

К. БРУНИ.

Профессоръ университета въ Падуѣ.

ТВЕРДЫЕ \* \* \* \* \*  
\* \* \* \* \* РАСТВОРЫ

\*

Переводъ съ итальянскаго подъ редакціей  
„Вѣстника Опытной Физики и Элементарной Математики“



<http://mathesis.ru>

# Вѣстникъ Опытной Физики и Элементарной Математики

Выходитъ 24 раза въ годъ отдѣльными выпусками  
не менѣе 24-хъ стр. каждый.

подъ редакціей приватъ-доцента В. Ф. Кагана.

Программа журнала: Оригинальныя и переводныя статьи изъ области физики и элементарной математики. Статьи, посвященныя вопросамъ преподаванія математики и физики. Опыты и приборы. Научная хроника. Разныя извѣстія. Математическія мелочи. Темы для сотрудниковъ. Задачи для рѣшенія. Рѣшенія предложенныхъ задачъ съ фамиліями рѣшившихъ. Упражненія для учениковъ. Задачи на премію. Библиографическій отдѣлъ; обзоръ специальныхъ журналовъ; замѣтки о новыхъ книгахъ.

Статьи составляются настолько популярно, насколько это возможно безъ ущерба для научной стороны дѣла.

Предыдущіе семестры были рекомендованы: Учен. Ком. Мин. Нар. Прос. для гимн. муж. и жен., реальн. уч., прогимн., город. уч., учит. инст. и семинарій; Главн. Воен. Учебн. Зав. — для воен. учебн. заведеній; Уч. Ком. при Св. Синодѣ для дух. семин. и училищъ.

Пробный номеръ высылается бесплатно по первому требованію.

## УСЛОВІЯ ПОДПИСКИ:

Подписная цѣна съ пересылкой за годъ 6 р., за полгода 3 р. Учителя и учительницы низшихъ училищъ и всѣ учащіяся, выписывающіе журналъ непосредственно изъ конторы редакціи, платятъ за годъ 4 р., за полугодіе 2 руб. Допускается разсрочка подписной платы по соглашенію съ конторой редакціи. Отдѣльные номера текущаго семестра по 30 коп., прошлыхъ семестровъ по 25 к.

Адресъ для корресп.: Одесса. Въ редакцію „Вѣстника Опытной Физики“.

К. БРУНИ

Профессоръ университета въ Падуѣ.

# ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ.

Переводъ съ итальянскаго подь редакціей  
„Вѣстника Опытной Физики и Элементарной Математики“.



ОДЕССА.

Тип. Авд. Южно-Русскаго О-ва Печатного Дѣла.

1909.

<http://mathesis.ru>

<http://mathesis.ru>

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ\*).

Одинъ выдающійся ученый изложилъ въ прошломъ году на страницахъ этого журнала\*\*) современные взгляды на природу процесса растворенія; я попытаюсь здѣсь вкратцѣ сообщить свѣдѣнія, касающіяся одного изъ самыхъ замѣчательныхъ обобщеній теоріи растворовъ, именно распространенія ея на нѣкоторыя явленія, имѣющія мѣсто въ твердыхъ и кристаллическихъ тѣлахъ.

Для большинства читателей, имѣющихъ общее образованіе, можетъ показаться нѣсколько страннымъ разговоръ о „твердыхъ растворахъ“: въ самомъ дѣлѣ, мы привыкли связывать съ поня-

---

\*) Гораздо болѣе полное и подробное изложеніе этого предмета я далъ на конференціи, имѣвшей мѣсто въ ноябрѣ прошлаго года въ Бреславльскомъ химическомъ Обществѣ. Теперь этотъ докладъ подается въ свѣтъ въ изданіи Akademische Verlagsgesellschaft въ Лейпцигѣ подъ названіемъ „Feste Lösungen und Isomorphismus“.

\*\*) Rivista di Scienza.

тиемъ раствора представление о жидкости. Для того, чтобы видѣть, можно ли и насколько можно перенести это понятіе на твердыя тѣла, постараемся раньше всего опредѣлить его точно, т. е. указать на признаки, отличающіе его отъ двухъ другихъ фундаментальныхъ понятій—опредѣленнаго химическаго соединенія и механической смѣси.

Можно сказать, что растворъ занимаетъ промежуточное мѣсто между этими двумя понятіями. Въ самомъ дѣлѣ, отъ смѣси растворъ отличается свойствомъ однородности. Ясно, что это различіе чисто эмпирическое; прогрессъ въ методахъ наблюденія можетъ заставить насъ признать смѣсью то, что мы раньше считали растворомъ. Такой случай даже имѣлъ мѣсто недавно: изобрѣтеніе такъ называемаго ультра-микроскопа Зигмонди (Zsigmondy) и Зидентопфа (Siedentopf) позволило непосредственно обнаружить неоднородность коллоидальныхъ растворовъ. Правда, и раньше нѣкоторые ученые подозрѣвали эту неоднородность на основаніи другихъ свойствъ, но многіе другіе все-таки предпочитали ихъ разсматривать, какъ настоящіе растворы.

Отъ опредѣленныхъ же химическихъ соединеній растворы отличаются измѣняемостью своего состава. Итакъ, мы можемъ опредѣлить растворы,

какъ „однородныя вещества, составъ и физическія свойства которыхъ могутъ измѣняться непрерывнымъ образомъ безъ нарушенія ихъ однородности“.

Такъ какъ въ этомъ (общепринятомъ) опредѣленіи ничего не говорится о состояніи, въ которомъ должно находиться рассматриваемое вещество, то ясно слѣдующее: какъ только будетъ найдено, что существуютъ твердыя тѣла, обладающія обоими вышеуказанными признаками, т. е. измѣняемостью состава и однородностью, можно будетъ съ полнымъ правомъ говорить о твердыхъ растворахъ точно такъ же, какъ мы говоримъ о растворахъ жидкихъ.

Но твердыя тѣла, удовлетворяющія вышеуказанному опредѣленію, извѣстны давно. Уже въ 1819 году Митчерлихъ (Mitscherlich) доказалъ, что вещества, имѣющія сходный химическій составъ, могутъ кристаллизоваться въ сходныхъ формахъ; если же заставить такія изоморфныя вещества выкристаллизоваться изъ смѣшанныхъ растворовъ, то они способны дать смѣшанные, но вполне однородные кристаллы, составъ которыхъ измѣняется съ измѣненіемъ концентрации раствора изъ котораго они выдѣляются. Послѣ всего сказаннаго ясно, что тѣла этого рода можно назвать твердыми растворами. На самомъ дѣлѣ изоморфныя

смѣси были первымъ примѣромъ, который привелъ Ванъ'тъ Гофъфъ (Van't Hoff), когда онъ въ 1890 году предложилъ теорію твердыхъ растворовъ.

Эта теорія является одной изъ многочисленныхъ главъ современной физической химіи, творцомъ которыхъ надо признать великаго голландскаго ученаго; можно даже сказать, что самое названіе твердаго раствора именно имъ введено въ научный языкъ. Правда, это выраженіе употреблялъ много лѣтъ раньше Лекокъ де Буабодранъ (Lecocq de Boisbaudrand) по поводу своихъ изслѣдованій о фосфоресценціи смѣсей металлическихъ окисей, о которыхъ рѣчь будетъ ниже; но онъ не связалъ съ этимъ никакихъ общихъ соображеній; это случайно употребленное выраженіе прошло незамѣченнымъ и не было принято другими.

Главная заслуга Ванъ'тъ Гоффа состояла здѣсь, какъ и въ другихъ областяхъ, въ томъ, что онъ сумѣлъ сгруппировать рядъ фактовъ, лишенныхъ видимой связи, и предложилъ теорію, которая даетъ имъ рациональное объясненіе. Укажемъ въ немногихъ словахъ, какъ онъ пришелъ къ этимъ мыслямъ.

Исходя изъ теоретическихъ соображеній объ аналогіи между свойствами вещества въ состояніи



жидкаго раствора и въ состояніи газа и основыва-  
 ясь на опытахъ, главнымъ образомъ, французскаго  
 ученаго Рауля (Raoult), онъ за нѣсколько лѣтъ  
 до того далъ теорію жидкихъ растворовъ, приня-  
 тую теперъ всѣми. Однимъ изъ основныхъ законовъ  
 этой теоріи является законъ о замерзаніи раство-  
 ровъ, который Рауль уже раньше нашелъ опыт-  
 нымъ путемъ. Его можно высказать такъ: экви-  
 молекулярныя количества разныхъ веществъ (т. е.  
 количества, пропорціональныя ихъ молекулярному  
 вѣсу), растворенныя въ одномъ и томъ же коли-  
 чествѣ опредѣленнаго растворителя, одинаково  
 понижаютъ его точку замерзанія.

Многочисленныя экспериментальныя изслѣдо-  
 ванія въ громадномъ большинствѣ случаевъ под-  
 тверждали законъ, но оказалось и нѣсколько  
 исключеній, причина которыхъ не была ясна.  
 Такія исключенія нашли первыми итальянцы Па-  
 терно (Paternò) и Маньянини (Magnanini) и  
 почти одновременно съ ними голландецъ Эйк-  
 манъ (Eucken). Они выражались въ томъ, что  
 найденныя пониженія были меньше, чѣмъ это  
 должно было быть по теоріи. Ванъ-тъ Гоффъ  
 сейчасъ же замѣтилъ, что эти аномаліи наблюда-  
 лись въ тѣхъ случаяхъ, когда растворитель и  
 вещество растворенное имѣли довольно сходный  
 химическій составъ. Можно было, слѣдовательно,

предположить, что между обоими веществами имѣлъ мѣсто изоморфизмъ, по крайней мѣрѣ, въ болѣе широкомъ значеніи этого слова, и что поэтому изъ раствора выдѣлялся при замерзаніи уже не только растворитель, какъ это бываетъ всегда, но также и смѣшанные кристаллы.

Что въ этомъ случаѣ пониженія не могутъ слѣдовать общимъ законамъ растворовъ, станетъ яснымъ, если вспомнить, что эти законы были выведены именно въ предположеніи, что при замерзаніи кристаллизуется чистый растворитель. Можно доказать, что при допущеніи вышеуказаннаго объясненія слѣдуетъ ожидать именно такихъ аномалій, какія обнаружались въ опытахъ, т. е. что пониженія точки замерзанія меньше нормальныхъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, а именно, когда смѣшанные кристаллы содержатъ растворенное вещество въ большей пропорціи, чѣмъ жидкій растворъ, нужно ожидать не только не пониженія, а даже повышенія температуры замерзанія. Дѣйствительно, это явленіе наблюдали для многихъ смѣсей изоморфныхъ веществъ.

Въ числѣ случаевъ аномальнаго пониженія точки замерзанія, которыя изучалъ Патерно, былъ, напримѣръ, растворъ тиофена въ бензолѣ. Но за нѣсколько лѣтъ до того В. Мейеръ (V. Meyer) выяснилъ, насколько эти вещества

сходны по своимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ; было извѣстно также, что ихъ невозможно раздѣлить путемъ кристаллизаціи. Аналогичныя соображенія Ванъ'тъ Гофъ имѣлъ возможность привести и для множества другихъ аномалій.

Онъ предложилъ разсматривать смѣшанные кристаллы, которые выдѣляются въ такихъ случаяхъ, какъ твердые растворы, и началъ собирать факты, которые могли бы служить подтвержденіемъ этой точки зрѣнія. На почвѣ этихъ изслѣдованій сейчасъ же долженъ былъ возникнуть слѣдующій основной вопросъ. Всѣ жидкіе растворы образуются путемъ диффузіи. Всегда, если концентрація въ какомъ-нибудь растворѣ не вездѣ одинакова, растворенное вещество стремится уйти изъ тѣхъ мѣстъ, гдѣ растворъ крѣпче, и перейти туда, гдѣ онъ слабѣе. Существованіе такихъ процессовъ диффузіи характерно для растворовъ. Нужно было, слѣдовательно, задать себѣ вопросъ, могутъ ли явленія диффузіи имѣть мѣсто въ твердыхъ тѣлахъ.

На этотъ вопросъ почти всякій съ перваго взгляда отвѣтитъ отрицательно. Дѣйствительно, диффузія въ твердыхъ тѣлахъ и, въ особенности, въ кристаллахъ далеко не такой обыденный и во всякомъ случаѣ не такой быстрый процессъ,

какъ для жидкостей. Нѣкоторые, можетъ быть, отвѣтили бы даже, что въ кристаллахъ, по самому строенію ихъ, молекулы имѣютъ вполне опредѣленное и постоянное положеніе, и что онѣ не могутъ поэтому двигаться, самое большее—онѣ могутъ колебаться около нѣкотораго центра.

Не будемъ, однако, пугаться подобныхъ возраженій апріорнаго и гипотетическаго характера и разсмотримъ безъ предубѣжденія экспериментальныя данныя. Мы тогда должны будемъ вмѣстѣ съ Ванъ-тъ-Гоффомъ придти къ заключенію, что несомнѣнно существуютъ процессы, въ особенности протекающіе при высокой температурѣ, которыхъ нельзя объяснить, если не допустить диффузіи между твердыми тѣлами. Разсмотримъ ближе нѣкоторые изъ нихъ.

Однимъ изъ самыхъ извѣстныхъ процессовъ этого рода является такъ называемое цементованіе стали. Этотъ процессъ въ то же время очень интересенъ въ практическомъ отношеніи, такъ какъ онъ примѣняется въ технику. Если накаливать мягкое желѣзо въ соприкосновеніи съ угольнымъ порошкомъ, то оно насыщается углеродомъ и превращается въ сталь. Этотъ фактъ былъ извѣстенъ уже давно, имъ пользовались, но его не умѣли объяснить. Впрочемъ, по этому поводу уже въ 1846 году Гэ-Люссакъ (Gay-

Lussac) писалъ слѣдующее: „Отсюда я заключаю, что нельзя слѣпо придерживатьса общераспространеннаго прежде у химиковъ убѣжденія, что *corpora non agunt nisi soluta*. Наоборотъ, не подлежитъ сомнѣнію, что всѣ тѣла — твердыя, жидкія и газообразныя — могутъ дѣйствовать другъ на друга, при чемъ, однако, твердое состояніе наименѣе благопріятно для проявленія химическаго сродства“.

Процессъ цементованія подробно изучали Кольсонъ (Colson) и Робертсъ Аустень (Roberts Austen). Они установили, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ настоящей диффузіей одного твердаго тѣла въ другое, и что количество продифундировавшаго вещества обратно пропорціонально разстоянію отъ поверхности раздѣла. Такимъ образомъ, и для диффузіи твердыхъ тѣлъ справедливъ законъ Фика (Fick), найденный для диффузіи жидкостей.

Сдавленные вмѣстѣ металлы также диффундируютъ другъ въ друга при температурахъ, далекихъ отъ точки плавленія; уже Фарадей дѣлалъ опыты въ этомъ направленіи. Въ болѣе позднее время они были повторены Спрингомъ (Spring) и Робертсомъ Аустеномъ. Послѣдній, между прочимъ, экспериментировалъ со свинцомъ и золотомъ и нашелъ, что диффундированіе

второго металла въ первый поддается измѣренію уже при  $100^{\circ}$  и дѣлается очень значительнымъ при  $250^{\circ}$ . Въ слоѣ металла, осажденномъ на другомъ металлѣ гальваническимъ путемъ, также наблюдаются явленія, позволяющія заключить о взаимной диффузіи.

Другой аргументъ состоитъ въ томъ, что электропроводность для многихъ твердыхъ тѣлъ имѣетъ электролитическій характеръ. Но объ этомъ мы будемъ говорить немного дальше.

Наконецъ, мнѣ кажется, что изъ существованія жидкихъ кристалловъ тоже можно извлечь нѣсколько очень вѣскихъ доводовъ. Таковые были изучены Леманомъ \*) (O. Lehmann) и Шенкомъ. Послѣ изслѣдованій двухъ названныхъ авторовъ, а также послѣ дальнѣйшихъ работъ Форлендера (Vorländer), существованіе жидкостей съ кристаллическимъ характеромъ не можетъ уже возбуждать сомнѣнія; дѣло идетъ, какъ извѣстно, о тѣлахъ, которыя жидки въ обычномъ смыслѣ этого слова, однородны, но все же даютъ двойное лучепреломленіе. Они анизотропны, какъ говорятъ въ подобныхъ случаяхъ, но вѣдь анизотропность именно и есть характерное свойство кристаллическаго состоянія.

\*) См. О. Леманъ. „Жидкіе кристаллы и теорія жизни“. Mathesis. 1908.

Всѣ изслѣдованія показываютъ, что между твердыми и жидкими кристаллами существуютъ всѣ промежуточные ступени въ видѣ кристалловъ болѣе или менѣе легко поддающихся деформированію.

Такіе мягкіе и жидкіе кристаллы даютъ, понятно, смѣшанные кристаллы гораздо легче, чѣмъ обыкновенные твердые кристаллы, и такіе кристаллическіе растворы образуются посредствомъ диффузіи; эти вещества имѣютъ даже ясно выраженное стремленіе диффундировать. Отсюда ясно, что нельзя принципиально отрицать у кристаллическихъ тѣлъ способности диффундировать; эта способность существуетъ, вѣроятно, всегда, но въ большей или меньшей степени, соотвѣтственно большей или меньшей твердости или пластичности кристалловъ. Она должна, слѣдовательно, находиться въ сильной зависимости отъ температуры, что и подтверждается многочисленными опытами.

Нельзя, впрочемъ, отрицать, что при обычныхъ температурѣхъ скорость диффузіи, вообще говоря, такъ мала, что на практикѣ ею можно пренебречь. Извѣстны, напримѣръ, слоистые кристаллы, въ которыхъ два или нѣсколько изоморфныхъ вещества нарастаютъ параллельно другъ возлѣ друга; при этомъ поверхности раздѣла остаются неизмѣнными въ теченіи большихъ про-

межутковъ времени; особенно это замѣтно тогда, когда слои имѣютъ разный цвѣтъ. Даже въ кристаллахъ такихъ минераловъ, образованіе которыхъ относится къ отдаленнымъ геологическимъ эпохамъ, поверхности раздѣла совершенно рѣзки и нераспльвчаты; этотъ фактъ даетъ представленіе о крайней медленности диффузіи при такихъ условіяхъ.

По этой причинѣ твердые растворы обыкновенно образуются не путемъ диффузіи твердыхъ тѣлъ; для того, чтобы образовать твердый растворъ, вещества должны пройти черезъ другое агрегационное состояніе, обыкновенно черезъ жидкое. Такимъ образомъ, большею частью смѣшанные кристаллы выдѣляютъ изъ расплавленной смѣси двухъ изоморфныхъ веществъ или изъ смѣшаннаго раствора этихъ веществъ въ какомъ-нибудь третьемъ веществѣ.

Мнѣ удалось доказать, что возможно также получить твердые растворы, заставляя соответствующія вещества временно перейти въ газообразное состояніе, т. е. путемъ возгонки. Въ одномъ концѣ трубки, изъ которой выкачанъ воздухъ, нагрѣваютъ механическую смѣсь двухъ изоморфныхъ веществъ, на примѣръ, бромистой и іодистой ртути. Тогда въ холодномъ концѣ ея получаютъ смѣшанные однородные кристаллы



Вышеуказанныя вещества я выбралъ потому, что одно изъ нихъ безцвѣтно, а другое краснаго цвѣта; смѣшанные кристаллы получаютъ при этомъ однородной окраски. На удобство этого обстоятельства указалъ Ретгерсъ (Retgers); имъ пользовались съ успѣхомъ и во многихъ другихъ случаяхъ.

Интересенъ слѣдующій примѣръ образованія твердаго раствора непосредственно изъ твердыхъ тѣлъ. Эту изящную фотохимическую реакцію открыли Чамичанъ (Ciamician) и Зильберъ (Silber); Лобри де Брюнъ (Lobry de Bruyn) и я изучали ее съ той точки зрѣнія, которая насъ занимаетъ сейчасъ. Если выставить на свѣтъ ортонитробензоалдегидъ  $C_6H_4.NO_2.CHO$  (это — кристаллическое органическое вещество), то онъ переходитъ въ нитрозобензойную кислоту  $C_6H_4.NO.COON$ . Эта послѣдняя окрашена въ яркій зеленовато-голубой цвѣтъ, когда она находится въ растворѣ; въ кристаллическомъ же состояніи она безцвѣтна. Если подвергнуть первое изъ этихъ веществъ дѣйствию солнечныхъ лучей, то скоро кристаллы окрашиваются въ очень интенсивный зелено-голубой цвѣтъ, а черезъ некоторое время опять становятся безцвѣтными. Это можно объяснить такъ. Сначала образовавшаяся кислота остается въ твердомъ растворѣ съ алдегидомъ, а

твердые растворы имѣютъ тотъ же цвѣтъ, что и со-  
отвѣтствующіе жидкіе; когда же реакція идетъ даль-  
ше, то твердый растворъ дѣлается пересыщеннымъ  
и изъ него выдѣляется чистая безцвѣтная кислота.

Еще однимъ свойствомъ твердыхъ однородныхъ  
смѣси напоминаютъ жидкіе растворы. Извѣстно,  
что часто прибавка минимальнаго количества ра-  
створеннаго вещества вызываетъ значительное  
измѣненіе физическихъ свойствъ растворителя.  
Напримѣръ, какъ чистая вода, такъ и безводная  
хлористоводородная кислота почти не проводятъ  
электрическаго тока, а между тѣмъ, прибавляя  
только слѣдъ кислоты къ водѣ, мы ей сообщаемъ  
значительную проводимость.

Подобный случай теперь также найденъ для  
твердыхъ растворовъ. Г а б е р ь (Naber) изслѣдо-  
валъ проводимость фарфора при достаточно вы-  
сокихъ температурахъ и нашелъ, что эта про-  
водимость имѣетъ электролитическій характеръ. Въ  
то время, какъ силикатъ алюминія, составляющій  
главную часть массы, въ чистомъ состояніи не  
проводитъ совсѣмъ электричества, малые количе-  
ства щелочныхъ силикатовъ, растворенныхъ въ  
немъ, дѣлаютъ его проводникомъ.

Уже раньше были извѣстны другіе случаи  
сильнаго измѣненія физическихъ свойствъ подъ  
вліяніемъ прибавки незначительныхъ количествъ

вещества. Укажемъ на явленіе катоднаго свѣченія, наблюдаемое у нѣкоторыхъ рѣдкихъ земель. Изъ опытовъ Лекока де Буабодрана, Э. Видемана (E. Wiedemann), Шмидта (Schmidt) и другихъ слѣдуетъ, что это свойство—свѣтиться въ катодной трубкѣ подѣ вліяніемъ нѣкоторыхъ лучей—не обнаруживается, если употреблять чистыя соли и окиси, а тогда только обнаруживается, когда мы имѣемъ твердыя однородныя смѣси. Особенно интересно то обстоятельство, что, когда количество примѣси достигаетъ приблизительно 1%, мы имѣемъ optimum, а при дальнѣйшемъ увеличеніи этого количества свѣченіе опять уменьшается.

Совершенно аналогичное явленіе наблюдается при накаливаніи нѣкоторыхъ окисей, употребляемыхъ въ ауэровскомъ освѣщеніи. Сѣтки сдѣланы изъ смѣси окисей торія и церія. При употребленіи чистой окиси торія получается небольшая освѣтительная сила. Прибавленіе 1% окиси церія увеличиваетъ ее въ 40 разъ, хотя сама по себѣ окись церія даетъ освѣщеніе только въ 4 раза болѣе сильное, чѣмъ окись торія.

Мы нашли нѣкоторое качественное сходство между твердыми однородными смѣсями и жидкими растворами. Посмотримъ теперь, можно ли перенести на нихъ количественныя законы, имѣющіе мѣсто для растворовъ.

Что въ этомъ направленіи можно обобщать всё теоремы теоріи фазъ, выведенныя для однородныхъ смѣсей, находящихся въ другомъ агрегатномъ состояніи, было доказано одновременно и независимо Бакгойзомъ Роозебоомомъ (Bakhuis Roozeboom) и мною. Болѣе интересенъ вопросъ о томъ, справедливы ли для твердыхъ растворовъ общіе законы растворовъ жидкихъ, какъ это предполагалъ Ван'тъ Гоффъ.

Существованіе явленій диффузіи показываетъ, что и для твердыхъ растворовъ надо допустить существованіе осмотического давленія, какъ и для жидкихъ. Но экспериментальная провѣрка этого всегда будетъ невыполнима на практикѣ. Можно быть увѣреннымъ, что никогда не удастся выполнить перваго и необходимаго условія для такой провѣрки, приготовить полупроницаемую перегородку, т. е. такую, черезъ которую можетъ проникать только одна изъ составныхъ частей твердаго раствора.

Однимъ изъ самыхъ важныхъ явленій для теоріи жидкихъ растворовъ является уменьшеніе упругости пара растворителя, вызываемое присоединеніемъ нелетучаго вещества. Здѣсь дѣйствуетъ законъ, по которому это уменьшеніе пропорціонально концентраціи; для эквимолекулярныхъ количествъ разныхъ веществъ уменьшенія одина-

ковы. На сравненіи этихъ уменьшеній основанъ методъ опредѣленія относительнаго молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества.

Ван'тъ Гофъфъ нашель, что и для твердыхъ растворовъ встрѣчаются такіе факты. Такъ, на примѣръ, кристаллы нѣкоторыхъ водныхъ солей испаряются гораздо меньше, если они содержатъ извѣстное количество изоморфнаго вещества, хотя бы послѣднее само по себѣ имѣло ббльшую упругость пара, чѣмъ первая соль.

Эти результаты были потомъ полностью подтверждены Голльманомъ (Gollmann) для водныхъ солей и Сперанскимъ для безводныхъ органическихъ веществъ. Послѣдній доказаль даже, что уменьшенія слѣдуютъ вышеуказанному закону, такъ что и здѣсь изъ нихъ можно вычислить относительный молекулярный вѣсъ вещества, находящагося въ твердомъ растворѣ.

Перейдемъ теперь къ явленіямъ замерзанія. Эти явленія были исходнымъ пунктомъ теоріи Ван'тъ Гоффа и вмѣстѣ съ тѣмъ самымъ блестящимъ ея примѣненіемъ. Какъ Ван'тъ Гофъфъ къ ней пришелъ, исходя изъ аномальныхъ явленій при замерзаніи нѣкоторыхъ растворовъ, было уже указано въ началѣ статьи.

Изслѣдованія въ этой области продолжались въ большомъ масштабѣ преимущественно въ Бо-

лоньѣ, гдѣ ими занимались, по предложенію профессора Чамичана, его ученики, главнымъ образомъ, Гарелли (Garelli) и я. Раньше всего подтвердилось, что вещества, очень сходныя между собой, даютъ ненормально малое пониженіе точки замерзанія, если одно изъ нихъ употреблять, какъ растворитель, а другое, какъ растворенное вещество. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ,—напримѣръ, для бензола и фенола, для бензойной и салициловой кислоты,—Гарелли удалось непосредственно доказать выдѣленіе твердыхъ растворовъ, пользуясь методомъ, указаннымъ Ванъ Байлертомъ (van Bijlert).

Въ растворителѣ для этого растворяютъ, кромѣ вещества, которое, по предположенію, даетъ твердый растворъ, еще другое вещество, несходное съ нимъ по составу, о которомъ извѣстно, что оно даетъ нормальное пониженіе точки замерзанія; затѣмъ заставляютъ кристаллизоваться небольшую часть смѣси, и кристаллы отдѣляютъ и изслѣдуютъ. По количеству найденнаго въ нихъ нормального вещества можно судить о количествѣ поглощеннаго маточнаго раствора и вычислить такимъ образомъ истинный составъ выдѣленныхъ кристалловъ. Затѣмъ уже легко вычислить, заключается ли въ нихъ интересующее насъ вещество, избѣгнувъ ошибки, которую мы

сдѣлали бы, если бы не приняли во вниманіе жидкости, заключающейся въ кристаллахъ.

Въ этомъ направленіи можно пойти еще дальше и подвергнуть повѣркѣ численныя данныя, полученныя теоретическимъ путемъ. Это сдѣлали Бекманъ (Beckmann) и я. Изложить здѣсь тѣ выводы, на которыхъ основывается эта повѣрка, было бы трудно. Я скажу только, что по уравненію, найденному Бекманомъ, степень аномаліи пропорціональна такъ называемому коэффициенту распределенія, т. е. отношенію между концентраціями въ твердомъ и жидкомъ растворахъ. Такимъ образомъ, съ одной стороны, можно найти это отношеніе непосредственно—вышеизложеннымъ способомъ, съ другой стороны, его можно вычислить изъ аномаліи въ пониженіи точки замерзанія: затѣмъ остается только сравнить результаты.

Бекманъ произвелъ такое изслѣдованіе надъ растворами іода и тіофена въ бензолѣ, а я—надъ растворомъ пиперидина въ бензолѣ и іодоформа въ бромформѣ. Числовыя данныя, полученныя тѣмъ и другимъ путемъ, согласуются между собою очень хорошо, если принять во вниманіе степень точности тѣхъ аналитическихъ методовъ, которые пришлось примѣнять.

Изъ этого изслѣдованія можно вывести еще другое слѣдствіе, тоже имѣющее большое значеніе

и касающееся молекулярнаго вѣса веществъ, находящихся въ твердомъ состояніи и въ кристаллическомъ видѣ. При этомъ приходится сослаться на одинъ весьма общій законъ, — принципъ распредѣленія, заключающійся въ слѣдующемъ. Пусть два тѣла, представляющія одно и то же вещество въ различныхъ состояніяхъ, находятся въ соприкосновеніи; тогда коэффициентъ распредѣленія между этими двумя состояніями остается постояннымъ, если только величина молекулы та же самая въ обоихъ случаяхъ. Если въ одномъ изъ этихъ состояній (или фазъ) концентрація увеличивается, то она должна увеличиваться пропорціонально и въ другомъ, если только выполнено вышеуказанное условіе.

Обратно, изъ того обстоятельства, что коэффициентъ распредѣленія остается постояннымъ, можно вывести заключеніе, что молекулы одинаковы въ обоихъ состояніяхъ. Если въ одномъ состояніи молекулярный вѣсъ вдвое или втрое больше, чѣмъ въ другомъ, то остается постояннымъ другое отношеніе, въ которое вмѣсто соответствующей концентраціи входитъ квадратъ или кубъ ея.

На самомъ дѣлѣ оказывается, что въ большинствѣ случаевъ коэффициентъ распредѣленія между твердыми и соответствующими жидкими растворами остается постояннымъ. Отсюда слѣдуетъ,



что растворенное вещество имѣетъ одинаковый молекулярный вѣсъ въ обоихъ состояніяхъ. Почти во всѣхъ случаяхъ другими методами найдено, что въ жидкомъ состояніи мы имѣемъ простыя молекулы, — значить, таковы же онѣ и въ твердомъ состояніи.

Такимъ образомъ было опровергнуто мнѣніе, которое раньше было общепринятымъ среди кристаллографовъ. Они думали, что молекулы кристалловъ и вообще твердыхъ тѣлъ имѣютъ гораздо болѣе сложное строеніе, чѣмъ тѣ молекулы, изъ которыхъ состоятъ тѣла, находящіяся въ другихъ агрегатныхъ состояніяхъ.

Противъ этого мнѣнія говоритъ еще одинъ фактъ, о которомъ рѣчь шла уже раньше. Выше было указано, что твердый растворъ нитрозо-бензойной кислоты въ нитробензалдегидѣ имѣетъ голубой цвѣтъ; я показалъ также, что то же самое имѣетъ мѣсто для твердыхъ растворовъ всѣхъ нитросоединеній въ соответствующихъ нитропроизводныхъ. Многочисленные опыты доказываютъ между тѣмъ, что нитросоединенія имѣютъ голубой цвѣтъ только въ томъ случаѣ, когда они находятся въ мономолекулярномъ состояніи.

Перейдемъ теперь къ другому важному пункту. Образованіе жидкихъ растворовъ обыкновенно со-

проводится поглощеніемъ или выдѣленіемъ тепла. Согласно извѣстному общему положенію, растворимость возрастаетъ или уменьшается съ повышеніемъ температуры, въ зависимости отъ того, имѣемъ ли мы дѣло съ первымъ или со вторымъ изъ вышеуказанныхъ случаевъ; измѣненіе растворимости для нѣкотораго опредѣленнаго измѣненія температуры тѣмъ больше, чѣмъ больше количество выдѣляемаго или поглощаемаго тепла.

Образованіе твердыхъ растворовъ также сопровождается нѣкоторымъ тепловымъ эффектомъ — положительнымъ или отрицательнымъ. Въ первый разъ это доказалъ экспериментально Зоммерфельдъ (Sommerfeld) слѣдующимъ образомъ. Онъ взялъ, съ одной стороны, механическую смѣсь двухъ изоморфныхъ солей, съ другой, — такое же вѣсовое количество смѣшанныхъ кристалловъ того же состава, растворилъ то и другое въ большомъ количествѣ воды и опредѣлилъ въ обоихъ случаяхъ теплоту растворенія. Онъ нашелъ значительную разницу, которая служитъ мѣрой количества тепла, поглощеннаго при образованіи смѣшанныхъ кристалловъ; другими словами, онъ нашелъ теплоту растворенія для твердаго раствора. Результаты этихъ опытовъ недавно подтверждены другими изслѣдователями, — главнымъ образомъ, Курнаковымъ.

И здѣсь при образованіи твердыхъ растворовъ бываютъ случаи какъ выдѣленія, такъ и поглощенія тепла,—послѣдніе, впрочемъ, встрѣчаются чаще,—точно такъ же, какъ и при жидкихъ. Отсюда слѣдуетъ, что обыкновенно растворимость въ кристаллическомъ состояніи увеличивается съ повышеніемъ температуры.

Это выраженіе „растворимость“ требуетъ для твердыхъ тѣлъ нѣкотораго разъясненія, которое представитъ намъ случай познакомиться еще съ одной аналогіей между твердыми и жидкими растворами. Существуетъ масса жидкостей, которыя смѣшиваются между собой во всякомъ отношеніи (какъ, напримѣръ, вода и алкоголь); но существуютъ, какъ извѣстно, и другія, которыя смѣшиваются только въ отношеніяхъ, заключающихся между извѣстными предѣлами (какъ, напримѣръ, вода и эфиръ). Если смѣшать равныя количества воды и эфира, то образуются два слоя жидкости; нижній состоитъ изъ воды, въ которой растворено около 10% эфира, верхній—изъ эфира съ приблизительно 2% воды. Эти два слоя представляютъ изъ себя соответственно насыщенные растворы эфира въ водѣ и воды въ эфирѣ.

Аналогичныя явленія наблюдаются и въ твердыхъ растворахъ. Вещества изоморфныя, въ тѣсномъ смыслѣ этого слова,—какъ, напримѣръ, раз-

ные квасцы, входят въ смѣшанные кристаллы во всякихъ отношеніяхъ, для другихъ же существуютъ ограниченія. Знакомый всѣмъ примѣръ представляютъ сѣрнокислыя соли желѣза и магнія. Изъ растворовъ, въ которые первая соль входитъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ вторая, выдѣляются кристаллы, содержащіе до 46% магніевой соли; если же растворъ былъ болѣе богатъ этой послѣдней, то содержаніе соли желѣза въ получающихся кристаллахъ доходитъ до 23%. Если обѣ соли растворены въ равныхъ количествахъ, то выдѣляются кристаллы обоихъ этихъ предѣльныхъ видовъ. Ихъ можно съ полнымъ правомъ называть насыщенными твердыми растворами сѣрнокислаго магнія въ сѣрнокисломъ желѣзѣ и наоборотъ.

Мы уже раньше говорили, что растворимость въ твердомъ состояніи увеличивается съ повышеніемъ температуры. Особенно интересны нѣкоторые опыты Курнакова, которые онъ производилъ надъ хлористымъ, бромистымъ и йодистымъ калиемъ и натріемъ. Изъ расплавленныхъ смѣсей этихъ веществъ выдѣляются смѣшанные кристаллы; но если ихъ оставить при обыкновенной температурѣ, то они скоро превращаются въ механическую смѣсь изъ входящихъ въ нихъ веществъ.

Аналогичное явление наблюдается для многих металлических сплавов. Особенно важенъ въ практическомъ отношеніи сплавъ углерода съ желѣзомъ. Изъ расплавленнаго чугуна выдѣляется твердый растворъ углерода въ желѣзѣ, извѣстный подъ именемъ мартензита; въ моментъ выдѣленія онъ содержитъ максимальное количество—2% углерода. При пониженіи температуры мартензитъ разлагается, теряя углеродъ, который отлагается въ видѣ графита. Когда температура падаетъ съ 1180° до 1000°, предѣльная концентрація уменьшается съ 2% до 1,8%.

Тамманъ (Thammann) произвелъ въ послѣднее время огромное количество опытовъ надъ отвердѣваніемъ сплавовъ и далъ правило, находящееся въ полномъ согласіи съ тѣмъ, что сказано выше. Правило это заключается въ томъ, что металлъ съ болѣе высокой точкой плавленія растворяетъ (въ твердомъ состояніи) другой металлъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ наоборотъ. На 49 двойныхъ сплавовъ, изъ которыхъ сдѣланы кристаллы выдѣляются не во всѣхъ отношеніяхъ, 44 подтверждаютъ это правило.

Большой интересъ представляютъ явленія электропроводности въ нѣкоторыхъ твердыхъ тѣлахъ. Объ одномъ изъ нихъ мы уже говорили въ началѣ статьи. Что проводимость многихъ твер-

дыхъ тѣлъ,—главнымъ образомъ, твердыхъ растворовъ, — происхожденія электролитическаго, слѣдуетъ уже изъ того, что она возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, точно такъ же, какъ проводимость растворовъ солей; проводимость металловъ подчиняется противоположному закону.

Для стекла это было уже доказано Гельмгольцемъ и Варбургомъ (Warburg); въ болѣе позднее время Нернстъ (Nernst) получилъ аналогичные результаты для своихъ „Glühstifte“, нитей, сдѣланныхъ изъ смѣси окисей нѣкоторыхъ металловъ (магнія, цирконія и др.). Эти нити употребляются въ его системѣ освѣщенія; онѣ накаливаются при прохожденіи черезъ нихъ электрическаго тока и испускаютъ яркій свѣтъ. Наконецъ, Габеръ изслѣдовалъ съ этой точки зрѣнія фарфоръ.

Наблюденія показываютъ, что всѣ эти тѣла проводятъ электричество, какъ электролиты, т. е. ихъ составъ мѣняется при прохожденіи черезъ нихъ тока. Особенно замѣтно это въ нитяхъ Нернста; на одномъ концѣ ихъ все время выдѣляется магній. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ электролитическій характеръ явленія выраженъ такъ ясно, что удается, въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія, провѣрить законы Фарадѣя, состоящія въ томъ, что химическое дѣйствіе пропор-

ціонально силѣ тока, и что равныя количества электричества выдѣляютъ разныя вещества въ количествахъ, пропорціональныхъ ихъ химическимъ эквивалентамъ. Отношеніе между массой и количествомъ электричества здѣсь численно то же самое, что и для жидкихъ растворовъ.

Эти процессы очень важны въ томъ отношеніи, что доказываютъ существованіе диффузиі въ твердыхъ тѣлахъ. Больше того, здѣсь, какъ и для жидкихъ растворовъ, можно вычислить скорости перенесенія отдѣльныхъ іоновъ. Для стекла и фарфора найдено, что въ перенесеніи электричества играютъ главную роль катионы—щелочные металлы.

Теперь мы должны были перейти къ чрезвычайно важному вопросу о связи между химическимъ строеніемъ разныхъ веществъ, формой ихъ кристалловъ и ихъ способностью образовывать другъ съ другомъ твердые растворы. Сколько-нибудь основательное обсужденіе этого вопроса завело бы насъ слишкомъ далеко, тѣмъ болѣе, что пришлось бы вмѣстѣ съ тѣмъ обсуждать вызвавшій столько споровъ вопросъ объ изоморфизмѣ; поэтому мы только вкратцѣ перечислимъ полученные результаты. Вспомнимъ только, что о настоящемъ изоморфизмѣ принято говорить лишь въ томъ случаѣ, когда, кромѣ сходства

формъ кристалловъ, вещества способны образовывать смѣшанные кристаллы.

Въ этой области сдѣлано очень много изслѣдованій. Сначала они касались, главнымъ образомъ, неорганическихъ веществъ (солей) и производились кристаллографическимъ методомъ. Брали кристаллы разныхъ веществъ и путемъ сравненія устанавливали, изоморфны ли они или нѣтъ.

Позже сюда присоединились—особенно благодаря Гарелли и пишущему эти строки—опыты надъ органическими веществами и, наконецъ, очень важныя изслѣдованія о сплавахъ металловъ и вообще объ изоморфизмѣ элементовъ; эти послѣднія изслѣдованія принадлежатъ, главнымъ образомъ, Тамману. Въ этихъ новѣйшихъ работахъ употреблялся прежде всего термическій и криоскопическій методъ; другими словами, объ образованіи смѣшанныхъ кристалловъ судили по тому, какъ отвердѣваетъ расплавленная смѣсь.

Результаты, полученные этимъ методомъ, гораздо важнѣе, чѣмъ тѣ, которые были получены методомъ кристаллографическимъ, и вотъ почему. Рядомъ съ изоморфизмомъ существуетъ явленіе изодиморфизма. Два вещества называются изодиморфными въ томъ случаѣ, когда они въ чистомъ видѣ не изоморфны, но все-таки даютъ твердые растворы, если ихъ сплавить. Отрицательный ре-



зультатъ кристаллографическихъ измѣреній не рѣшаетъ, такимъ образомъ, дѣла окончательно:— всегда еще можно предположить, что вещества изодиморфны. Это обстоятельство тѣмъ болѣе заслуживаетъ вниманія, что изополиморфизмъ, согласно изслѣдованіямъ Лемана, Таммана и другихъ, оказался явленіемъ гораздо болѣе распространеннымъ, чѣмъ думали раньше.

Оба эти метода повели къ установленію довольно общихъ законностей. Нѣкоторые элементы и группы атомовъ объединяють въ ряды, члены которыхъ называются изоморфогенами. Если въ молекулу какого-нибудь соединенія замѣстить одинъ членъ такого ряда другимъ, то получится вещество, кристаллизующееся въ сходныхъ формахъ и дающее съ первымъ смѣшанные кристаллы.

Обратно, если установлено, что два вещества имѣють сходныя кристаллическія формы и даютъ твердый растворъ, то отсюда съ большою долей достовѣрности можно заключить, что они имѣють одинаковое химическое строеніе. Если при этомъ извѣстенъ составъ одного изъ веществъ, то мы можемъ сдѣлать важныя заключенія о составѣ другого, который можетъ быть еще неизвѣстенъ.

Извѣстно, какое значеніе имѣлъ изоморфизмъ нѣкоторыхъ неорганическихъ соединеній для установленія ихъ химическихъ формулъ и для опре-

дѣленія этимъ путемъ атомнаго вѣса соотвѣтственнаго элемента. Изъ нашихъ изслѣдованій о твердыхъ растворахъ органическихъ веществъ также удалось вывести нѣкоторыя слѣдствія, не лишеныя значенія.

Общіе законы, которымъ должны подчиняться явленія въ этой столь важной области химіи, до сихъ поръ, однако, не найдены, и кто знаетъ, скоро ли они будутъ найдены. Этому не нужно удивляться, если подумать, какъ мало разнообразны условія, при которыхъ мы дѣлаемъ опыты, и въ сравненіи со всѣми возможными условіями. Мы еще можемъ довольно легко измѣнять температуру, и даже измѣнять ее въ довольно широкихъ предѣлахъ, но работа при давленіяхъ, отличныхъ отъ атмосфернаго, представляетъ огромныя трудности, и наши свѣдѣнія въ этой области крайне ограничены.

Съ другой стороны, то небольшое, что мы знаемъ (благодаря, главнымъ образомъ, Тамману), показываетъ, что примѣненіе высокихъ давленій вызываетъ огромныя измѣненія въ процессахъ формировація и преобразовація кристалловъ.

Въ заключеніе рассмотримъ еще одинъ вопросъ, касающійся твердыхъ растворовъ. Можно ли считать, что въ образованіи ихъ играетъ роль хи-

мическое сродство, и разсматривать ихъ поэтому, какъ своего рода химическія соединенія?

Соотвѣтствующій вопросъ для жидкихъ растворовъ обсуждается уже давно. Въ „Revista di scienza“ о немъ уже писалъ П. Вальденъ (P. Walden); я бы могъ повторить для твердыхъ растворовъ почти все, что онъ сказалъ. Онъ выяснилъ, какъ отъ химическаго объясненія явленій растворенія перешли, около четверти вѣка тому назадъ — съ появленіемъ теоріи Ван'тъ Гоффа—къ чисто физическому объясненію; и, наконецъ, какъ теперь, съ каждымъ днемъ все сильнѣе и сильнѣе, проявляется стремленіе вернуться къ химической теоріи, на которую надо смотрѣть не какъ на противоположность физической теоріи, а какъ на дополненіе ея.

И въ примѣненіи къ твердымъ растворамъ физическая теорія казалась еще недавно совершенно неуязвимой; химики и кристаллографы почти единодушно считали, что между изоморфными смѣсями или смѣшанными кристаллами, съ одной стороны, и опредѣленными соединеніями, съ другой; существуетъ ясная граница, и что между ними нѣтъ переходныхъ ступеней. Я самъ вплоть до послѣднихъ лѣтъ придерживался этого мнѣнія, но затѣмъ въ моихъ взглядахъ на этотъ предметъ произошла внезапно большая переменна.

Дѣйствительно, уже давно были извѣстны факты, которые трудно было согласовать съ вышеизложенной точкой зрѣнія. Укажемъ, напримѣръ, на доломитъ. Судя по формѣ кристалла, это есть изоморфная смѣсь углекислыхъ солей кальція и магнія, судя по его почти постоянному составу—двойная соль, изоморфная съ обѣими простыми солями.

Были извѣстны и другія тѣла съ нѣкоторыми особенностями, какъ, напримѣръ, zeolites. Они могутъ постепенно отдавать воду, при чемъ не измѣняется ихъ кристаллическая форма и не нарушается однородность. Ихъ можно, значитъ, рассматривать, какъ нѣчто среднее между соединеніями и твердыми растворами. Нужно, однако, замѣтить, что тутъ мы имѣемъ дѣло, по всей вѣроятности, съ явленіемъ поглощенія, гдѣ большую роль играетъ состояніе поверхности, и гдѣ такимъ образомъ все дѣло очень усложняется.

Въ послѣднее время въ нашихъ свѣдѣніяхъ по этому предмету сразу произошелъ большой прогрессъ, — главнымъ образомъ, благодаря изслѣдованіямъ Таммана и его учениковъ о сплавахъ металловъ, о которыхъ я уже нѣсколько разъ упоминалъ. Необходимо въ краткихъ словахъ коснуться этого пункта.

Я уже говорилъ, что основное свойство, по которому различаются между собой растворы и

соединенія, это измѣняемость состава. Если кристаллическое тѣло можетъ хоть немного измѣнить свой составъ, оставаясь физически однороднымъ, то мы условились говорить, что это твердый растворъ; если малѣйшее измѣненіе состава влечетъ за собой нарушеніе однородности, то мы считаемъ такое тѣло химическимъ соединеніемъ. Послѣднія, кромѣ того, характеризуются тѣмъ, что они могутъ переходить изъ одного состоянія въ другое, не распадаясь на части различнаго состава, а растворы можно, какъ говорятъ, фракціонировать (подвергать дробной перегонкѣ).

Вышеупомянутыя изслѣдованія не оставляютъ сомнѣнія въ существованіи такихъ кристаллическихъ тѣлъ, которыхъ нельзя фракціонировать, и въ которыя составныя части входятъ въ простыхъ отношеніяхъ, пропорціональныхъ ихъ атомнымъ вѣсамъ; съ другой стороны, они въ то же время могутъ измѣнять свой составъ, сохраняя однородность, и поэтому ихъ слѣдовало бы считать смѣшанными кристаллами.

Мы принуждены, такимъ образомъ, допустить существованіе тѣлъ, представляющихъ собою переходныя ступени между растворами и соединеніями въ собственномъ смыслѣ слова.

Въ виду такихъ явленій наша мысль невольно обращается къ смѣлымъ идеямъ, высказаннымъ

Францемъ Вальдомъ (F. Wald). Онъ оспариваетъ законность самыхъ основъ нынѣшней химіи, законовъ постоянныхъ и кратныхъ отношеній и атомистической гипотезы. Эти идеи вызвали со всѣхъ сторонъ возраженія; но большинство химиковъ ограничилось тѣмъ, что пожали плечами и покачали головой.

Я долженъ заявить, что я еще не становлюсь въ ряды послѣдователей Вальда или Оствальда послѣдняго періода, что я еще вѣрю въ законность и цѣлесообразность атомистической теоріи; я придерживаюсь еще ортодоксальныхъ взглядовъ. Но я нахожу, что на вышеуказанные факты нельзя отвѣтить только пожиманіемъ плечъ и качаніемъ головы, какъ это дѣлають строгіе химики-ортодоксы.

Все теперь заставляетъ думать, что и твердые и жидкіе растворы надо разсматривать, какъ соединенія съ растворителемъ, только въ переменныхъ отношеніяхъ.

Въ газообразномъ состояніи природа процесса растворенія еще чисто физическая; переходя къ жидкому и твердому состоянію, мы видимъ, что химическое вліяніе проявляется все сильнѣе и сильнѣе.

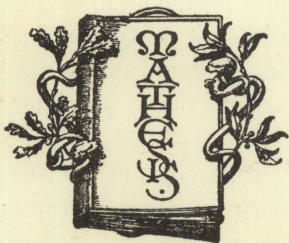
Допущеніе, что жидкіе и твердые растворы образуются при участіи силъ сродства, можетъ

вызвать слѣдующее возраженіе. Это не можетъ быть такое же сродство, благодаря какому образуются соединенія въ собственномъ смыслѣ слова. Мы вѣдь знаемъ, что два тѣла соединяются тѣмъ легче, чѣмъ больше различіе между ними, и что они растворяются другъ въ другъ тѣмъ легче, чѣмъ больше ихъ сходство.

Мы приходимъ, такимъ образомъ, къ необходимости допустить существованіе двухъ видовъ силъ сродства, которыя можно было бы называть гомополярными и гетерополярными. Между этими двумя видами нѣтъ, конечно, рѣзкаго отличія, а долженъ быть послѣдовательный переходъ.

Вопросъ о томъ, возможно ли привести въ систему тѣ силы сродства, которыя участвуютъ въ образованіи растворовъ, распространивъ на нихъ, на примѣръ, теорію валентности, согласно геніальному указанію Абега (Abegg), — этотъ вопросъ остается еще открытымъ.





<http://mathesis.ru>



## Вышли въ свѣтъ слѣдующія изданія:

1 и 2. **Абрагамъ**, проф. СБОРНИКЪ ЭЛЕМЕНТАРНЫХЪ ОПЫТОВЪ ПО ФИЗИКЪ, составл. при участ. мног. проф. и преподав физики. Пер. съ фр. подъ ред. прив.-доц. *Б. П. Вейнберга*.

**Часть I:** Работы въ мастерской. Различные рецепты—Геометрія. Механика—Гидростатика. Гидродинамика. Капиллярность. Теплота. Числ. таблица—XVI+272 стр. Со мног. (свыше 300) рис. Ц. 1 р. 50 к. \*)

**Часть II:** Звукъ—Свѣтъ—Электричество—Магнитизмъ. LXXV+434 стр. со мног. (свыше 400) рис. Ц. 2 р. 75 к.

3. **С. Арреніусъ**, проф. ФИЗИКА НЕБА. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. VIII+250 стр. Съ 68 рис. и 1 черн. и 1 цвѣтн. табл. Ц. 2 р. \*)

УСПѢХИ ФИЗИКИ. Сборн. статей о важн. откр. послѣдн. лѣтъ въ общедоступн. изд., подъ ред. „Вѣстн. Оп. Физ. и Элемент. Матем.“. IV+144 стр. Съ 41 рис. и 2 табл. Изд. 2-е. Ц. 75 к. \*)

5. **Ф. Ауэрбахъ**, проф. ЦАРИЦА МИРА И ЕЯ ТѢНЬ. Общедоступн. изд. и основн. ученія объ *энергіи и энтропiи*. Пер. съ нѣм. Съ предисл. *Ш. Э. Гильома*. VIII+56 стр. Изд. 3-е. Ц. 40 к. \*)

6. **С. Ньюкомъ**, проф. АСТРОНОМІЯ ДЛЯ ВСѢХЪ. Пер. съ англ. Съ предисл. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. XXIV+285 стр. Съ портр. автора, 64 рис. и 1 табл. Ц. 1 р. 50 к. \*)

7. **Г. Веберъ и I. Вельштейнъ**. ЭНЦИКЛОПЕДІЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКИ. **Томъ I**. ЭНЦИКЛОПЕДІЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ АЛГЕБРЫ, обработ. проф. *Веберомъ*.

\*) Учен. Ком. М. Н. П. допущено въ учен., старш. возр., библ. средн. учебн. заведеній, а равно и въ безпл. нар. библ. и читальни.

Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *В. Ф. Кагана*. Книга I. ОСНОВАНІЯ АРИѦМЕТИКИ. Книга II. АЛГЕБРА. Книга III. АНАЛИЗЪ. 650 стр. Ц. 3 р. 50 к. (\*\*)

---

8. **Дж. Перри**, проф. ВРАЩАЮЩІЙСЯ ВОЛЧЕКЪ. Публ. лекція. Пер. съ англ. VII+96 стр. 63 рис. Изд. 2-е. Ц. 60 к. (\*\*)

---

9. **Р. Дедекинды**, проф. НЕПРЕРЫВНОСТЬ И ИРРАЦИОНАЛЬНЫЯ ЧИСЛА. Пер. прив.-доц. *С. Шатуновскаго*, съ прил. его статьи: ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНІЯ ТРАНСЦЕНДЕНТНЫХЪ ЧИСЕЛЪ. 40 стр. Ц. 40 к.).

---

10. **К. Шейды**, проф. ПРОСТЫЕ ХИМИЧЕСКІЕ ОПЫТЫ ДЛЯ ЮНОШЕСТВА. Пер. съ нѣм., п. ред. лаб. Новорос. унив. *Е. С. Ельчанинова*. 192 стр. Съ 79 рис. Ц. 1 р. 20 к.

---

11. **Э. Вихертъ**, проф. ВВЕДЕНІЕ ВЪ ГЕОДЕЗИЮ. Лекціи для преподав. средн. учебн. заведеній. Пер. съ нѣм. 80 стр. Съ 41 рис. Ц. 35 к.

---

12. **Б. Шмидъ**. ФИЛОСОФСКАЯ ХРИСТОМАТІЯ. Собраніе для средн. учебн. зав. и для самообраз. Пер. съ нѣм. п. ред. проф. *Н. Н. Ланге*. 170 стр. Ц. 1 р.).

---

13. **С. Тромгольтъ**. ИГРЫ СО СПИЧКАМИ. Задачи и развлеченія. Пер. съ нѣм. 146 стр. Со мн. рис. Ц. 50 к.

---

14. **А. Риги**, проф. СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРІЯ ФИЗИЧЕСКИХЪ ЯВЛЕНІЙ. (Радиоактивность, іоны, электроны). Пер. съ 3-го (1907) итал. изд. XII+156 стр. 21 рис. Ц. 1 р.

---

15. **В. Ветгэмъ**, проф. СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТІЕ ФИЗИКИ. Пер. съ англ. п. ред. прив.-доц. *Б. П. Вейнберга* и *А. Р. Орбинскаго*. Съ прилож. рѣчи перваго министра Англии *A. J. Balfour*: НѢСКОЛЬКО МЫСЛЕЙ О НОВОЙ ТЕОРІИ ВЕЩЕСТВА. VIII+319 стр. Съ портр., 6 отдѣл. табл. и 33 рис. Ц. 2 р.

---

16. **П. Лакуръ** и **Я. Аппель**. ИСТОРИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. Пер. съ нѣм. подъ ред. „Вѣстн. Оп. Физ. и Элем. Матем.“. Въ двухъ томахъ 880 стр. съ 799 рис. и 6 отдѣл. табл. Ц. 7 р. 50 к.

---

17. **А. В. Клоссовскій**, проф. ФИЗИЧЕСКАЯ ЖИЗНЬ НАШЕЙ ПЛАНЕТЫ. Изд. 2-е, испр. и доп. 45 стр. Ц. 40 к.

---

\*\*) Учен. Ком. *М. Н. П.* признана заслуживающей вниманія при пополн. учен. библ. средн. учебн. заведеній.

18. **С. А. Аррениусъ**. ОБРАЗОВАНИЕ МИРОВЪ. Переа.  
съ нѣм. подъ ред. проф. Имп. Юрьев. Унив. *К. Д. Покровскаго*. VIII+200 стр. съ 60 рис. Ц 1 р. 75 к.

19. **Н. Г. Ушинскій**, проф. ЛЕКЦІИ ПО БАКТЕРІО-  
ЛОГИИ. VIII+136 стр. Съ 34 рис. на 15 отд. табл. Ц. 1 р. 50 к.

20. **В. Ф. Каганъ**, прив.-доц. ЗАДАЧА ОБОСНОВАНІЯ  
ГЕОМЕТРИИ. 35 стр. съ 11 рис. Ц 35 к.

21. **О. Леманъ**, проф. ЖИДКІЕ КРИСТАЛЛЫ и ТЕ-  
ОРИИ ЖИЗНИ. Пер. съ нѣм. 48 стр. съ 30 рис. Ц. 40 к.

22. **Г. Гейбергъ**, проф. НОВОЕ СОЧИНЕНІЕ АРХИ-  
МЕДА. Пер. съ нѣм. 44 стр. Ц. 40 к.

23. **А. Риги**, проф. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА  
МАТЕРІИ. Пер. съ ит. 28 стр. Ц. 30 к.

24. **Г. Ковалевскій**, проф. ВВЕДЕНІЕ ВЪ ИСЧИСЛЕНІЕ  
БЕЗКОНЕЧНО МАЛЫХЪ. Ц. 1 руб.

25. **В. Вейбергъ**, прив.-доц. СНѢГЪ, ИНЕЙ, ГРАДЪ,  
ЛЕДЪ, и ЛЕДНИКИ. Ц. 1 руб.

26. **Томсонъ Сильванусъ**. ДОБЫВАНІЕ СВѢТА.  
Общедоступная лекція. VIII+88 стр. съ 28 рис. Ц. 50 к.

27. **А. Слаби**, проф. РЕЗОНАНСЪ и ЗАТУХАНІЕ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХЪ ВОЛНЪ. 42 стр. съ 36 рис. Ц. 40 к.

### Имѣются на складѣ:

**Д. Ефремовъ**. НОВАЯ ГЕОМЕТРІЯ ТРЕУГОЛЬНИКА.  
334+XIII стр. Ц. 2 руб.

**Ф. Ливдеманъ**. ФОРМА и СПЕКТРЪ АТОМОВЪ.  
Перев. съ нѣм. 24 стр. Ц. 20 коп.

**Ф. Мультионъ**, проф. ЭВОЛЮЦІЯ СОЛНЕЧНОЙ СИ-  
СТЕМЫ 90 стр. съ 12 рис. Ц. 50 коп.

Подробный каталогъ изданій высыпается по требованію  
бесплатно.

Выписывающіе изъ склада изданій „МАТЕЗИСЪ“ (Одесса,  
Новосельск., 66) на сумму 5 р. и болѣе за пересылку не  
платятъ.



Тип. Янц. Южно-Русского  
Общества Печатного Дела.  
Одесса, Пушкинская, №18.

<http://mathesis.ru>

Цена 25 коп.