстно извѣстный и многоразъ прочтенъ каждымъ интересующимся съ большаго интереса.
В. Стил. О. Ф. и Э. М.
- Выпускъ II. IV+204 стр. съ 50 рис. 1911. Ц. 1 р. 20 к.

Х И М И Я.

- МАМЛОКЪ, Л.** д-ръ. СТЕРЕОХИМИЯ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *П. Г. Мелникова*. VIII+164 стр. 8^е. Съ 58 рис. 1911. Ц. 1 р. 20 к.
- РАМЗАЙ, В.** проф. ВВЕДЕНІЕ ВЪ ИЗУЧЕНІЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Пер. съ англ. подъ ред. проф. *П. Г. Мелникова*. VIII+76 стр. 16^е. 1910. Ц. 40 к.
- Главный интересъ обзора конечно въ томъ, что онъ содержитъ крупный самостоятельный вкладъ автора въ этой области.
В. Стил. О. Ф. и Э. М.
- СМИТЬ, А.** проф. ВВЕДЕНІЕ ВЪ НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ. Пер. англ. подъ ред. *П. Г. Мелникова*. XVI+840 стр. 8^е. Съ 107 рис. 1911. Ц. 3 р. 50 к.
- Таки первокласснаго ученика, какъ Либъ, Остаивать и др. признавъ, что въ ряду многочисленныхъ руководствъ по химии должно занять особую значительную мѣсто.
Рамъ.
- ШЕДЪ, К.** ХИМИЧЕСКІЕ ОПЫТЫ ДЛЯ ЮНОШЕСТВА. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *Е. С. Ельманниова*. IV+192 стр. 8^е. Съ 79 рис. 1907. Ц. 1 р. 20 к.
- ШТОКЪ, А.** проф. и **ШТЕЛЛЕРЪ,** прив.-доц. ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ. Пер. съ нѣм. лабор. Новор. Унив. *Д. Г. Аонисия* подъ ред. проф. *П. Г. Мелникова*. Пер. съ нѣм. VIII+172 стр. 8^е. Съ 37 рис. 1911. Ц. 1 р. 20 к.

АСТРОНОМІЯ.

АРРЕНИУСЪ, Св. проф. ОБРАЗОВАНИЕ МИРОВОЙ * Пер. съ нѣмъ подъ ред. проф. *К. Д. Покровскаго*. VIII+200 стр. 8°. Съ 60 рис. 2-е изд. Ц. 1 р. 75 к.

Книга чрезвычайно интересна и богата содержанием.

АРРЕНИУСЪ, Св. проф. ФИЗИКА НЕБА * Пер. съ нѣмъ подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. VIII+250 стр. 8°. Съ 68 рис. Черн. и спектр. таблицы. 1905. Издание распространено.

Научность содержания, ясность и простота изложения и превосходный перевод составляютъ эту книгу.

ВОЛЪ, Р. С. проф. ВѢКА И ПРИЛИВЫ. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. 104 стр. 8°. Съ 4 рис. и 1 табл. Ц. 75 к.

...настоящее издание „Mathesis“ слѣдуетъ признать самымъ лучшимъ и самымъ почетнымъ заслуживающимъ распространения и серьезнаго вниманія, вкладъ въ русскую науку.

ВИХЕРТЪ, Э. проф. ВВЕДЕНИЕ ВЪ ГЕОДЕЗИЮ * Пер. съ нѣмъ. IV+95 стр. 16°. Съ 14 рис. 2-е изд. 1912. Ц. 35 к.

Излагаетъ основы высшей геодезии, имея въ виду пользованіе ею въ практической деятельности.

ГРАФФЪ, К. КОМЕТА ГАЛЛЕЯ * Пер. съ нѣмъ. VIII+71 стр. 16°. Съ 13 рис. и 2 ота табл. Изд. второе испр. и доп. 1910. Ц. 30 к.

Профессоръ Граффа хорошо выполняетъ свое назначеніе.

ГАЛЕЕВА КОМЕТА ВЪ 1910 ГОДУ. Очелодоступное изданіе. Сопержаніе: О вселенной—О кометахъ—О кометѣ Галлея. 32 стр. 8°. Съ 12 иллюстраціями. 1910. Ц. 12 к.

ЛОВЕЛЪ, П. проф. МАРСЪ И ЖИЗНЬ НА НЕМЪ. Пер. съ англ. подъ ред. и съ предисл. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. XXI+272 стр. 8°. Съ многими рис. и 1 шпѣтн. табл. 1912. Ц. 2 р.

НЬЮКОМЪ, С. проф. АСТРОНОМІЯ ДЛЯ ВСѢХЪ * Пер. съ англ. подъ ред. и съ предисл. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. XXI+288 стр. 8°. Съ порт. автора. 64 рис. и 1 табл. 2-е изд. 1911. Ц. 1 р. 50 к.

Вышла научн. и совершенно доступн. и изящно написанная книга, переведена и издана очень хорошо.

НЬЮКОМЪ, С. проф. ТЕОРІЯ ДВИЖЕНІЯ ЛУНЫ. (Исторія и современное состояніе этого вопроса). 26 стр. 16°. Ц. 20 к.

ФУРНЕ ДАЛЬЕ. ДВА НОВЫХЪ МИРА. 1. Инфра мѣръ. 2. Супра мѣръ. Пер. съ англ. VIII+119 стр. 8°. Съ 1 рис. и 1 табл. 1911. Ц. 80 к.

БИОЛОГІЯ

ВЕРИГО, Б. проф. ЕДИНСТВО ЖИЗНЕННЫХЪ ЯВЛЕНІЙ. (*Основы общей биологій. I.*) VIII+276 стр. Съ 81 рис. 1912. Ц. 2 р.

ЛЕБЪ, Ж. проф. ДИНАМИКА ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА. Пер. съ нѣмъ. подъ ред. проф. *В. В. Зильбермана*. VIII+352 стр. 8°. Съ 64 рис. 1910. Ц. 2 р. 50 к.

Классическая книга Леба, отъ чтенія которой трудно оторваться, устанавливаетъ явкія доступнѣе въ познаніи движаніе живого вещества.

УШИНСКИЙ, Н. проф. ЛЕКЦІИ ПО БАКТЕРІОЛОГІИ VIII+135 стр. 8°. Съ 34 черн. и шпѣтн. рис. на отдѣльн. табл. 1908. Ц. 1 р. 50 к.

V A R I A.

ГАМПСОНЪ-ШЕФЕРЪ ПАРАДОКСЫ ПРИРОДЫ. * Книга для юношества, объясняющая явленія, которыя находятся въ противорѣчій съ повседневымъ опытомъ. Пер. съ нѣмъ. VIII+193 стр. 8°. Съ 67 рис. Ц. 1 р. 20 к.

Материалъ позарѣкъ интересенъ.

ГАССЕРТЪ, К. проф. ИЗСЛѢДОВАНИЕ ПОЛЯРНЫХЪ СТРАНЪ. Исторія путешествій къ сѣверному и южному полюсамъ съ древнѣйшихъ временъ до настоящаго времени. Пер. съ нѣмъ. подъ ред. и съ доп. проф. *Д. П. Тарбильскаго*. XII+216 стр. 8°. Съ двумя шпѣтн. картами. Ц. 1 р. 50 к.

ГРОТЪ, П. проф. ВВЕДЕНІЕ ВЪ ХИМИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛОГРАФІЮ. Пер. съ нѣмъ. І. Левинтова подъ ред. проф. *М. Д. Сидорова*. VIII+112 стр. 8°. Съ 6 черт. 1912. Ц. 80 к.

НИМФЮРЪ, Р. ВОЗДУХОПЛАВАНІЕ. * Научная основы и техническое развитіе. Пер. съ нѣмъ. VIII+161 стр. 8°. Съ 52 рис. 1910. Ц. 90 к.

Въ книгѣ собраны весьма обширный оппательный материалъ.

СНАЙДЕРЪ, К. проф. КАРТИНА МИРА ВЪ СВѢТѢ СОВРЕМЕННАГО ЕСТЕСТВОЗНАНІЯ. Пер. съ нѣмъ. подъ ред. проф. *В. В. Зильбермана*. VIII+193 стр. 8°. Съ 16 ота. порт. 1909. Ц. 1 р. 50 к.

Книга касается интереснѣйшихъ вопросовъ о природѣ.

ТРОМГОЛЬТЪ, С. ИГРЫ СО СПИЧКАМИ. Задача и развлеченія. Пер. съ нѣмъ. 146 стр. 16°. Свыше 250 рис. и черт. 2-е изд. 1912. Ц. 50 к.

ШМИДЪ, В. проф. ФИЛОСОФСКАЯ ХРЕСТОМАТІЯ. Пер. съ нѣмъ. Ю. А. Гамбургъ, подъ ред. и съ предл. проф. *П. Н. Ланге*. VIII+172 стр. 8°. 1907. Ц. 1 р.

Для челоаѣа, занятаго самообразованіемъ и немного знакомнаго съ философіей и наукой, она (книга) даетъ разнообразный и интересный матеріалъ.

Имѣются на складѣ:

МУЛТОНЪ, Ф., проф. ЭВОЛЮЦІЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ. Пер. съ англійск. IV+82 стр. 16°. Съ 12 рис. 1908. Ц. 50 к.

Излагаетъ гипотезу образованія солнечной системы изъ спиральной туманности съ полнѣею критикой космогонической теоріи Липпаса.

ВИЛЬЦЪ, Г. и В. УПРАЖНЕНІЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Пер. съ нѣмъ. *А. С. Коновалова*, съ предисл. проф. *Л. В. Писаржевскаго*. XII+272 стр. 8°. Съ 24 рис. Ц. 1 р. 60 к.

Печатаются и готовятся къ печати:

АППЕЛЬ П. и ДОТЕВИЛЬ С. КУРСЪ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ. *Второй выпускъ* (механика системы). Пер. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *С. О. Штанюковскаго*.

БАХМАНЪ, проф. ОСНОВЫ НОВѢЙШЕЙ ТЕОРІИ ЧИСЕЛЪ. Пер. съ нѣмъ. рис. подъ ред. прив.-доц. *С. О. Штанюковскаго*.

КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО „МАТЕЗИСЪ“.

АНДУАЙЕ, проф. КУРСЪ АСТРОНОМИИ. Пер. съ франц.

ДЗЮБЕКЪ, проф. КУРСЪ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ. Часть 2-я. Аналитическая геометрия въ пространствѣ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. С.-П.-Б. высш. жен. курсовъ *В. А. Штеруба*

КЛАРКЪ, А. ИСТОРИЯ АСТРОНОМИИ XIX СТОЛѢТІЯ. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. С.-П.-Б. универ. *В. Серрафиллова*.

ВЕРИГО, В. Ф. проф. ОСНОВЫ ОБЩЕЙ БИОЛОГИИ. II. „Биологія клетки и ея значеніе для общей биологии“

ЛАГРАНЖЪ, Ж. ДОПОЛНЕНІЕ КЪ „ЭЛЕМЕНТАМЪ АЛГЕБРЫ“ ЭЙЛЕРА. Неопределенный анализъ. Пер. съ франц. подъ ред. прив.-доц. *С. Шатуновскаго*.

ЧЕЗАРО, Э. проф. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ УЧЕБНИКЪ АЛГЕБРАИЧЕСКАГО АНАЛИЗА И ИСЧИСЛЕНІЯ БЕЗКОНЕЧНОМАЛЫХЪ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. С.-П.-Б. унив. *А. Писсе*.

МИ, Г. проф. КУРСЪ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА И МАГНЕТИЗМА. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *О. Д. Хвольсона*.

ЛАДЕНБУРГЪ, А. проф. ЛЕКЦИИ ПО ИСТОРИИ ХИМИИ ОТЪ ДАВУЛЪЕ ДО НАШИХЪ ДНЕЙ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *Е. С. Елькинкова*.

ЦЕНТНЕРШВЕРЪ М. ОЧЕРКИ ИСТОРИИ ХИМИИ.

МОРГАНЪ, проф. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Пер. съ нѣм.

ШУЛЬЦЕ, д-ръ. ВЕЛИКІЕ ФИЗИКИ И ИХЪ ТВОРЕНІЯ. Пер. съ нѣмцаго.

УСПѢХИ ХИМИИ. СБОРНИКЪ СТАТЕЙ. Вып. I.

УСПѢХИ БИОЛОГІИ. СБОРНИКЪ СТАТЕЙ. Вып. I. Подъ ред. проф. *В. В. Завалинова*.

ДАДЕМАНЪ, проф. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНІЯ. Пер. съ нѣм. ————— ЧЕШСКАЯ АРИОМЕТИКА

КОЛЬРАУШЪ, Ф. проф. КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО КЪ ГЕОМЕТРИЧЕСКИМЪ ЗАНЯТІЯМЪ ПО ФИЗИКѢ. Пер. съ нѣм. ————— *И. П. Кастерина*.

ФИЛИПОВЪ, А. ЧЕТЫРЕ АРИОМЕТЧЕСКИХЪ ДѢЙСТВІЙ.

ЦУКАРЕВЪ, А. проф. ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПОЗНАНІЯ ВЪ СФЕРѢ ЕСТЕСТВОЗНАНІЯ.

РУССКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ БИБЛИОГРАФИЯ. Вып. II. За 1899 годъ. Подъ ред. проф. *Л. М. Ситкова*.

САКСЛЬ и **РУДИНГЕРЪ**. БИОЛОГИЯ ЧЕЛОВѢКА. Пер. съ нѣм.

КОРВИНЪ. УСПѢХИ ТЕХНИКИ. Пер. съ англійскаго.

Подробный каталогъ изданій высылается по требованію бесплатно.

Выписывающіе изъ главнаго склада „МАТЕЗИСЪ“ (Одесса, Новосельская, 66) на суммѣ 5 руб. и болѣе за пересылку не платятъ.

Книгоиздательство „Матезисъ“
Одесса, Новосельская, 66.

А. Д. Майкельсонъ.

Свѣтотворныя волны и ихъ примѣненія

Подъ редакціей съ дополненіями и примѣненіями

изд. проф. **О. Д. Хвольсона**

переведена съ англійскаго **В. О. Хвольсона**.

VIII+192 стр. № 0ъ 100 рисунками и тремя таблицами
таблицами. Цѣна 1 р. 50 к.

Содержаніе Лекцій I. Волновое явленіе и интерференція. Лекція II. Сравненіе микроскопа и телескопа съ интерферометромъ. Лекція III. Примѣненіе методовъ интерференціи для измѣренія разности и угла. Лекція IV. Примѣненіе методовъ интерференціи въ спектроскопѣ. Лекція V. Свѣтотворныя волны, или свѣтотворныя лампы. Лекція VI. Исключеніе явленія дифракціи на свѣтотворныхъ при помощи интерференціи и ступенчатой решетки (Джонсон). Лекція VII. Примѣненіе интерференціоннаго метода въ астрономіи. Лекція VIII. Заключеніе.

Дополнительныя статьи проф. **О. Д. Хвольсона**:

1. О дифракціи
2. Объ интерференціонныхъ приборахъ
3. Измѣреніе длины волны свѣта при помощи интерференціи
4. Современное состояніе вопроса объ эфирѣ
5. Другія интерференціонныя опыты, изслѣдованія ступенчатой решетки Джонсона

1000

Март 1918
10 г.



Типографія ТЕХНИКЪ
Одесса, Екатерининская, 58

1 р. 40 к.