

Проф. П. ГРОТЪ.

ВВЕДЕНИЕ
ВЪ ХИМИЧЕСКУЮ
КРИСТАЛЛОГРАФИЮ

Переводъ подъ ред. проф. М. Д. СИДОРЕНКО.



<http://mathesis.ru>
ОДЕССА 1912.

<http://mathesis.ru>

П. ГРОТЪ.

ВВЕДЕНИЕ

ВЪ ХИМИЧЕСКУЮ
КРИСТАЛЛОГРАФІЮ.

Переводъ съ нѣмецкаго І. Л. Левинтова

подъ редакціей профессора М. Д. СИДОРЕНКО.



Одесса 1911

<http://mathesis.ru>

ОДЕССА

Типографія Акціонернаго Южно-Русскаго Общества Печатнаго Дѣла
(Пушкинская ул., соб. д. № 18).

<http://mathesis.ru>

Отъ редактора.

Нѣскольکو лѣтъ тому назадъ вышелъ въ свѣтъ русскій переводъ капитальнаго труда профессора Р. Groth'a „Physikalische Krystallographie und Einleitung in die wichtigsten Substanzen“, сдѣланный А. П. Нечаевымъ подъ редакціей и съ дополненіями профессора Ф. Л. Левинсона-Лессинга („Физическая кристаллографія и введеніе къ изученію кристаллографическихъ свойствъ важнѣйшихъ соединеній“. С.-Петербургъ. Изданіе К. Л. Риккера 1897 г.).

Въ 1904 году появилось въ Германіи не менѣе выдающееся произведеніе того же автора — „Einleitung in die chemische Krystallographie“ von P. Groth. Leipzig. Verlag W. Engelmann, — представляющее собою прямое продолженіе вышеназваннаго труда. На оба данныя произведенія Грота должно смотрѣть, какъ на два отдѣла одного общаго курса кристаллографіи.

Существованіе же въ русскомъ переводѣ только одного перваго отдѣла (морфологическая и физическая кристаллографія) и отсутствіе втораго (химическая кристаллографія) побудило книгоиздательство „Mathesis“ издать подлежащій русскій переводъ и второю вышеупомянутой работы мюнхенскаго ученаго, снискавшаго себѣ большую извѣстность повсюду и оказывающаго значительное вліяніе на развитіе минералогіи и въ Россіи.

Профессоръ *М. Д. Сидоренко.*

Одесса.

<http://mathesis.ru>

Предисловіе.

Въ предлагаемомъ небольшомъ учебникѣ общей химической кристаллографіи авторъ старался представить открытыя до настоящаго времени соотношенія между свойствами кристаллическихъ тѣлъ и ихъ химической конституціей, исходя изъ опредѣленнаго воззрѣнія относительно структуры кристалловъ. При этомъ предполагается, что читатель знаетъ кристаллографическіе законы въ томъ объемѣ, въ которомъ они изложены авторомъ въ его учебникѣ физической кристаллографіи; въ этой книгѣ читатель можетъ справиться какъ относительно принятыхъ здѣсь обозначеній, такъ и о ближайшемъ обоснованіи теоріи кристаллической структуры и о необходимыхъ для этого геометрическихъ понятіяхъ. Для возможно бѣльшей простоты и краткости авторъ долженъ былъ отказаться отъ подробнаго изложенія различныхъ воззрѣній, которыя развились въ теченіе времени относительно названнаго вопроса; тотъ, кто интересуется историческимъ развитіемъ химической кристаллографіи, найдетъ краткую историческую обработку предмета въ III отдѣлѣ книги Фокка (Fock, „Einleitung in die chemische Krystallographie“, Leipzig 1888), въ особенности въ дополненномъ англійскомъ изданіи этой книги (W. J. Pope, Oxford 1895), и подробное полное изложеніе въ превосходной работѣ Арцруни (A. Arzruni, „Physikalische Chemie der Krystalle“, Braunschweig, 1893; эта же работа составляетъ часть I тома подробнаго учебника химіи Грагама-Отто (Graham-Otto). — Работы, появившіяся въ этой области за послѣднее время, можно найти частью въ оригиналахъ, частью же въ видѣ рефератовъ въ соответственныхъ томахъ журнала „Zeitschr. f. Krystallographie“.

Изслѣдованіе зависимости свойствъ кристаллическихъ тѣлъ отъ ихъ химической природы относится собственно къ области физической химіи, представители которой однако въ періодѣ быстрого развитія этой науки занимались преимущественно изученіемъ аморфныхъ веществъ (главнымъ образомъ растворовъ). Лишь въ послѣднее время они стали удѣлять вниманіе также и кристаллическимъ тѣламъ; особенно много работъ появилось относительно такъ называемыхъ „смѣшанныхъ кристалловъ“, но изслѣдователи въ большинствѣ случаевъ ограничиваются либо теоретическими выводами изъ ученія о фазахъ, либо же опредѣленіемъ и изслѣдованіемъ кривыхъ плавленія. Какъ ни цѣнны подобныя изысканія, они не могутъ однако замѣнить собой точнаго изслѣдованія продуктовъ кристаллизации: это видно изъ того, что веществамъ, о кристаллографическихъ соотношеніяхъ которыхъ ничего неизвѣстно, дали названіе „изоморфныхъ“, основываясь на кривыхъ плавленія ихъ смѣсей. Это обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что законы, открытые на аморфныхъ тѣлахъ, не могутъ быть прямо примѣнены къ кристаллическимъ тѣламъ, принципиально столь отличнымъ отъ аморфныхъ; особенно же нужно замѣтить, что подъ понятіемъ „твердыхъ растворовъ“ смѣшиваются самыя разнородныя вещи; чтобы разобраться здѣсь, требуются дальнѣйшія изысканія. Но въ послѣднее время методы физической кристаллографіи, которые требуются для этой задачи, настолько усовершенствовались, что примѣненіе ихъ представителями физической химіи обѣщаетъ внести въ эту область полную ясность. Одна изъ задачъ предлагаемой книги — разработать тѣ точки зрѣнія, которыя открывали бы дальнѣйшимъ изысканіямъ возможность замѣнить однимъ общимъ закономъ всѣ найденныя до сихъ поръ соотношенія между свойствами кристалловъ и ихъ химической конституціей; большіе успѣхи, достигнутые въ послѣднее время теоретическимъ изслѣдованіемъ кристаллической структуры, существенно облегчаютъ эту задачу. При должномъ вниманіи къ этимъ точкамъ зрѣнія химическая кристаллографія можетъ стать одной изъ самыхъ благодарныхъ и привлекательныхъ отраслей физической химіи.

Въ заключеніе слѣдуетъ еще замѣтить, что предлагаемая книга опубликована лишь предварительно; авторъ въ теченіе ряда лѣтъ готовитъ трудъ, который посвященъ систематическому и критическому обзору произведенныхъ до настоящаго времени изслѣдованій о кристал-

лической формѣ и другихъ физическихъ свойствахъ кристаллическихъ тѣлъ. За послѣдніе годы автору въ этой работѣ любезно пришли на помощь Кор. Академіи Наукъ въ Вѣнѣ, Берлинѣ, Лейпцигѣ и Мюнхенѣ, давшія ему помощниковъ въ лицѣ д-ра Госнера (Gosner) и д-ра Главача (Hlawatsch); къ нимъ присоединился и д-ръ Штейнмецъ (Steinmetz), изслѣдованіе котораго, часто упоминаемое здѣсь, въ ближайшемъ будущемъ выйдетъ въ свѣтъ. Благодаря этому содѣйствію указанная работа подвинулась настолько, что скоро можно будетъ приступить къ ея печатанію.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	<i>Стр.</i>
Общія свѣдѣнія о кристаллической структурѣ и возможныхъ многообразіяхъ ея	1
Полиморфизмъ	14
Сравненіе кристаллической структуры химически родственныхъ тѣлъ (морфотропія)	31
Изоморфизмъ	57
А. Сходство кристаллической структуры въ соединеніяхъ съ аналогичной химической конституціей	57
В. Соотношенія между кристаллами и растворами изоморфныхъ тѣлъ	73
С. Изоморфныя смѣси	75
Полиморфные переходы изоморфныхъ смѣсей	84
Кристаллическія формы изоморфныхъ смѣсей	85
Оптическія свойства изоморфныхъ смѣсей	87
Молекулярныя соединенія	89
Рацемическія и оптически дѣятельныя тѣла	93

Общія свѣдѣнія о кристаллической структурѣ и возможныхъ многообразіяхъ ея.

Согласно молекулярной гипотезѣ принимаютъ, что въ твердыхъ тѣлахъ колебательныя движенія молекулъ совершаются черезъ опредѣленныя положенія равновѣсія, которыя могутъ быть совершенно нарушены лишь подъ вліяніемъ постороннихъ силъ. Въ такомъ случаѣ пространственное распредѣленіе этихъ положеній равновѣсія въ кристаллическомъ тѣлѣ должно быть правильнымъ. Это расположеніе называется „кристаллической структурой“ тѣла.

Физическая кристаллографія съ одной стороны учитъ насъ, что лишь общая и полная теорія кристаллической структуры даетъ намъ совокупность закономерностей формы кристалловъ и другихъ ихъ физическихъ свойствъ, и съ другой стороны она показываетъ намъ, какимъ образомъ можно, зная эти свойства, вывести заключеніе о кристаллической структурѣ тѣла. Для этого необходимо знать его оптическія свойства, его сцѣпленіе и т. д., въ особенности же необходимо съ возможно большей полнотой знать комплексъ его кристаллическихъ плоскостей, т. е. формы кристаллизаціи тѣла при всевозможныхъ условіяхъ: это даетъ возможность установить, какія изъ возможныхъ плоскостей комплекса при всѣхъ обстоятельствахъ находятся въ наиболѣе благоприятныхъ условіяхъ въ отношеніи своего развитія, а именно, совпадаютъ съ основными плоскостями правильной структуры. Если затѣмъ примемъ послѣднія за основныя плоскости кристалла при правильной установкѣ его, то отношенія его основныхъ параметровъ даютъ намъ также отношенія разстояній положеній равновѣсія по главнымъ направленіямъ кристалла. Мы получаемъ тогда картину внутренняго строенія кристаллическаго тѣла, которая даетъ намъ возможность вывести изъ этой структуры извѣстныя свойства тѣла, — и хотя природа самихъ внутреннихъ силъ

намъ неизвѣстна ¹⁾, мы все же имѣемъ право принять, что найденное такимъ образомъ расположеніе есть то самое, которое имѣютъ положенія равновѣсія подѣ дѣйствіемъ этихъ силъ.

Такъ какъ равновѣсіе въ кристаллической структурѣ зависитъ отъ состоянія движенія матеріальныхъ частицъ, то устойчивость этого равновѣсія должна мѣняться вмѣстѣ съ температурой. — Далѣе, такъ какъ каждое образованіе можетъ обладать нѣсколькими устойчивыми положеніями равновѣсія, но различной устойчивости, то отсюда слѣдуетъ, что опредѣленное кристаллическое строеніе соотвѣтствуетъ самому устойчивому виду равновѣсія лишь внутри опредѣленнаго температурнаго промежутка (предполагая постоянное давленіе); внѣ же этого промежутка другіе виды расположенія обладаютъ болѣе устойчивымъ равновѣсіемъ. При переходѣ черезъ границу между двумя такими температурными промежутками прежнее кристаллическое строеніе можетъ еще, правда, соотвѣтствовать устойчивому состоянію равновѣсія; но это состояніе уже не будетъ обладать наибольшей возможной степенью устойчивости. Поэтому при надлежащихъ условіяхъ можетъ произойти превращеніе въ болѣе устойчивое состояніе, и возникаетъ другое видоизмѣненіе (модификація) тѣла съ другимъ кристаллическимъ строеніемъ, и сообразно этому съ другими физическими свойствами; при этомъ происходитъ непрерывное измѣненіе векторіальныхъ, а въ общемъ также и скалярныхъ свойствъ тѣла ²⁾.

Свойство тѣлъ принимать при различныхъ обстоятельствахъ различное кристаллическое строеніе и вмѣстѣ съ тѣмъ различную кристаллическую форму называется полиморфизмомъ или физической изомеріей, и эти различныя состоянія одного тѣла называются „полиморфными модификаціями“ его. Такъ какъ эти состоянія отличаются одно отъ другого лишь кристаллическимъ строеніемъ, то различіе прекращается, если путемъ плавленія или растворенія, или испаренія

¹⁾ Лордъ Кельвинъ попытался (Phil. Mag. 1902, 4, 139 и сл.) вывести теоретическимъ путемъ изъ нѣкоторыхъ простыхъ допущеній возможность существованія нѣсколькихъ расположеній съ устойчивымъ равновѣсіемъ.

²⁾ Подобно температурѣ, давленіе тоже вызываетъ измѣненіе состоянія равновѣсія; благодаря этому обстоятельству Тамману удалось открыть превращенія въ такія модификаціи, которыя раньше были неизвѣстны, напри- мѣръ, въ случаѣ льда и фенола.

привести тѣло въ аморфное состояніе. Если, несмотря на это, различія еще не исчезаютъ, то они должны корениться въ различныхъ свойствахъ самихъ молекулъ, изъ которыхъ построенъ кристаллъ, и мы въ этомъ случаѣ имѣемъ предъ собой „химически изомерныя“ тѣла. Два химическихъ изомера, подобно двумъ полиморфнымъ модификаціямъ одного тѣла, отличаются другъ отъ друга кристаллической структурой.

Въ обоихъ случаяхъ, однако, можетъ имѣть мѣсто извѣстное сходство въ кристаллическихъ формахъ. Такъ какъ въ настоящее время общія закономерности соотношеній между кристаллической формой полиморфныхъ и изомерныхъ веществъ еще не выяснены, то на основаніи различія въ кристаллическомъ строеніи двухъ тѣлъ одинаковаго химическаго состава нельзя узнать, имѣемъ ли мы дѣло съ физическими или же съ химическими изомерами.

Рѣшеніе этого вопроса не вызываетъ никакихъ сомнѣній въ томъ случаѣ, когда оба тѣла реагируютъ различнымъ образомъ въ расплавленномъ или растворенномъ, или парообразномъ состояніи, такъ какъ въ этомъ случаѣ мы несомнѣнно имѣемъ предъ собой химически изомерныя (или химически полимерныя тѣла). Иногда встрѣчаются однако химически изомерныя тѣла, которыя такъ легко превращаются другъ въ друга, что они даютъ идентичные расплавленные массы или растворы, или пары, и въ этомъ случаѣ кристаллы одного тѣла могутъ также нарастать въ расплавленной массѣ или въ растворѣ, или въ парахъ другого тѣла, подобно тому какъ кристаллы одной полиморфной модификаціи тѣла растутъ въ расплавленной массѣ или въ растворѣ, или въ парахъ другой модификаціи того же тѣла.

Характернымъ свойствомъ полиморфныхъ модификацій является способность ихъ превращаться другъ въ друга при одномъ лишь измѣненіи температуры, безъ содѣйствія растворителя, безъ помощи плавленія или перехода въ парообразное состояніе. Это непосредственное превращеніе одного кристаллическаго состоянія въ другое очень ясно можно констатировать съ помощью такъ называемаго кристаллизационнаго микроскопа О. Лемана, позволяющаго слѣдить за измѣненіемъ препарата подъ вліяніемъ измѣненія температуры ¹⁾. Такъ какъ двѣ полиморфныя модификаціи отличаются другъ отъ друга своими формами роста, оптическими свойствами и т. д., то мы сейчасъ же замѣчаемъ моментъ, когда въ препаратѣ при нѣкоторомъ измѣненіи температуры возникаетъ другая модификація (при перекрещенныхъ нѣколыхъ особенно легко въ томъ случаѣ, когда одна изъ модификацій обладаетъ простымъ преломленіемъ), и мы можемъ въ то же время установить,

¹⁾ Объ этомъ приборѣ см.: О. Lehmann, *Molekularphysik*, Leipzig 1888, I, 133 и сл.

какая изъ двухъ модификацій является устойчивой при данной температурѣ, такъ какъ устойчивая модификація растетъ на счетъ другой. Такимъ путемъ О. Леманъ открылъ во многихъ тѣлахъ существованіе различныхъ полиморфныхъ модификацій (см. его *Molekularphysik* и многочисленныя статьи въ *Zeitschr. f. Kryst. u. dr.*).

Кристаллизационный микроскопъ можно также примѣнять съ пользою для рѣшенія вопроса, находятся ли два данныхъ кристаллическихъ тѣла въ отношеніи химической или физической изомеріи; съ этой цѣлью мы расплавляемъ одно изъ тѣлъ на предметномъ стеклѣ и затѣмъ, во время охлаждения, притрагиваемся къ одному мѣсту расплавленной массы кристалликомъ одного изъ двухъ испытуемыхъ тѣлъ, и къ другому мѣсту — кристалликомъ второго тѣла. Если оба кристалла растутъ въ расплавленной массѣ вплоть до взаимнаго прикосновенія, а затѣмъ одинъ кристаллъ растетъ на счетъ другого (для чего часто требуется повторное нагреваніе), то мы имѣемъ здѣсь двѣ полиморфныя модификаціи одного тѣла. Если же лишь одинъ изъ двухъ взятыхъ для прививки кристалловъ растетъ при соприкосновеніи съ расплавленной массой, или же если оба растутъ, но возникшія кристаллическія образованія при взаимномъ соприкосновеніи остаются индифферентными другъ къ другу даже при повышеніи температуры, то и испытуемыя тѣла слѣдуетъ признать двумя химическими изомерами. Измѣненіе температуры необходимо по той причинѣ, что скорость превращенія полиморфныхъ модификацій при болѣе низкой температурѣ можетъ быть чрезвычайно мала, такъ что при обыкновенной температурѣ нѣкоторыя могутъ цѣлыми годами существовать безъ измѣненія, находясь въ соприкосновеніи другъ съ другомъ. Необходимо наблюдать самымъ тщательнымъ образомъ, чтобы не примѣшались растворители даже въ слѣдахъ, потому что въ нѣкоторыхъ химически изомерныхъ (тавтомерныхъ) тѣлахъ, которыя превращаются другъ въ друга лишь въ растворѣ, превращеніе можетъ быть вызвано даже совершенно ничтожными количествами растворителя, и такимъ образомъ можетъ показаться, что одно кристаллическое состояніе непосредственно перешло въ другое. (см. Schaut, *Ann. d. Chem.* 1898, **300**, 233 и диссертацию его: „Die Arten der Isomerie“, Marburg 1897). Слѣдуетъ, впрочемъ, замѣтить, что нѣкоторые химические изомеры, какъ показываютъ наблюденія, могутъ превращаться другъ въ друга даже при отсутствіи всякихъ слѣдовъ растворителя. (см. Wegscheider, *Sitz.-Ber. d. Akad. Wien* 1901, **110** II, 918, *Monatshefte f. Chem.* **22**, 919). Съ другой стороны, при содѣйствіи растворителя превращеніе можетъ имѣть мѣсто и въ полиморфныхъ модификаціяхъ. Вопросъ, имѣемъ ли мы предъ собой изомерию или полиморфизмъ въ сомнительныхъ случаяхъ однако можетъ быть рѣшенъ путемъ сравненія точекъ плавленія обѣихъ кристаллическихъ формъ (см. Wegscheider, *Ibid.* стр. 919 и 920 и сл., въ особенности Bruni, *Rend. Accad. Lincei, Rom* 1902 (5) **11**, I, 386; *Gazz. chim.* 1903, **33**, I, 100).

Помимо химической изомеріи, отъ полиморфіи слѣдуетъ отличать еще другое явленіе, которое мы будемъ называть полисимметрией. Оно встрѣчается въ тѣлахъ, имѣющихъ такъ называемую

псевдосимметрическую кристаллическую форму, т. е. такихъ тѣлахъ, кристаллическое строеніе которыхъ приближается къ болѣе высокой по симметріи формѣ. Сюда относятся, напримѣръ, ромбическія, моноклиническія или триклиническія кристаллическія структуры, въ которыхъ весьма мало отличаются другъ отъ друга разстоянія между ближайшими другъ къ другу однородными матеріальными частицами, расположенными по тремъ направленимъ въ одной плоскости; эти направленія пересѣкаются между собою почти подъ равными углами. Тѣло такой структуры обнаруживаетъ „псевдогексагональную“ кристаллическую форму: хотя плоскости, дополняющія другъ друга до кажущейся гексагональной формы, и не вполне равноцѣны, но вслѣдствіе очень сходнаго расположенія частицъ въ этихъ плоскостяхъ при образованіи кристалла онѣ находятся въ одинаково благоприятныхъ условіяхъ, вслѣдствіе чего онѣ обыкновенно являются развившимися совмѣстнымъ и одинаковымъ образомъ; кристаллическая форма въ такомъ случаѣ—ложно гексагональная, и мы можемъ представлять себѣ, что она образовалась изъ дѣйствительно гексагональной формы путемъ незначительной гомогенной деформации; такъ напримѣръ, образованіе псевдогексагональной ромбической формы можно объяснить натяженіями, равномѣрно дѣйствовавшими во всѣхъ пунктахъ кристалла, или давленіемъ въ направленіи одной изъ боковыхъ осей, моноклинической—натяженіемъ въ косомъ направленіи, лежащемъ въ одной изъ плоскостей гексагональной призмы, наконецъ, триклинической—натяженіемъ или давленіемъ произвольнаго направленія. Кристаллическія структуры описаннаго рода, какъ извѣстно изъ физической кристаллографіи, обладаютъ троякаго рода положеніями, въ которыхъ онѣ находятся въ равновѣсіи другъ съ другомъ: это видно изъ того, что онѣ обыкновенно встрѣчаются въ видѣ тройниковыхъ срощеній по плоскостямъ гексагональной призмы (т. н. „миметическія образованія“). При обычномъ въ этомъ случаѣ построеніи изъ тонкихъ двойниковыхъ пластинокъ отклоненія угловъ отъ тѣхъ величинъ, которыя они имѣютъ въ дѣйствительно гексагональномъ кристаллѣ, тѣмъ больше выравниваются, чѣмъ тоньше пластинки, чѣмъ чаще, слѣдовательно, чередуются три положенія въ построеніи всего кристалла. Наконецъ, если эта смѣна совершается правильнымъ образомъ, но на такихъ малыхъ разстояніяхъ, что даже подъ микроскопомъ нельзя болѣе увидѣть двойниковаго строенія, то возникаетъ образованіе, котораго нельзя отличить

отъ простаго гексагональнаго кристалла. Въ этомъ случаѣ соответствующее вещество встрѣчается въ двухъ различныхъ на видъ модификаціяхъ, гексагональной и ромбической (или соот. моноклинической и триклинической) псевдогексагональной съ двойниковымъ образованіемъ. Но такъ какъ мы здѣсь имѣемъ не различный видъ кристаллической структуры, какъ въ случаѣ полиморфизма, но различный видъ построения изъ кристаллическихъ структуръ одинаковаго рода, то мы будемъ называть тѣла, встрѣчающіяся въ подобныхъ модификаціяхъ различной симметріи, „полисимметричными“, въ отличіе отъ полиморфныхъ, и отдѣльных, весьма сходныхъ по формѣ, но отличныхъ по симметріи модификацій, — „полисимметричными“.

Перегруппировка въ двойниковое строение, т. е. образованіе двойниковыхъ пластинокъ, можетъ быть вызвана давленіемъ или натяженіемъ, а также путемъ измѣненія температуры кристалла. Состояніе равновѣсія для того законѣрнаго построения, при которомъ кристаллъ имѣетъ на видъ совершенно простую форму болѣе высокой симметріи, можетъ даже быть связано съ опредѣленными температурными границами, и въ подобномъ случаѣ не только при нагрѣваніи полисинтетическаго двойниковаго кристалла въ немъ могутъ возникнуть новыя распознаваемые пластинки, но и при достиженіи предѣльной температуры сразу наступаетъ кажущееся превращеніе въ болѣе высокую симметрическую форму. Такъ какъ послѣдняя построена изъ той же структуры, какъ и менѣе симметричная, отличаясь лишь правильнымъ чередованіемъ, то свойства ея могутъ быть выведены изъ свойствъ этой менѣе симметричной структуры, тогда какъ въ полиморфныхъ модификаціяхъ это не имѣетъ мѣста. Для оптическихъ свойствъ этотъ выводъ данъ въ развитой Малларомъ (Mallard) теоріи оптическихъ свойствъ кристаллическихъ пакетовъ; особенно интереснымъ является случай энантиоморфнаго построения правовращающаго или лѣвовращающаго оптически однооснаго кристалла (кварца) изъ псевдогексагональныхъ пластинокъ.

Разсмотримъ подробнѣе нѣсколько примѣровъ полисимметрическихъ тѣлъ.

Уранилмагніевонатріевый ацетатъ ($C_2H_3O_2$)₂(UO₂)₃MgNa.9H₂O, согласно изслѣдованію Вырубова (Bull. soc. fr. min. 1901, 24, 93 и сл., Zeitschr. f. Kryst. 37, 192 и сл.), кристаллизуется при 15° въ простыхъ моноклиническихъ кристаллахъ, которые величиной своихъ угловъ мало отличаются отъ таблицеобразной (вслѣдствіе развитія базиса {111}) комбинаціи двухъ ромбое-

дровъ $\{100\}$ и $\{11\bar{1}\}$ съ гексагональной бипирамидой и призмой второго рода: кристаллы эти, слѣдовательно, псевдотригональны. При нѣскольکو болѣе высокой температурѣ въ нихъ образуются двойниковые секторы по псевдогексагональнымъ призматическимъ поверхностямъ $\{110\}$ и $\{130\}$, съ возрастаніемъ температуры образующіеся двойники становятся все болѣе и болѣе тонкими, и затѣмъ внезапно основной пинакоидъ въ параллельно поляризованномъ свѣтѣ обнаруживаетъ простое преломленіе, т. е. кристаллъ превратился въ оптически одноосный тригональный. Штейнмецъ нашелъ, что температура превращенія есть 28° , и доказалъ dilatометрическимъ путемъ, что при превращеніи плотность совершенно не измѣняется; кривая расширенія непрерывна и почти прямолинейна съ незначительнымъ измѣненіемъ направленія при 28° , указывающимъ, что при этой температурѣ коэффициентъ расширенія испытываетъ благодаря теплотѣ небольшое измѣненіе. Какъ показываетъ полученная этимъ же изслѣдователемъ кривая охлажденія, превращеніе не сопровождается замѣтнымъ выдѣленіемъ тепла.

Хлороплатинатъ изопропиламина $PtCl_6(NH_3 \cdot C_3H_7)_2$ образуетъ по Рису (Zeitschr. f. Kryst 1902, 36, 329) кажущіеся ромбическіе кристаллы; оптическое изслѣдованіе показываетъ однако, что они сплошь сложены изъ моноклиническихъ пластинокъ, развитыхъ по пинакоиду $\{100\}$; при нагрѣваніи до 32° пластинки внезапно исчезаютъ, и кристаллы обнаруживаютъ всѣ свойства простыхъ ромбическихъ кристалловъ, которые при охлажденіи ниже 32° снова превращаются въ псевдоромбическое образованіе, построенное изъ двойниковыхъ пластинокъ. Въ этомъ веществѣ Штейнмецъ тоже не нашелъ никакого измѣненія плотности при точкѣ превращенія, и даже коэффициентъ превращенія не обнаруживаетъ никакой замѣтной разницы ниже 32° и выше; какъ показываетъ кривая охлажденія, удѣльная теплота тоже не мѣняется при превращеніи.

Другимъ поучительнымъ примѣромъ является т. н. „глазеритъ“, или калиевонатріевая соль сѣрной кислоты $(SO_4)_2 K_3Na$ и аналогичный хроматъ $(CrO_4)_2 K_3Na$, которые по изслѣдованію Госнера (Gossner) псевдогексагональны (моноклин. сист.), но встрѣчаются всегда въ миметическихъ сросткахъ, которые обнаруживаютъ тѣмъ большее сходство съ простыми кристаллами болѣе высокой симметріи, чѣмъ выше была температура кристаллизаціи; сообразно съ этимъ они превращаются при нагрѣваніи въ оптически одноосное образованіе, при чемъ плотность и количество теплоты не испытываютъ непрерывнаго измѣненія.

Наиболѣе давно извѣстно явленіе въ калиевомъ полевоомъ шпатѣ Si_3O_8AlK , кристаллы котораго отчасти обнаруживаютъ свойства совершенно простыхъ моноклиническихъ кристалловъ, отчасти же составлены изъ тонкихъ триклиническихъ пластинокъ, сложенныхъ по двумъ законамъ, при чемъ нерѣдко въ нѣкоторыхъ мѣстахъ одного и того же кристалла нельзя замѣтить никакой пластинчатости даже при сильнѣйшемъ увеличеніи; эти мѣста, въ которыхъ кристаллъ ничѣмъ не отличается отъ простаго моноклиническаго, слѣдуетъ поэтому разсматривать, какъ составленные изъ субмикроскопическихъ двойниковыхъ пластинокъ.

Между псевдосимметрическими и миметическими кристаллами встрѣчаются однако и такіе, въ которыхъ мы имѣемъ не превращеніе въ кажущуюся простую форму болѣе высокой симметріи, но превращеніе въ собственномъ смыслѣ слова, т. е. полиморфное превращеніе. Это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

Хлоралюминатъ кальція $AlO_3Ca (CaCl) \cdot 5H_2O$ образуетъ по Фриделю (Bull. soc. fr. min. 1897, 20, 122 и сл., Zeitschr. f. Kryst. 31, 72) кажущіяся гексагональныя таблицы, которыя въ дѣйствительности однако представляютъ собой моноклиническіе тройники: при 36° исчезаютъ границы и слабо входящіе углы, и таблица становится оптически одноосной. По дилатометрическому изслѣдованію Штейнмеца при этомъ наступаетъ внезапное уменьшеніе объема.

Сходныя свойства обнаруживаетъ борацитъ, псевдокубическіе кристаллы котораго построены изъ множества ромбическихъ пластинокъ; при 265° кристаллы борацита превращаются въ дѣйствительно кубическіе, которые обладаютъ простымъ преломленіемъ; при этомъ происходитъ явственное сжатіе и значительное выдѣленіе тепла.

Сѣрнокалиевая соль SO_4K_2 образуетъ прекрасныя псевдогексагональныя таблицы ромбической системы, большей частью съ тройниковымъ сращеніемъ, которое повышается при нагрѣваніи, такъ что кристаллы тогда оказываются цѣликомъ составленными изъ тонкихъ пластинокъ по $\{110\}$ и $\{130\}$ (въ простыхъ кристаллахъ при нагрѣваніи тоже образуются двойниковыя пластинки). Между 600° и 650° происходитъ (по Малляру) внезапное превращеніе въ простой оптически одноосный кристаллъ, двупреломленіе котораго однако значительно сильнѣе и имѣетъ противоположный знакъ, такъ что нельзя предположить, что онъ построенъ правильнымъ образомъ изъ субмикроскопическихъ пластинокъ ромбической модификаціи.

Совершенно сходное явленіе обнаруживаетъ псевдокубическій лейцитъ; превращеніе его при температурѣ около 560° , вѣроятно, тоже полиморфно. Вслѣдствіе высокой температуры, при которой происходитъ превращеніе послѣднихъ двухъ тѣлъ, объемы и термическія соотношенія при точкѣ превращенія остаются пока неизслѣдованными.

Данныя относительно одной важной группы минераловъ, а именно пироксеновъ, доказываютъ, наконецъ, что одно и то же тѣло также можетъ кристаллизоваться какъ въ полисимметрическихъ, такъ и въ полиморфныхъ модификаціяхъ. Соединеніе SiO_3R , гдѣ R есть двувалентный металлъ (Mg , Mn , Fe и т. д.), встрѣчается: 1) въ моноклиническихъ кристаллахъ, которые часто образуютъ пластинчатые двойники кажущейся ромбической формы, 2) въ ромбическихъ кристаллахъ, имѣющихъ въ точности такую форму, которая получится, если двойниковыя пластинки предыдущихъ кристалловъ сдѣлаются субмикроскопическими, и, наконецъ, 3) въ три-

клиническихъ кристаллахъ существенно уклоняющейся формы, отъ которой невозможно путемъ двойниковыхъ образований перейти къ двумъ первымъ. Въ силу этого слѣдуетъ предположить, что первыя двѣ формы находятся въ отношеніи полисимметріи, третья же находится въ отношеніи полиморфизма, въ данномъ случаѣ диморфизма, къ первымъ двумъ.

Другой примѣръ мы находимъ въ двойныхъ сульфатахъ SO_4LiK и $SO_4Li.NH_4$; первый образуетъ гексагонально-пирамидальные кристаллы, которые вращаютъ плоскость поляризаціи, такъ что ихъ строеніе слѣдуетъ разсматривать, какъ пластинчатое параллельно гексагональному основанію и винтообразно полисинтетическое. Аналогичная аммоніевая соль существуетъ дѣйствительно въ ромбическихъ кристаллахъ превосходнаго псевдогексагональнаго строенія; они часто образуютъ тройники пластинчатого строенія параллельно базису, при чемъ пластинчатость часто бываетъ столь тонка, что кристаллы оказываются почти одноосными и обнаруживаютъ явственное вращеніе плоскости поляризаціи. Но эта ромбическая или гексагональная форма аммоніеволітеваго сульфата при обыкновенной температурѣ не самая устойчивая; она образуется лишь изъ теплаго раствора, тогда какъ изъ холодной воды возникаетъ другая (полиморфная) модификація; хотя послѣдняя тоже относится къ ромбической системѣ, но она обладаетъ совершенно иной кристаллической структурой.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ такимъ образомъ, что во многихъ случаяхъ лишь ближайшее изслѣдованіе можетъ показать, являются ли различныя кристаллическія модификаціи тѣла полисимметричными или полиморфными; тѣмъ не менѣе, явленія полисимметріи и полиморфизма столь существенно отличаются другъ отъ друга, что ихъ слѣдуетъ приписать различнымъ причинамъ. Эти различія можно формулировать слѣдующимъ образомъ.

Кристаллы той полисимметрической формы вещества, въ которой нельзя уже различить двойниковаго сложенія, суть лишь кажущіяся однородныя тѣла; они отличаются отъ простыхъ или двойниковыхъ кристалловъ съ низшей симметріей лишь тѣми свойствами, которые обуславливаются родомъ построенія ихъ изъ этихъ кристалловъ; между обѣими формами могутъ существовать непрерывные переходы съ промежуточными свойствами; кромѣ того нѣтъ необходимости, чтобы во всѣхъ случаяхъ превращеніе изъ одной формы въ другую происходило при определенной температурѣ.

Полиморфныя же модификаціи представляютъ собою дѣйствительно различныя модификаціи (фазы). При переходѣ изъ одной въ другую въ общемъ имѣетъ мѣсто рѣзкое измѣненіе всѣхъ свойствъ, какъ скалярныхъ, такъ и векторіальныхъ, и превращеніе происходитъ (предполагая равное давленіе и исключая замедленія, вызванныя перенагрѣваніемъ или переохлажденіемъ) при определенной температурѣ, которая называется точкой превращенія.

Если различіе полиморфныхъ модификацій тѣла обусловливается, какъ мы приняли вначалѣ, различнымъ расположеніемъ мельчайшихъ частичекъ вещества его, то возникаетъ вопросъ, тождественны ли эти мельчайшія частицы, т. н. „кристаллическія молекулы“, съ молекулами въ химическомъ смыслѣ, или же каждая изъ нихъ составлена, какъ часто принимаютъ, изъ нѣкотораго числа химическихъ молекулъ. Такъ какъ непосредственное опредѣленіе размѣровъ молекулъ тѣла возможно лишь тогда, когда тѣло находится въ растворѣ или газообразномъ состояніи, то для рѣшенія этого вопроса пробовали примѣнить косвенный методъ, основанный на теоріи такъ называемыхъ „твердыхъ растворовъ“ (см. Вантгофъ, Vorles. ü. theog. u. phys. Chemie, 1899, 2, 65 и сл.). Но результаты этихъ опытовъ требуютъ для своего истолкованія столь разнообразныхъ допущеній, что этотъ способъ опредѣленія размѣровъ молекулъ не можетъ считаться совершенно безупречнымъ. Можно однако показать, что трудности этого вопроса устраняются, да и самый вопросъ становится безсодержательнымъ, коль скоро мы примемъ ту единственную теорію кристаллической структуры, которая въ состояніи объяснить всѣ встрѣчающіяся въ кристаллахъ возможныя симметрическія соотношенія: я имѣю въ виду „расширенную теорію кристаллическаго строенія“ (Zeitschr. f. Kryst. 14, 431 и сл.), которую Зонке установилъ въ 1888 г. Эта теорія гласитъ:

Кристаллъ состоитъ изъ конечнаго числа вставленныхъ одна въ другую правильныхъ системъ точекъ, которыя (системы) всѣ обладаютъ равными и одинаково направленными передвиженіями совмѣщенія (Deckschiebungen). Каждая изъ этихъ системъ точекъ составлена изъ однородныхъ матеріальныхъ частичекъ, но послѣднія могутъ однако быть неодинаковыми для различныхъ вставленныхъ одна въ другую

частныхъ системъ, изъ которыхъ составлена вся сложная система ¹⁾.

Вмѣсто молекулъ можно совершенно такимъ же образомъ представлять себѣ, что точки такой частичной системы образованы однородными атомами (Зонке, впрочемъ, имѣлъ уже эту теорію въ виду, но не развилъ ея); дѣйствительно, атомы подобно молекуламъ обладаютъ особенными направленіями, какъ доказываютъ ихъ валентность, стереоизомерія и другія химическія свойства, не говоря уже объ ихъ возможной сложности и ихъ локализованныхъ электрическихъ зарядахъ (или обтекающихъ ихъ опредѣленнымъ образомъ электрическихъ токахъ); послѣдніе мы должны считать источникомъ тѣхъ силъ, равновѣсіемъ которыхъ обуславливается кристаллическая структура. Въ такой частичной системѣ всѣ атомы были бы ориентированы параллельнымъ образомъ лишь въ томъ частномъ случаѣ, когда она образуетъ простую пространственную рѣшетку, вообще же она можетъ состоять изъ нѣсколькихъ вставленныхъ другъ въ друга пространственныхъ рѣшетокъ, которыя отличаются другъ отъ друга ориентировкой образующихъ ее атомовъ.

Если, напримѣръ, три такія правильныя системы точекъ съ равными перемѣщеніями совмѣщенія, изъ которыхъ одна составлена изъ атомовъ сѣры, другая изъ четыре раза большаго числа кислородныхъ атомовъ и третья изъ двойного числа калиевыхъ атомовъ, вложены одна въ другую такимъ образомъ, что существуетъ равновѣсіе, то получается кристаллическая структура, которая имѣетъ свойства и химическій составъ кристаллической сѣрнокалиевой соли и вполне удовлетворяетъ условіямъ „правильности“. Въ самомъ дѣлѣ, въ ней существуютъ на равныхъ, но неизмѣримо малыхъ разстояніяхъ другъ отъ друга, гомологичныя мѣста (мѣста одинаково ориентированныхъ атомовъ каждой пространственной рѣшетки), т. е. „точки, обладающія тѣмъ свойствомъ, что вокругъ каждой изъ нихъ распределение массы, параллельное одному какому-либо направленію въ кристаллѣ, одно и то же“.

¹⁾ Такимъ образомъ равенство ихъ не исключается въ этой теоріи, которая сама по себѣ имѣетъ чисто математическій характеръ, но въ силу механическихъ соображеній это равенство невѣроятно.

Но въ подобномъ образованіи, очевидно, нѣтъ вовсе мѣста для тѣхъ „молекулъ“, которыя мы знаемъ изъ ученія о газахъ, и исключительно отъ нашего произвола зависить, что мы назовемъ въ этомъ образованіи „единицей кристаллической структуры“ или „кристаллической молекулой“. Подобно тому, какъ мы произвольно выбираемъ тѣ или другія матеріальныя точки правильной системы точекъ и представляемъ ихъ себѣ соединенными въ болѣе тѣсную группу, съ такимъ же точно правомъ мы можемъ различнымъ образомъ объединять сосѣдніе атомы сѣры, кислорода и калия въ группу SO_4K_2 , или же двойное число въ группу $S_2O_8K_4$ и т. д. Вслѣдствіе того, что правильныя системы точекъ, состоящія изъ различныхъ атомовъ, вставлены другъ въ друга, при распаденіи кристаллической структуры, т. е. при плавленіи, раствореніи или испареніи кристалла, могутъ непосредственно образоваться химическія молекулы (а въ нѣкоторыхъ случаяхъ также и кратныя ихъ); исключительно лишь въ этомъ смыслѣ молекулы SO_4K_2 существуютъ въ структурѣ.

Легко понять, что полиморфныя модификаціи должны давать тождественныя расплавленныя массы, растворы или пары, если въ ихъ структурѣ взаимное положеніе содержащихся въ ней атомовъ одинаковаго рода, и лишь системы точекъ, т. е. составляющія ее (опредѣляющія кристаллическую структуру) пространственныя рѣшетки, или характерныя для послѣднихъ совмѣстительныя перемѣщенія, отличаются другъ отъ друга: въ самомъ дѣлѣ, при переходѣ въ аморфное состояніе эти системы точекъ, или рѣшетки, разрушаются. Въ химически изомерныхъ тѣлахъ взаимное положеніе атомовъ уже въ томъ объемѣ, который содержитъ группу смежныхъ атомовъ, соответствующую химической молекулѣ, неодинаково, а вслѣдствіе этого неодинаковы, конечно, и построенныя изъ нихъ системы точекъ и лежащая въ основаніи послѣднихъ характерная для всей структуры пространственная рѣшетка.

Въ случаѣ кристаллическаго элемента, теорія сводится къ одной лишь правильной системѣ точекъ, которая составлена изъ вставленныхъ одна въ другую пространственныхъ однородныхъ рѣшетокъ такимъ образомъ, что атомы образуютъ болѣе тѣсныя группы („*n*-точія“ Зонке). Такъ какъ это возможно разнообразными способами, и кромѣ того сами пространственныя рѣшетки вслѣдствіе полиморфизма могутъ быть неодинаковы, то для элементовъ полу-

чается возможность очень большого многообразія модификацій. Тѣ изъ нихъ, въ которыхъ вышеуказанныя болѣе тѣсныя группы кристаллической структуры отличаются другъ отъ друга числомъ или расположеніемъ составляющихъ ее атомовъ, распадаются при переходѣ въ аморфное или растворенное состояніе на молекулы, которыя находятся въ такомъ же отношеніи другъ къ другу, какъ молекулы химически изомерныхъ или полимерныхъ тѣлъ. Въ этомъ заключается объясненіе того факта, что извѣстныя такъ называемыя „аллотропныя модификаціи“ одного элемента, напримѣръ, желтый и красный фосфоръ, не даютъ тождественныхъ растворовъ или паровъ.

Изучаемыя ниже соотношенія между формой и химической конституціей кристалловъ ¹⁾ находятся, подобно явленіямъ полиморфизма, въ согласіи съ приведеннымъ выше воззрѣніемъ на структуру кристаллическихъ тѣлъ. Это воззрѣніе, какъ мы упомянули, можетъ объяснить также всѣ наблюдаемыя въ кристаллахъ симметрическія соотношенія.

¹⁾ Соотношенія морфотропіи, изоморфизма и т. д. мы разберемъ въ дальнѣйшихъ главахъ; здѣсь же мы упомянемъ лишь объ одномъ пунктѣ. Согласно принятой нами теоріи, кристаллическія структуры тѣхъ веществъ, въ составъ которыхъ входятъ однородные атомы въ количествѣ трехъ или шести (какъ Al_2O_3 , NO_3Na , CO_3Ca , $SiF_6Mg \cdot 6H_2O$, $(SO_4)_3FeNa_3 \cdot 3H_2O$, $C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_3(COO \cdot C_2H_5)_3$ и др.), содержать въ себѣ систему точекъ, построенную соотвѣтственно изъ „троеточій“ (или „шеститочій“), а такъ какъ симметрія этой системы должна оказывать вліяніе на симметрію комбинарованной системы, то этимъ объясняется, почему эти тѣла часто встрѣчаются въ тригональныхъ (или гексагональныхъ) кристаллическихъ формахъ.

Полиморфизмъ.

Согласно предыдущему понятіе полиморфизма слѣдуетъ относить лишь къ такимъ гомогеннымъ, физически различнымъ состояніямъ тѣла, различіе которыхъ основано на ихъ кристаллической структурѣ. Такъ какъ при превращеніи одной полиморфной модификаціи въ другую происходитъ непрерывное измѣненіе свойствъ, то точка превращенія обнаруживаетъ нѣкоторую аналогію съ точками плавленія и отвердѣванія. Дѣйствительно, при превращеніи изъ состоянія *A*, которое наиболѣе устойчиво при низшей температурѣ, въ состояніе *B*, которое устойчивѣе при болѣе высокой температурѣ, происходитъ выдѣленіе тепла, и при томъ состояніи *B* обыкновенно соотвѣтствуетъ бѣльшая теплоемкость и меньшая плотность, чѣмъ состоянію *A*. При температурѣ превращенія состоянія *A* и *B* находятся въ равновѣсіи, и эта точка обнаруживаетъ такую же зависимость отъ давленія, какъ и точка плавленія, т. е. если превращеніе состоянія *A* въ состояніе *B* сопряжено съ увеличеніемъ объема, то температура превращенія повышается съ давленіемъ по тому же самому закону, какъ и точка плавленія.

Переходъ температуры превращенія въ ту или другую сторону, не сопровождаемый въ то же время самимъ превращеніемъ, возможенъ, подобно переохлажденію жидкости ниже точки затвердѣванія, лишь въ такомъ случаѣ, когда къ тѣлу не примѣшано никакихъ слѣдовъ другой модификаціи. Если такой переходъ имѣетъ мѣсто, то тѣло находится въ томъ состояніи, которое по Оствальду (*Zeitschr. f. physik. Chemie* 1897, **22**, 302) называется метастабильнымъ потому что, хотя оно соотвѣтствуетъ устойчивому (стабильному) равновѣсію, но отличается отъ него тѣмъ, что нарушается ¹⁾ при одномъ лишь соприкосновеніи съ другой модифика-

¹⁾ Изъ различія между полиморфными и полисимметрическими тѣлами слѣдуетъ, что въ послѣднихъ метастабильное состояніе не можетъ имѣть мѣста.

щей, которая теперь является наиболѣе устойчивой, при чемъ наблюдается соотвѣтствующій тепловой эффектъ. Неустойчивымъ же (лябильнымъ) слѣдуетъ считать то состояніе, при которомъ превращеніе наступаетъ само собой, даже и безъ соприкосновенія со второй модификаціей. Въ обоихъ случаяхъ, превращеніе можетъ протекать очень быстро, но оно можетъ также, въ зависимости отъ неподатливости даннаго образованія, идти очень медленно. При температурахъ, близкихъ къ точкѣ превращенія, стремленіе къ превращенію и вмѣстѣ съ тѣмъ скорость превращенія естественнымъ образомъ возрастаетъ по мѣрѣ удаленія отъ этой точки равновѣсія; при дальнѣйшемъ же переохлажденіи непрерывно увеличивается инертность образованія, которая противодѣйствуетъ выше упомянутому стремленію, и эта неподатливость можетъ достигнуть такой степени, что скорость превращенія, начиная съ нѣкоторой опредѣленной температуры („температуры индифферентнаго состоянія“), становится равной нулю; обѣ модификаціи могутъ тогда существовать рядомъ, оставаясь повидимому совершенно индифферентными другъ къ другу. Подобное явленіе Гернецъ (Gernez) обнаружилъ въ сѣрѣ, а Шаумъ¹⁾ (Shaum) въ гексахлоркетодигидробензолѣ. Этимъ объясняется, почему метастабильная форма углекислаго кальція, арагонитъ, при обыкновенной температурѣ остается безъ измѣненія рядомъ съ устойчивой формой, кальцитомъ, и превращается въ него лишь при довольно высокой температурѣ, которая находится вблизи точки превращенія.

Ниже мы разсмотримъ подробнѣе нѣсколько примѣровъ тѣхъ, полиморфныя модификаціи которыхъ въ ихъ взаимоотношеніи были подвергнуты болѣе точному изслѣдованію.

Сѣра можетъ существовать въ рядѣ кристаллическихъ модификацій, изъ которыхъ двѣ, а именно, выдѣляющаяся обычно изъ растворителей ромбическая сѣра и кристаллизующаяся изъ сплавленной массы моноклиническая сѣра, относятся къ наиболѣе давно извѣстнымъ случаямъ диморфизма, открытымъ Митчерлихомъ (Abhandl. d. Akad. Berlin 1822. Gesammte Schriften von E. Mitscherlich, Berlin 1896, стр. 190 и слѣд.); онѣ изучены особенно подробно. Ромбическая модификація, обладающая болѣею плотностью и меньшей теплоемкостью, устойчива приблизительно до 96°, затѣмъ она переходитъ въ моноклиническую форму, поглощая теплоту (при обратномъ переходѣ происходитъ выдѣленіе теплоты). Нетрудно однако поднять темпе-

¹⁾ См. его диссертацию: „Die Arten der Isomerie“, Marburg 1897.

ратуру выше точки перехода, не вызывая самого перехода; путем осторожного повышения температуры и тщательного устранения малѣйших слѣдовъ моноклинической сѣры удается даже довести ромбическую сѣру, которая, начиная съ 96° , приходитъ въ метастабильное состояніе, до плавленія; послѣднее наступаетъ при $113\frac{1}{2}^{\circ}$, тогда какъ, въ случаѣ возникновенія моноклинической модификаціи, плавленіе происходитъ лишь при $119\frac{1}{2}^{\circ}$ (по наблюденіямъ Броди, Гернеца и Мутмана). Точно также полученная изъ сплавленнаго состоянія моноклиническая сѣра можетъ обратно быть значительно переохлаждена, даже до обыкновенной температуры, и переходъ не наступать, если только устранено всякое соприкосновеніе съ ромбической модификаціей. Скоро однако наступаетъ самопроизвольный переходъ (такъ что мы имѣемъ здѣсь уже неустойчивое состояніе), и разъ начавшись, онъ протекаетъ съ большой скоростью. Въ присутствіи другой модификаціи никогда нельзя переступить точки перехода. Мы можемъ поэтому опредѣлить температуру равновѣсія слѣдующимъ образомъ: мы подвергаемъ изслѣдованію подъ кристаллизационнымъ микроскопомъ Лемана (см. стр. 3) препаратъ, въ которомъ обѣ модификаціи соприкасаются другъ съ другомъ, и опредѣляемъ ту температуру, при которой термометрическая граница не перемѣщается ни въ ту, ни въ другую сторону. Болѣе точное опредѣленіе достигается съ помощью дилатометра, такъ какъ при переходѣ ромбической сѣры (уд. вѣсъ = 2,07) въ моноклиническую (уд. вѣсъ = 1,96) происходитъ значительное увеличеніе объема, а при обратномъ переходѣ — соотвѣтствующее сокращеніе объема. Райхеръ (*Zeitschr. f. Kryst.* 1884, **8**, 593 и сл.) нашелъ такимъ образомъ, что температура перехода равна $95,6^{\circ}$, и доказалъ, что она повышается съ увеличеніемъ давленія, а именно съ каждымъ увеличеніемъ давленія на одну атмосферу температура перехода повышается на $0,05^{\circ}$.

Если въ совершенно чистомъ сосудѣ осторожно охлаждать расплавленную сѣру ниже точки отвердѣванія, то въ переохлажденной жидкости можно вызвать кристаллизацію какъ одной, такъ и другой модификаціи путемъ соприкосновенія съ соотвѣтственнымъ кристалломъ, но при прочихъ равныхъ условіяхъ отвердѣваніе расплавленной массы въ ромбические кристаллы совершается въ 25—100 разъ быстрѣе, чѣмъ въ моноклиническіе (*Gernez, Compt. rend.* 1883, **97**, 1477; *Zeitschr. f. Kryst.* **11**, 102). Путемъ прививки моноклиническаго кристалла эта кристаллизація можетъ также быть вызвана и въ массѣ, переохлажденной ниже точки перехода. Понятно, что переходъ сѣры, отвердѣвшей въ моноклиническіе кристаллы, въ ромбическую черезъ соприкосновеніе съ послѣдней вблизи точки перехода совершается лишь медленно; скорость перехода становится тѣмъ больше, чѣмъ ниже температура опыта, но приблизительно при 50° она достигаетъ максимума и затѣмъ снова уменьшается, такъ что при -23° она почти равна нулю (*Gernez, Ann. d. chim. et phys.* 1886 (6), **7**, 233; *Zeitschr. f. Kryst.* **13**, 427).

Растворимость моноклинической сѣры больше, чѣмъ ромбической; относительно хлороформа, бензола и эфира доказано, что отношеніе растворимости обѣихъ модификацій соотвѣтствуетъ теоретической зависимости отъ теплоты перехода (*J. Meyer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie* 1902, **33**, 140).

Шпрингъ (Bull. Acad. Belg. 1880 (2), 49, 351) подвергнулъ свѣже изготовленную моноклиническую сѣру при 13° давленію въ 5000 атмосферъ; масса стала замѣтно тверже и приняла плотность и точку плавленія ромбической модификаціи.

Другимъ примѣромъ диморфизма, который тоже былъ открытъ Митчерлихомъ, является **йодидъ ртути** HgI_2 , который осаждается изъ растворовъ въ видѣ красныхъ тетрагональныхъ кристалловъ, а путемъ возгонки или изъ расплавленнаго состоянія получается въ формѣ желтыхъ ромбическихъ кристалловъ. Послѣдніе при охлажденіи переходятъ въ агрегатъ красныхъ, при чемъ выдѣляется теплота. Послѣдніе въ свою очередь путемъ осторожнаго нагрѣванія могутъ быть переведены обратно въ желтую модификацію. Шварцъ ¹⁾, которому мы обязаны очень тщательнымъ изслѣдованіемъ этого тѣла, нашелъ, что температура перехода равна $126,3^{\circ}$. Послѣднюю легко переступить, такъ какъ при нагрѣваніи красные кристаллы начинаютъ обнаруживать частичный переходъ обыкновенно лишь при 129° , и обратно, при полномъ отсутствіи красной модификаціи желтые кристаллы могутъ быть охлаждены даже до обыкновенной температуры; но при соприкосновеніи съ твердымъ тѣломъ (напримѣръ, если провести царапину) переходъ обыкновенно наступаетъ сейчасъ же. При превращеніи красной модификаціи въ желтую сразу происходитъ значительное расширеніе (Rodwell) и соотвѣтственно съ происходящимъ при этомъ выдѣленіемъ теплоты теплоемкость желтой модификаціи меньше, чѣмъ красной (Шварцъ).

Въ пустотѣ іодная ртуть испаряется довольно быстро и при болѣе низкихъ температурахъ, такъ что мы можемъ получить газообразную HgI_2 какъ изъ красной модификаціи (ниже 126°), такъ и изъ желтой (выше 126°). Если ввести въ эти пары болѣе холодное тѣло съ чистой поверхностью, то на ней всегда осаждаются кристаллы желтой модификаціи; если же это тѣло предварительно потереть слегка въ одномъ мѣстѣ кристаллами красной модификаціи, а въ другомъ мѣстѣ — кристаллами желтой, то на первомъ мѣстѣ осаждаются красные кристаллы, а на второмъ желтые кристаллы (Gernez, Compt. rend. 1899, 128, 1516. Ann. d. chim. et ph. 1900 (7), 20, 384 и слѣд.; Реф. въ Zeitschr. f. Kryst. 34, 312). Изъ растворовъ тоже можетъ возникнуть какъ красная, такъ и желтая модификація. Послѣдняя получается при быстромъ выдѣленіи даже и при обыкновенной температурѣ, напримѣръ, изъ пересыщеннаго раствора, или при образованіи путемъ химическаго взаимодействія (см. Lehmann, Molekularphysik 1, 631; Gernez, Compt. rend. 1903 136, 1322). Это вытекаетъ изъ правила Оствальда, о которомъ будетъ сказано ниже.

Перхлорэтанъ C_2Cl_6 при обыкновенной температурѣ кристаллизуется въ ромбической системѣ, но при нагрѣваніи переходитъ въ триклиническую,

¹⁾ W. Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschr. Univ. Göttingen 1892 (Реф. въ Zeitschr. f. Kryst. 25, 613). Въ этой работѣ сопоставлены также полностью результаты прежнихъ изслѣдованій.

а при еще болѣе высокой температурѣ въ кубическую модификацію (O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1882, 6, 584). Шварцъ (цитир. раб. стр. 45) опредѣлил объѣмъ температуры перехода: первая, при нагрѣваніи, равна 45° — 46° , а при охлажденіи 43° ; второй переходъ совершается какъ при нагрѣваніи, такъ и при охлажденіи ровно при $71,1^{\circ}$. безъ всякаго уклоненія отъ точки перехода. По опытамъ Штейнмеца оба превращенія сопровождаются значительнымъ увеличеніемъ объема, если они происходятъ при повышеніи температуры; такимъ образомъ ромбическая модификація (уд. вѣсъ = 2,091 по Госнеру: Zeitschr. f. Kryst. 1903, 38, 151) имѣетъ наибольшую плотность, кубическая — наименьшую.

Азотнокислый аммоній $NO_3(NH_4)$ по изслѣдованію Лемана (Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 106, см. также его Mol.-Phys. 1, 155) проходитъ отъ обыкновенной температуры до точки плавленія стабильные предѣлы не менѣе четырехъ модификацій; поэтому его слѣдуетъ назвать „тетраморфнымъ“. Сухая соль плавится при 168° , влажная же — при болѣе низкой температурѣ, растворяясь при этомъ въ очень маломъ количествѣ присутствующей влаги; въ обоихъ случаяхъ она отвердѣваетъ въ кристаллическіе скелеты съ простымъ лучепреломленіемъ. При $125,6^{\circ}$ сухая масса сразу дѣлается двупреломляющей, а въ случаѣ раствора образуются оптически одноосные кристаллы (ромбоэдры). Если растворъ охлаждается еще сильнѣе, то при $82,8^{\circ}$ изъ формъ роста предыдущей модификаціи образуются иглообразные ромбическіе кристаллы, и при томъ опредѣленнымъ образомъ ориентированные по отношенію къ упомянутымъ формамъ роста. Наконецъ, при $32,4^{\circ}$ эти ромбическіе кристаллы превращаются въ четвертую также ромбическую модификацію, а именно въ ту самую, которая при обыкновенной температурѣ получается въ видѣ большихъ кристалловъ изъ водныхъ растворовъ. Если нагрѣвать эту послѣднюю модификацію, то при соответствующихъ температурахъ она переходитъ послѣдовательно въ три остальныхъ модификаціи. Беллати и Романезе опредѣлили измѣненія плотности и теплоемкости при температурахъ перехода (Atti ist. sc. lett. и т. д., Venezia 1886 (6), 4, 1395; извлеченіе приведено въ Zeitschr. f. Kryst. 14, 78), а Шварцъ (Preisschr. Gött. 1892) точнѣе опредѣлил точки перехода, значения которыхъ приведены въ предыдущемъ вмѣсто найденныхъ раньше Леманомъ. Первые нашли слѣдующія среднія значенія теплоемкости:

отъ 0° — 32° (первая ромбическая модификація)	= 0,407
„ 32° — 83° (вторая „ „)	= 0,335
„ 83° — 124° (тригональная „ „)	= 0,426;

исходя изъ этихъ измѣреній, Шварцъ вычислилъ плотности и обратныя имъ величины, т. е. удѣльные объемы этихъ трехъ модификацій:

Первая ромбическая модификація	при 32°	$d = 1,6560$	уд. об. = 0,6039
Вторая „ „	{ „ 32	1,6021	0,6241
	„ 83	1,5875	0,6299
Тригональная „ „	„ 83	1,6093	0,6214.

При переходѣ послѣдней модификаціи въ кубическую снова происходитъ значительное приращеніе объема. Такимъ образомъ въ рассматриваемомъ случаѣ первый и третій переходы сопряжены съ увеличеніемъ объема, второй же съ уменьшеніемъ его; поэтому температура послѣдняго подобно точкѣ плавленія льда при измѣненіи давленія должна измѣняться въ противоположномъ направленіи сравнительно съ двумя другими температурами перехода, которыя должны слѣдовать общему правилу (см. Тамманн, *Krystallisieren und Schmelzen*, Leipzig 1903, стр. 300). Растворимость первой ромбической модификаціи съ повышеніемъ температуры правильно увеличивается до точки перехода; здѣсь происходитъ уменьшеніе растворимости, а затѣмъ снова правильное увеличеніе; переходу же въ тригональную модификацію соответствуетъ, напротивъ, внезапное увеличеніе растворимости, которое затѣмъ снова правильно повышается вмѣстѣ съ температурой (Шварцъ цит. раб.).

Какъ видно изъ предыдущихъ примѣровъ, образованіе полиморфныхъ модификацій прежде всего зависитъ отъ температуры, и поэтому изъ одного и того же растворителя при различныхъ температурахъ можно получить одну или другую форму. Примѣръ іодной ртути показываетъ однако, что возникновеніе той или другой модификаціи зависитъ еще и отъ другихъ условий. Такъ, напримѣръ, соль, на которой Митчерлихъ впервые (1821) обнаружилъ явленіе диморфизма, однонатріевая соль фосфорной кислоты $PO_4H_2Na \cdot H_2O$, кристаллизуется при охлажденіи теплаго воднаго раствора въ обыкновенной ромбической формѣ, тогда какъ при низкой температурѣ при нѣкоторыхъ (недостаточно изученныхъ) условіяхъ получается весьма неустойчивая вторая, тоже ромбическая модификація. Въ этомъ отношеніи ближе изслѣдовано выдѣленіе углекальціевой соли изъ углекислаго раствора, въ особенности благодаря основательнымъ изслѣдованіямъ Фатера (H. Vater, Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. *Zeitschr. f. Kryst.* 1893, **21**, 433—490, 1894, **22**, 209—228, 1895, **24**, 366—404, 1897, **27**, 477—504, 1899, **30**, 295—298, 485—508, **31**, 538—578, 1902, **35**, 149—178). Изъ чистыхъ растворовъ ниже $30^\circ C$. выкристаллизовывается всегда устойчивая ¹⁾ тригональная форма, известковый шпатель, тогда какъ изъ горячихъ растворовъ, въ особенности при быстромъ охлажденіи, выдѣляется метастабиль-

¹⁾ Что известковый шпатель (кальцитъ) при обыкновенной температурѣ является устойчивой, а арагонитъ — метастабильной модификаціи углекальціевой соли, доказывается большей растворимостью послѣдней (см. Foote. *Zeitschr. f. phys. Chemie* 1900, **33**, 740, извлеч. въ *Zeitschr. f. Kryst.* **36**, 294),

ная ромбическая модификація, арагонитъ. Если же въ растворѣ находятся ничтожные слѣды углестронціевой или углесвинцовой соли, то и при низкой температурѣ можетъ возникнуть арагонитъ (Credner, Journ. f. prakt. Chem. 1870 (2), 2, 292). Но и въ чистыхъ растворахъ перенасыщеніе можетъ вызвать возникновеніе другой модификаціи, какъ и въ случаѣ іодной ртути; это доказываютъ опыты Лекокъ де Буабодрана (Ann. d. chim. et phys. 1866 (4), 9, 173, 1869 (4), 18, 246; см. также J. M. Thomson, Journ. Chem. Soc. Lond. 1879, 196) съ купоросами: изъ пересыщенныхъ растворовъ сперва выдѣлялась чаще всего та форма, которая являлась менѣе устойчивой при данной температурѣ. Это происходитъ всегда въ томъ случаѣ, если къ пересыщенному раствору прикоснуться кристалломъ метастабильной модификаціи, тогда какъ прививка устойчивой формы, конечно, вызываетъ кристаллизацію послѣдней. Совершенно такимъ же образомъ въ расплавленной массѣ можно вызвать образованіе того или другого видоизмѣненія путемъ соприкосновенія съ соотвѣтствующимъ кристалломъ, но въ присутствіи малѣйшихъ слѣдовъ устойчивой модификаціи нельзя, конечно, вызвать выдѣленіе весьма мало устойчиваго (неустойчиваго или метастабильнаго) видоизмѣненія. Прекраснымъ примѣромъ можетъ служить бензофенонъ $CO_2C_6H_5_2$, который помимо обычно образующейся устойчивой ромбической формы (точка плавленія $48^\circ-49^\circ$) даетъ еще метастабильную (вѣроятно моноклиническую) модификацію, которая плавится при 26° ; послѣднюю получилъ Цинке (Zincke, Ver. d. d. chem. Ges. 1871, 4, 576) сперва случайно, при приготовленіи выше названнаго соединенія; потомъ онъ имѣлъ возможность вновь получить ее изъ расплавленной массы путемъ прививки осколка ея. Болѣе подробныя изслѣдованія обстоятельствъ, при которыхъ удастся получить изъ этой расплавленной массы вмѣсто устойчивой модификаціи метастабильную, произведены Шаумомъ и Шёнбекомъ (Schaum, Zeitschr. f. phys. Chem. 1898, 25, 725 и слѣд., Schönbeck, Beitr. z. Kenntn. d. polymorphen Körper, Dissert. Marburg 1901).

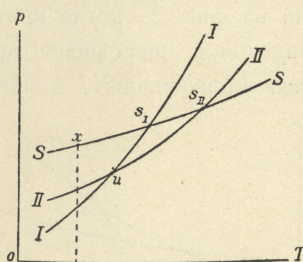
Аналогію этого самопроизвольнаго возникновенія такой менѣе устойчивой формы въ расплавленной массѣ мы находимъ въ упомянутомъ раньше выдѣленіи подобнаго рода модификаціи изъ пересыщеннаго раствора (несмотря на то, что менѣе устойчивая форма легче растворяется, и поэтому менѣе удалена отъ своей точки насы-

шенія, чѣмъ болѣе устойчивая, которая согласно этому должна была бы сперва образоваться), и, наконецъ, въ явленіяхъ при извѣстныхъ химическихъ реакціяхъ. Оствальдъ (Zeitschr. f. phys. Chem. 1897, 22, 306) соединилъ эти результаты въ слѣдующее предложеніе: „при выходѣ изъ одного какого-либо состоянія и переходѣ въ болѣе устойчивое отыскивается не самое устойчивое при данныхъ условіяхъ состояніе, но ближайшее (т. е. то состояніе, которое можетъ быть достигнуто съ возможно меньше потерей свободной энергіи)“. Это положеніе Оствальдъ выясняетъ съ помощью кривыхъ, которыя представляютъ зависимость давления пара (p) или растворимости отъ температуры (T) для различныхъ состояній, и которыя должны гдѣ-либо пересѣкаться попарно. Пусть, на примѣръ,

(фиг. 1) кривая I представляетъ упругость паровъ ромбической, кривая II — моноклинической, и S — расплавленной сѣры; въ такомъ случаѣ s_I и s_{II} суть точки плавленія обѣихъ кристаллическихъ модификацій и u точка перехода.

„Переохладя расплавленную сѣру, мы перемѣщаемся по кривой S справа налѣво и при пересѣченіи кривыхъ II и I мы приходимъ сперва въ область метастабильныхъ и затѣмъ въ область неустойчивыхъ состояній. Если эта вторая область достигается въ точкѣ x , то должна будетъ самопроизвольно образоваться твердая форма; однако въ силу приведеннаго положенія это будетъ не та форма, которая соотвѣтствуетъ кривой I и является при данной температурѣ наиболѣе устойчивой, но возникнетъ форма II , какъ ближайшая къ кривой I . Если форма II находится тогда по отношенію къ формѣ I въ метастабильной области, то этимъ дѣло ограничится, и дальнѣйшее превращеніе наступаетъ лишь послѣ того, какъ продуктъ придетъ въ соприкосновеніе съ нѣкоторымъ количествомъ формы I . Однако при этомъ не исключена также возможность, что и форма II находится по отношенію къ формѣ I въ неустойчивой области; тогда наступитъ дальнѣйшее самопроизвольное превращеніе и, наконецъ, будетъ достигнута самая постоянная форма I “.

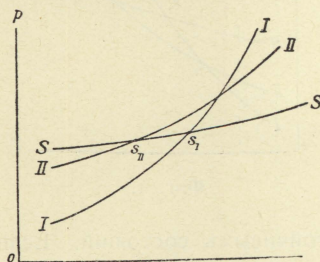
Фиг. 1 представляетъ случай, который мы наблюдаемъ въ сѣрѣ и другихъ диморфныхъ веществахъ. Ниже температуры перехода и



Фиг. 1.

метастабильная модификация *II* обладает бoльшей растворимостью и сообразно этому, въ случаѣ летучести, и бoльшей упругостью паровъ p ; въ точкѣ u модификации *I* и *II* имѣютъ одну и ту же упругость p ; здѣсь онѣ обѣ находятся поэтому въ равновѣсїи; по другую же сторону температуры u модификация *I*, устойчивая при низшей температурѣ, дѣлается метастабильной съ бoльшимъ давлениемъ паровъ, а форма *II*, передъ тѣмъ метастабильная, превращается въ устойчивую съ меньшей упругостью p . Вслѣдствіе этого точка плавленія s_I , т. е. температура равновѣсія между *I* и расплавленнымъ тѣломъ, ниже температуры s_{II} , т. е. точки плавленія второй модификации; для сѣры, напримѣръ, $s_I = 113\frac{1}{2}^\circ$, $s_{II} = 119\frac{1}{2}^\circ$ (см. стр. 16).

Не менѣе возможнымъ является однако и случай, представленный на фиг. 2, когда кривая плавленія S тѣла лежитъ по сю сторону точки пересѣченія кривыхъ *I* и *II*. Въ этомъ случаѣ устойчивая модификация *I* будетъ плавиться при s_I , при чемъ переходъ



Фиг. 2.

не можетъ имѣть мѣста; метастабильная же форма *II*, напротивъ, будетъ плавиться при низшей температурѣ s_{II} , если передъ тѣмъ не произошло перехода вслѣдствіе соприкосновенія съ формой *I*. Тѣла этого рода будутъ поэтому обладать двумя кристаллическими модификаціями, изъ которыхъ одна при всѣхъ температурахъ ниже ея точки плавленія устойчива и никогда не обнаруживаетъ

перехода въ другую, тогда какъ вторая модификация имѣетъ болѣе низкую точку плавленія и является метастабильной при всѣхъ болѣе низкихъ температурахъ. Такимъ тѣломъ, въ которомъ переходъ, слѣдовательно, не можетъ быть обратимъ, какъ въ случаѣ сѣры и др., но можетъ происходить лишь въ одномъ направленіи и при какой угодно температурѣ, является упомянутый на стр. 20 бензофенонъ. Леманъ, обнаружившій, благодаря своимъ изслѣдованіямъ съ помощью кристаллизационнаго микроскопа (см. стр. 3), большое число тѣлъ съ такими же свойствами, назвалъ тѣла перваго рода „энантиотропными“, а тѣла втораго рода „монокропными“; позже онъ высказалъ однако предположеніе (*Molekularphysik* 1, 194), что оба рода не отличаются существенно другъ отъ друга, потому что температура перехода и точка плавленія зависятъ отъ давленія,

такъ что путемъ примѣненія достаточнаго давленія, можетъ быть, удастся довести первую температуру въ монотропномъ тѣлѣ ниже точки плавленія, вслѣдствіе чего тѣло сдѣлалось бы энантиотропнымъ.

Согласно предыдущимъ соображеніямъ, которыя развили одновременно Оствальдъ (*Zeitsch. f. phys. Chem.* 1897, **22**, 312) и Шаумъ (*Arten der Isomerie, Habilitationsschrift Marburg* 1897, стр. 24), разница между обоими родами полиморфныхъ тѣлъ заключается лишь въ положеніи точки перехода по отношенію къ кривой плавленія; такъ какъ посредствомъ давленія кривыя упругости пара могутъ быть перемѣщены кверху, то отъ разности перемѣщенія различныхъ кривыхъ зависитъ, будутъ ли точка перехода *и* и кривая давленія пара *S* жидкаго тѣла приближаться другъ къ другу съ повышеніемъ давленія или же отдаляться другъ отъ друга. Поэтому возможно также, что одно и то же тѣло въ зависимости отъ давленія бываетъ то монотропнымъ, то энантиотропнымъ.

Перемѣщеніе температуры перехода и плавленія при повышеніи давленія для случая сѣры въ точности изслѣдовано Тамманомъ (*Krystallisieren und Schmelzen*, стр. 269); оказалось, что температура плавленія моноклинической сѣры и температура перехода ромбической въ моноклиническую съ увеличеніемъ давленія все болѣе повышается, но послѣдняя температура повышается быстрѣе: вслѣдствіе этого кривыя, которыя представляютъ зависимость обѣихъ температуръ отъ давленія, пересѣкаются при давленіи въ 1400 клгр. и температурѣ въ 152° ; такимъ образомъ въ этой точкѣ температуры перехода и плавленія совпадаютъ, по другую же сторону ея температура перехода лежала бы выше точки плавленія.

Такъ какъ прибавленіе посторонняго вещества понижаетъ точку плавленія тѣла, если это вещество растворимо въ расплавленной массѣ тѣла, то перемѣщеніе точки плавленія ниже точки перехода, и, слѣдовательно, превращеніе энантиотропно диморфнаго тѣла въ монотропное можетъ быть достигнуто также посредствомъ подобнаго прибавленія. Подобное превращеніе впервые удалось Шенку и Шнейдеру (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 1899, **29**, 546) съ *p*-азоксіанизоломъ, который переходитъ при $116,8^{\circ}$ во вторую „жидкую кристаллическую“ модификацію, которая въ свою очередь плавится при 134° , т. е. переходитъ въ дѣйствительно изотропную жидкость. Средствомъ прибавленія бензофенона эта точка плавленія можетъ быть понижена до $108,4^{\circ}$, т. е. на $8,4^{\circ}$ ниже температуры перехода, такъ что вещество является тогда монотропно-диморфнымъ. Четырехбромистый углеродъ CBr_4 кристаллизуется изъ расплавленнаго состоянія (точка плавленія $92,5^{\circ}$) въ кубическихъ кристаллахъ, которые при $46,9^{\circ}$ переходятъ въ устойчивую при обыкновенной температурѣ моноклиническую модификацію; по изслѣдованію Ротмунда (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 1897, **24**, 712) эта точка перехода при прибавленіи CCl_4 понижается пропорціонально количеству послѣдняго, а

именно на $1,6^\circ$ при прибавленіи 2 мол. проц. Такъ какъ четыреххлористый углеродъ есть жидкость, которая даже при температурахъ ниже нуля отвердѣваетъ лишь подъ высокимъ давленіемъ, то пониженіе точки плавленія CBr_4 путемъ прибавленія CCl_4 , вѣроятно, гораздо больше, чѣмъ пониженіе точки перехода, и прибавленія умѣренного количества тетрахлорида было бы достаточно для превращенія энантиотропно диморфнаго четырехбромистаго углерода въ монотропно диморфное тѣло.

Въ сильно переохлажденной расплавленной массѣ внутреннее треніе въ иныхъ случаяхъ бываетъ столь велико, что ростъ кристалловъ въ ней можетъ продолжаться лишь въ весьма незначительной мѣрѣ; точно такимъ же образомъ при переходѣ полиморфнаго тѣла изъ одной модификаціи въ другую мы наблюдаемъ, что скорость перехода, правда, увеличивается при переохлажденіи ниже нормальной точки перехода, но при еще болѣе сильномъ переохлажденіи скорость достигаетъ максимума, и, начиная съ этого момента, снова уменьшается. Это свойство Гернець (см. стр. 16) обнаружилъ на энантиотропной сѣрѣ, а Шаумъ (*Die Arten der Isomerie*, стр. 47) нашель, что обѣ модификаціи монотропно диморфнаго гексахлоркетодигидробензола C_6Cl_6O , образованіе которыхъ было достигнуто въ одномъ и томъ же препаратѣ, при обыкновенной температурѣ могутъ годами оставаться рядомъ, соприкасаясь другъ съ другомъ, тогда какъ при незначительномъ нагрѣваніи переходъ сейчасъ же снова продолжается. Такимъ образомъ и въ этомъ отношеніи эти оба рода полиморфныхъ тѣлъ не обнаруживаютъ различія.

Съ только что указанной косностью по отношенію къ прямому переходу во всякомъ случаѣ аналогично явленіе одновременнаго образованія различныхъ полиморфныхъ модификацій въ одномъ растворѣ.

Теллуровая кислота $Te(OH)_8$ кристаллизуется въ кубической системѣ (въ октаэдрахъ) и въ моноклинической системѣ (въ псевдотригональныхъ двойниковыхъ и тройниковыхъ кристаллахъ). Изъ горячей азотной кислоты опредѣленной концентраціи возникаютъ рядомъ другъ съ другомъ обѣ модификаціи; постепенное превращеніе кубической въ моноклиническую имѣетъ мѣсто лишь при разбавленіи азотной кислоты. Въ сухомъ состояніи обѣ формы весьма устойчивы, и не удастся достигнуть превращенія одной изъ нихъ въ другую (Gossner, *Zeitschr. f. Kryst.*, 1904, **38**, 501).

Кремнефтористый аммоній $SiF_6(NH_4)_2$ кристаллизуется изъ воднаго раствора выше 13° въ кубической системѣ, ниже 5° въ гексагональной; при промежуточныхъ же температурахъ возникаютъ рядомъ одна съ дру-

гой объ модификаціи, которыя при обыкновенной температурѣ не измѣняются; гексагональная форма превращается въ кубическую въ томъ лишь случаѣ, если нагрѣтъ ее съ нѣкоторымъ количествомъ растворителя въ водяной банѣ. Въ сухомъ состояніи при невысокихъ температурахъ объ модификаціи могутъ неопредѣленное время оставаться рядомъ одна съ другой; лишь при температурѣ около 100° гексагональные кристаллы распадаются въ порошокъ, который состоитъ вѣроятно изъ кубической модификаціи (Gossner *Ibid.* 147).

m-Динитродифенилкарбамидъ $CO(NH \cdot C_6H_4NO_2)_2$ существуетъ въ трехъ модификаціяхъ: а) въ видѣ желтыхъ призматическихъ кристалловъ, б) бѣлыхъ иглъ и γ) желтыхъ таблицъ. Изготовивъ растворъ одной изъ этихъ формъ или смѣси ихъ въ кипящемъ 95% алкогольѣ, его профильтровываютъ въ тепломъ состояніи въ бутылку, которая погружена въ масляную ванну и такимъ образомъ поддерживается при постоянной температурѣ; проводя сквозь бутылку токъ сухого воздуха, вызываютъ медленное испарение жидкости. Тогда между 75° и 30° С. всегда будутъ получаться рядомъ другъ съ другомъ кристаллы α- и β-модификаціи, хотя бы мы опустили въ насыщенный при соответственной температурѣ растворъ кристаллы другого рода. При болѣе высокихъ температурахъ возникаетъ больше кристалловъ α-модификаціи, при менѣе высокихъ — больше кристалловъ β-модификаціи. Особенно хорошіе кристаллы получаются при температурѣ около 60° С. Прививка кристалловъ одного рода влечетъ за собой лишь увеличенное и ускоренное выдѣленіе соответствующей формы и замедленіе въ образованіи другой; но именно это обстоятельство благоприятствуетъ образованію особенно хорошихъ кристалловъ этой послѣдней формы. Если затѣмъ оставимъ профильтрованные маточные растворы испаряться при обыкновенной температурѣ на открытомъ воздухѣ, то кристаллизуется исключительно третья модификація γ. Но если нагрѣтъ растворъ хотя бы на нѣсколько градусовъ, то рядомъ появится нѣсколько кристалловъ β, при 40° модификація γ совершенно исчезаетъ, и появляется небольшое количество α, которое увеличивается съ возрастаніемъ температуры. Согласно этому въ отношеніи выдѣленія изъ алкогольного раствора γ-модификація является самой устойчивой при обыкновенной температурѣ, форма β — при температурахъ отъ 50° до 60° форма α — при болѣе высокой температурѣ. Однако это соотношение можетъ, быть видоизмѣнено посредствомъ растворителя, такъ какъ изъ кристаллической уксусной кислоты или смѣси ея съ алкогольемъ при охлажденіи получаютъ только бѣлыя иглы β, а также при полученіи въ присутствіи соляной кислоты. При нагрѣваніи γ-кристалловъ до 60° С. они тускнѣютъ и затѣмъ дѣлаются бѣлыми; β-кристаллы тускнѣютъ приблизительно при 180° и затѣмъ желтѣютъ; α-кристаллы плавятся при 242° С. безъ предварительнаго измѣненія, и эта температура есть также точка плавленія продуктовъ перехода β-модификаціи и γ-модификаціи (Offret, *Bull. soc. fr. chim. Par.* 1899, 22, 69; *Zeitschr. f. Kryst.* 1901, 34, 627).

Точно такъ же въ растворѣ рядомъ другъ съ другомъ возникаютъ ромбическая и моноклиническая модификаціи фтористаго натроберилля

BeF_4Na_2 (Marignak, Arch. sc. phys. nat. 1873, 46, 196), объ совершенно различныя по структурѣ формы хлороплатината диметиламонія $PtCl_6(NH_2 \cdot 2CH_3)_2$ по Ле Белю (см. Ries, Zeitschr. f. Kryst. 1902, 36, 330), моноклиническая и триклиническая модификаціи дихромата рубидія $Cr_2O_7Rb_2$ (Вырубовъ, Bull. soc. fr. min. 1881, 4, 120; Zeitschr. f. Kryst. 8, 639), объ формы паравольфрамата аммонія $W_{12}O_{41}(NH_4)_{10} \cdot 11H_2O$ (Marignak, Ann. chim. phys. 1863 (3), 69, 21), маннита $C_6H_{14}O_6$ (Zepharovich, Zeitschr. f. Kryst. 1888, 13, 145), m-діаминабензолсульфоновою кислоты $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H$ (Levin, Zeitschr. f. Kryst. 7, 521) и др.

Въ этихъ и многихъ другихъ случаяхъ прямое превращеніе одной кристаллической модификаціи въ другую не доказано (въ большинствѣ случаевъ еще не было сдѣлано соотвѣствующихъ опытовъ). Для большинства этихъ веществъ, въ особенности органическихъ, извѣстныхъ въ различныхъ кристаллическихъ формахъ, неизвѣстенъ также удѣльный вѣсъ объихъ модификацій; поэтому въ этомъ или другомъ тѣлѣ мы имѣемъ предъ собою случай полисимметрии, въ особенности, если объ формы соотвѣтствуютъ одной кристаллической структурѣ съ очень сходными признаками. Таковъ, напримеръ, случай объихъ модификацій въ упомянутыхъ уже примѣрахъ паравольфрамата аммонія и маннита (см. выше), или еще въ полученномъ Уэлльсомъ (Wells) и Пэнфильдомъ (Penfield) моноклиническомъ соединеніи $NO_3(Cu \cdot OH) \cdot Cu(OH)_2$; по своему удѣльному вѣсу объ модификаціи этого тѣла весьма лишь мало отличаются отъ очень сходныхъ съ ними кристалловъ ромбическаго минерала гергардтита (см. Zeitschr. f. Kryst. 11, 303); несомнѣнный случай полисимметрии представляютъ тригональная и псевдотригональная форма кремнецеріеваго вольфрамата $(W_{12}SiO_{40})_3Ce_4 \cdot 81H_2O$ (Вырубовъ, Bull. soc. fr. min. 1896, 19, 219 и сл.; Zeitschr. f. Kryst. 29, 667).

На стр. 14 мы указали уже, что устойчивая при болѣе высокой температурѣ модификація полиморфнаго тѣла, вообще говоря, обладаетъ меньшей плотностью и это правило, дѣйствительно, подтверждается также въ подробно разобранныхъ нами выше примѣрахъ сѣры (стр. 15), іодной ртути (стр. 17) и перхлорэтана (стр. 17), далѣе для кварца и тридимита, а также для ряда другихъ тѣлъ, для которыхъ извѣстны удѣльные вѣса различныхъ модификацій. Съ другой стороны однако мы уже на стр. 18 упомянули о веществѣ съ противоположнымъ свойствомъ, а именно объ азотноаммоніевоу соли: хотя переходъ первой ромбической модификаціи ея во вторую ромбическую подчиняется указанному правилу, но при переходѣ второй ромбической модификаціи въ тригональную имѣетъ мѣсто увеличеніе плотности. То же самое относится и къ случаю перехода тригональнаго іоднаго серебра въ устойчивую

при болѣе высокой температурѣ кубическую форму AgJ и къ хлороплатинату дипропиламмонія $PtCl_6(NH_2 \cdot 2C_3H_7)_2$, который по Рису (Ries) образуетъ двѣ моноклиническія модификаціи совершенно различной кристаллической структуры, далѣе, къ переходу борациита въ кубическую форму (стр. 8), и тамъ же упомянутого хлороалюмината кальція въ тригональную. Аналогичными случаями, въ которыхъ модификація, соответствующая болѣе высокой температурѣ, въ то же время имѣетъ большую плотность, являются окислы As_2O_3 и Sb_2O_3 , далѣе кальцитъ и арагонитъ, кальціево-каліевый хроматъ $(CrO_4)_2CaK_2 \cdot 2H_2O$, и, наконецъ, изъ элементовъ, фосфоръ и мышьякъ (тогда какъ углеродъ подчиняется правилу).

Между только что приведенными полиморфными тѣлами второго рода нѣкоторыя имѣютъ устойчивую при болѣе высокой температурѣ модификацію, которая принадлежитъ къ кубической кристаллической системѣ, какъ напримѣръ, іодное серебро и борацитъ, или по крайней мѣрѣ обладаетъ болѣе высокой симметрией, чѣмъ другая модификація, какъ напримѣръ, азотноаммоніевая соль и хлороалюминатъ кальція; поэтому можно было бы предположить, что сжатіе при переходѣ обуславливается принятіемъ болѣе высокой симметріи кристаллической структуры и вызваннымъ благодаря этому болѣе плотнымъ сложеніемъ. Этому противорѣчитъ однако тотъ фактъ, что въ фосфорѣ, мышьякѣ, мышьяковистомъ ангидридѣ и окиси сурьмы, а также въ углекисломъ кальціи имѣетъ мѣсто какъ разъ противоположный случай: модификація, устойчивая при болѣе низкой температурѣ, обладаетъ болѣе высокой симметрией и меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ.

Совершенно сходныя соотношенія мы находимъ въ тѣхъ веществахъ, которыя слѣдуютъ упомянутому вначалѣ правилу: форма съ болѣе высокой симметрией можетъ обладать болѣе высокой плотностью, какъ въ случаѣ углерода, сѣры, олова (тетрагональнаго и ромбическаго), и такимъ образомъ соответствовать болѣе низкой температурѣ, — или же форма, устойчивая при болѣе высокой температурѣ, можетъ обнаруживать меньшій удѣльный вѣсъ и болѣе высокую симметрію, напримѣръ, кубическая форма телмуровой кислоты, кремнефтористаго калия и аммонія, перхлорэтана и азотноаммоніевой соли по отношенію къ тригональной или гексагональной модификаціи; точно такъ же моноклиническій четырехбромистый угле-

родъ CBr_4 при $46,9^\circ$ переходитъ въ кубическую модификацію, при чемъ происходитъ значительное увеличеніе объема (Штейнмецъ), и аналогичныя свойства обнаруживаютъ, согласно изслѣдованіямъ Риса, различные полиморфныя хлороплатинаты.

Поразительно велико число полиморфныхъ тѣлъ, которыя при болѣе высокой температурѣ переходятъ въ кубическую модификацію (съ простымъ преломленіемъ), но, какъ показываютъ предыдущіе примѣры, при этомъ можетъ имѣть мѣсто какъ уменьшеніе, такъ и увеличеніе объема; послѣднее происходитъ чаще, очевидно вслѣдствіе того, что большинство веществъ слѣдуетъ правилу, согласно которому форма, соотвѣтствующая болѣе высокой температурѣ, обладаетъ меньшей плотностью. Съ другой стороны въ обоихъ классахъ тѣлъ существуютъ также случаи, въ которыхъ модификація, соотвѣтствующая болѣе низкой температурѣ, кристаллизуется въ кубической формѣ.

Какъ въ отношеніи симметріи, такъ и въ отношеніи кристаллографическихъ измѣреній, соотношенія различныхъ модификацій полиморфныхъ тѣлъ весьма многообразны. У многихъ обнаруживается очевидное сходство кристаллической структуры двухъ модификацій¹⁾.

Четырехбромистый углеродъ CBr_4 кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ моноклиническихъ кристаллахъ, которые отличаются лишь совершенно незначительной разницей въ углахъ отъ табличеобразнаго (вслѣдствіе развитія параллельно одной парѣ плоскостей) правильнаго октаэдра и обнаруживаютъ спайность по господствующей псевдооктаэдрической плоскости; при $46,9^\circ$ кристаллы становятся однопреломляющими, не теряя своей прозрачности, и такимъ образомъ превращаются въ дѣйствительно правильные октаэдры.

p-Нитрофеноль $C_6H_4.OH.NO_2$ при обыкновенной температурѣ кристаллизуется въ моноклиническихъ призмахъ; изъ теплыхъ растворовъ и расплавленного состоянія при обыкновенной температурѣ получается метастабильная модификація въ видѣ призмъ, уголь которыхъ почти совершенно тождественъ съ призматическимъ угломъ устойчивой модификаціи; по наклону осей объѣ формы тоже весьма лишь мало отличаются другъ отъ друга, и *c*-оси почти въ точности находятся въ отношеніи 2:1, такъ что прежде изслѣдователи считали оба вещества тождественными. Они отличаются, ко-

¹⁾ Само собой разумѣется, что мы имѣемъ здѣсь въ виду лишь сходство дѣйствительно полиморфныхъ модификацій, а не то неизбѣжное сходство между формами, которыя находятся въ отношеніи полисимметріи другъ къ другу.

нечно, другъ отъ друга своими физическими свойствами, спайностью, оптическимъ характеромъ и т. д. (O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1877, 1, 45).

Маннитъ (стр. 26) существуетъ въ двухъ ромбическихъ модификаціяхъ весьма сходной формы и одинаковой спайности, но взаимныя отношенія ихъ требуютъ еще дальнѣйшаго изслѣдованія.

Упомянемъ еще о соображеніяхъ Бекенкампа (Beckenkamp) относительно соотношеній между кристаллическими структурами кварца и тридимита (Zeitschr. f. Kryst. 1901, 34, 579 и сл.).

Къ этимъ примѣрамъ можно было бы прибавить множество случаевъ, въ которыхъ о формѣ одной модификаціи можно вывести лишь косвенное заключеніе изъ формы химически аналогичнаго тѣла, и сюда во всякомъ случаѣ относятся также соотношенія между кубическими и псевдокубическими модификаціями фосфора, мышьяка, борацита, лейцита и др.

Однако ближайшее изслѣдованіе различныхъ модификацій одного тѣла показываетъ, вообще, что и при наличности извѣстныхъ сходствъ въ углахъ всегда возможно обнаружить глубокія различія въ явленіяхъ сцѣпленія по отношенію къ формамъ, которыя находятся въ наиболѣе благоприятныхъ условіяхъ при образованіи кристалловъ, и въ другихъ свойствахъ: это указываетъ на существенное различіе кристаллической структуры различныхъ модификацій.

До настоящаго времени еще не найдено никакихъ общихъ закономерностей въ отношеніяхъ между кристаллическими структурами различныхъ модификацій одного полиморфнаго тѣла; причина этого заключается несомнѣнно въ томъ обстоятельстве, что число примѣровъ, въ которыхъ различныя модификаціи изучены въ кристаллографическомъ отношеніи настолько точно, чтобы можно было съ нѣкоторой вѣроятностью сдѣлать заключеніе объ ихъ кристаллической структурѣ, пока еще весьма ограничено и обнимаетъ лишь отдѣльно стоящія вещества. Проникнуть въ несомнѣнно существующую закономерность возможно будетъ не раньше, чѣмъ будутъ подвергнуты точному физическому изслѣдованію различныя кристаллическія модификаціи различныхъ рядовъ тѣлъ, обнаруживающихъ въ своемъ химическомъ строеніи близкія соотношенія, природа которыхъ хорошо извѣстна. Подобное систематическое изслѣдованіе разсматриваемыхъ вопросовъ во многихъ случаяхъ встрѣтило бы, конечно, затрудненія, которыя обуславливаются слѣдующимъ обстоятельствомъ: въ двухъ химически родственныхъ тѣлахъ, даже въ случаѣ совершенно аналогичнаго строенія, предѣльныя температуры и давленія, между которыми различныя модификаціи этихъ тѣлъ устойчивы, могутъ обнаруживать весьма значительныя отклоненія другъ отъ друга. Это

имѣть мѣсто, напримѣръ, большей частью въ аналогичныхъ соединеніяхъ хлора, брома и іода, изъ которыхъ послѣднія при одинаковости прочихъ соотношеній вообще обладаютъ наиболѣе высокой точкой плавленія. Вслѣдствіе этого во многихъ іодистыхъ соединеніяхъ точка перехода двухъ модификацій лежитъ еще выше обыкновенной температуры, а въ соотвѣтствующихъ соединеніяхъ брома и хлора — гораздо ниже. Поэтому при обыкновенной температурѣ іодистое соединеніе даетъ форму, переходящую до плавленія во вторую форму, которая въ случаѣ хлористаго и бромистаго соединеній возникла бы лишь при столь низкой температурѣ, что было бы невозможно открыть ихъ и подвергнуть кристаллографическому изслѣдованію. Такъ какъ монотропныя модификаціи плавятся при различныхъ температурахъ, то обнаруженныя во многихъ органическихъ соединеніяхъ аномаліи точекъ плавленія въ большинствѣ случаевъ вѣроятнѣе всего объясняются тѣмъ, что аномальная точка плавленія принадлежитъ другой модификаціи.

Сравненіе кристаллической структуры химически родственныхъ тѣлъ (морфотропія).

Познаніе законовъ, которымъ подчинена зависимость кристаллической структуры тѣла отъ его химическаго состава, составляетъ послѣднюю цѣль химически-кристаллографическаго изслѣдованія. Путь къ ней можетъ быть найденъ лишь посредствомъ сравненія кристаллическихъ структуръ множества рядовъ химически родственныхъ веществъ. Но такъ какъ при различныхъ обстоятельствахъ тѣла, вообще, способны принимать различную структуру, то соотношенія между структурами двухъ тѣлъ могутъ быть найдены, конечно, лишь путемъ сравненія соотвѣтственныхъ состояній ихъ другъ съ другомъ. Но въ силу обстоятельствъ, указанныхъ въ концѣ предыдущаго отдѣла, эти состоянія во многихъ случаяхъ вовсе недоступны изслѣдованію, или же, по меньшей мѣрѣ, соотвѣтствующихъ имъ свойствъ тѣла нельзя установить съ такой полнотой, которая давала бы возможность сдѣлать съ нѣкоторой вѣроятностью заключеніе о кристаллической структурѣ тѣла. Несмотря на эти затрудненія и обусловленные ими пробѣлы въ матеріалѣ для сравненія, все же удалось открыть нѣкоторыя соотношенія между кристаллическими формами тѣлъ, химическое строеніе которыхъ находится въ опредѣленной связи, и, какъ слѣдовало ожидать, эти соотношенія тѣмъ тѣснѣе и потому тѣмъ болѣе бросаются въ глаза, чѣмъ ближе химическое родство соотвѣтствующихъ тѣлъ. Вслѣдствіе этого обстоятельства сперва было открыто близкое сходство въ кристаллической структурѣ такихъ веществъ, которые вполнѣ аналогичны по своему химическому составу, на примѣръ, въ двухъ соляхъ одной и той же кислоты съ весьма близко стоящими другъ къ другу металлами одинаковой валентности, или въ двухъ соляхъ одного и того же металла съ двумя вполнѣ аналогичными кислотами, на примѣръ, въ ортофосфорной и ортомышьяковой; открывшій

это сходство Митчерлихъ назвалъ его „изоморфизмомъ“. Ниже мы займемся подробнымъ разсмотрѣнiемъ этого явленiя.

На вопросъ о соотношенiи между кристаллическими структурами двухъ тѣлъ, извѣстныхъ въ взаимно соотвѣтственныхъ состоянiяхъ и находящихся въ опредѣленномъ химическомъ соотношенiи, можно отвѣтить въ томъ случаѣ, если мы въ состоянiи указать, какое измѣненiе испытаетъ кристаллическая структура одного тѣла, если мысленно вызовемъ въ химической молекулѣ его тѣ измѣненiя, благодаря которымъ оно переходитъ въ другое. Это измѣненiе кристаллической структуры можно разсматривать, какъ явленiе, аналогичное гомогенной деформаци, такъ какъ благодаря ему одно однородное образование, кристаллическая структура перваго тѣла, переходитъ въ другое тоже гомогенное образование, кристаллическую структуру втораго тѣла.

Согласно теоретическимъ воззрѣнiямъ, къ которымъ приводятъ изученiе физическихъ свойствъ кристалловъ, существеннымъ для кристаллической структуры тѣла является лежащая въ основанiи его пространственная рѣшетка, т. е. расположенiе гомологичныхъ точекъ, напимѣръ, всѣхъ однородныхъ и одинаково ориентированныхъ атомовъ. Изъ возможно болѣе полнаго знанiя комплекса кристаллическихъ поверхностей тѣла, изъ его свойствъ сцѣпленiя, двойниковыхъ образований и т. д. мы можемъ вывести заключенiе о наиболѣе вѣроятномъ видѣ этой рѣшетки. Если мы отнесемъ затѣмъ поверхности кристалла къ плоскостямъ соотвѣтственнаго элементарнаго параллелоипеда, то такъ называемые элементы кристалла (отношенiя параметровъ $a:b:c$ и углы осей α, β, γ) даютъ намъ въ то же время относительныя длины сторонъ и углы этого параллелоипеда. Если мы вообразимъ, что наполненное кристаллической структурой пространство раздѣлено на пространственныя единицы такимъ образомъ, чтобы въ каждой заключались атомы, соотвѣтствующiе одной химической молекулѣ, то и центры тяжести этихъ единицъ образуютъ, конечно, такую же самую пространственную рѣшетку, и при приведенномъ предположенiи параметры кристалла опредѣляли бы относительныя разстоянiя этихъ центровъ тяжести другъ отъ друга.

Обычныя же кристаллографическiя осевыя соотношенiя даютъ намъ однако эти относительныя измѣренiя для каждаго тѣла такимъ образомъ, что одно изъ нихъ служитъ единицей, при чемъ отно-

шеніе этой единицы къ единицѣ другого тѣла остается неизвѣстнымъ. Возможность установить отношеніе этихъ единицъ для различныхъ подлежащихъ сравненію тѣлъ, т. е. возможность свести относительныя разстоянія гомологичныхъ точекъ въ кристаллической структурѣ такихъ тѣлъ къ одной и той же единицѣ, дана повидимому на основаніи результатовъ, одновременно полученныхъ Беке (Becke) и Мутманомъ¹⁾ (Muthmann); пока, конечно, при этомъ приходится ограничиваться „изоморфными“ тѣлами, т. е. такими, которыя находятся по отношенію другъ къ другу въ опредѣленномъ на стр. 31 отношеніи изоморфизма.

Опредѣленныя выше пространственныя единицы кристаллической структуры двухъ различныхъ веществъ содержать по одной химической молекулѣ ихъ; поэтому вѣса ихъ должны относиться другъ къ другу, какъ молекулярные вѣса обоихъ веществъ. Представимъ себѣ два кристаллическихъ тѣла съ одинаковымъ удѣльнымъ вѣсомъ d , но съ различными молекулярными вѣсами M_1 и M_2 ; очевидно, объемы пространственныхъ единицъ ихъ кристаллическихъ структуръ должны относиться, какъ ихъ молекулярные вѣса: дѣйствительно, объемъ одного тѣла, который имѣлъ бы вдвое большій молекулярный вѣсъ, чѣмъ равный объемъ другого, состоялъ бы изъ вдвое меньшаго числа пространственныхъ единицъ, такъ что послѣднія должны были бы имѣть вдвое бѣльшую величину. Съ другой стороны если бы два кристаллическихъ тѣла имѣли одинаковый молекулярный вѣсъ, но различные удѣльные вѣса d_1 и d_2 , то равный объемъ тѣла съ вдвое бѣльшимъ удѣльнымъ вѣсомъ d долженъ былъ бы заключать двойное число пространственныхъ единицъ; послѣднія были бы, слѣдовательно, вдвое меньше, т. е., вообще, ихъ объемъ долженъ быть обратно пропорціоналенъ плотности d . Если обозначимъ V_1 и V_2 объемы пространственныхъ единицъ кристаллическихъ структуръ двухъ тѣлъ, то согласно изложенному между ними существуетъ слѣдующее соотношеніе:

$$V_1 : V_2 = \frac{M_1}{d_1} : \frac{M_2}{d_2},$$

¹⁾ F. Becke, Über molekulare Axenverhältnisse. Anzeiger d. K. Akad. d. Wiss. Wien. 1893, 30, 204.

W. Muthmann, Beiträge zur Volumtheorie der krystallisierten Körper. Zeitschr. f. Kryst. 1894, 22, 497.

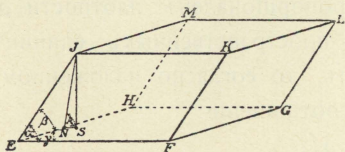
E. H. Kraus und G. Mez, Über topische Axenverhältnisse. Zeitschr. f. Kryst. 1901, 34, 389.

т. е. объемы пространственных единиц кристаллических структур различных тѣлъ относятся другъ къ другу, какъ частныя отъ дѣленія молекулярныхъ вѣсовъ на плотности; эти частныя называются эквивалентными объемами.

Если мы въ каждомъ кристаллическомъ тѣлѣ будемъ считать объемъ V пространственной единицы его кристаллической структуры равнымъ его эквивалентному объему, то этимъ самымъ мы сведемъ объемы этихъ пространственныхъ единицъ всѣ къ одной и той же единицѣ, а именно къ пространственной единицѣ такого кристаллическаго тѣла, молекулярный вѣсъ котораго былъ бы равенъ его удѣльному вѣсу, такъ какъ для такого тѣла мы имѣли бы $V = 1$. Если бы эта пространственная единица имѣла видъ куба, то длина его ребра была бы соотвѣтственной единицей длины; къ этой послѣдней были бы отнесены параметры элементарнаго параллелоипеда каждаго кристаллическаго тѣла при вычисленіи ихъ съ помощью объема V , опредѣленнаго посредствомъ молекулярнаго вѣса и плотности. Эти величины называются топическими параметрами тѣла, такъ какъ они зависятъ отъ того, какимъ образомъ тѣло выполняетъ пространство; они обозначаются буквами χ , ψ , ω .

Форма тѣхъ единицъ, на которыя мы мысленно раздѣляемъ все пространство, занятое кристалломъ, зависитъ отъ вида пространственной рѣшетки, которая лежитъ въ основаніи структуры; въ зависимости отъ этой формы, мѣняется также и вычисленіе топическихъ параметровъ.

1. Въ самомъ общемъ случаѣ триклинической пространственной рѣшетки форма пространственной единицы очевидно тождественна съ формой элементарнаго параллелоипеда пространственной рѣшетки: въ самомъ



Фиг. 3.

дѣлѣ, если мы вообразимъ, что пространство раздѣлено плоскостями, параллельными тремъ гранямъ этого параллелоипеда, на равныя единицы одинаковой формы и величины, то центры тяжести послѣднихъ въ свою очередь образуютъ такую же пространственную рѣшетку.

Пусть въ такомъ параллелепипедѣ (фиг. 3) длины реберъ будутъ $EH = \chi$, $EF = \psi$ и $EJ = \omega$; дайте пусть будетъ JS нормаль къ основанію $EFGH$ и $SN \perp EH$, такъ что A есть уголъ, образуемый плоскостями $EFGH$ и $EHMJ$; въ такомъ случаѣ объемъ параллелоипеда равенъ (Краусъ и Мецъ въ цитир. раб.):

$$V = \chi \psi \omega \sin \beta \sin \gamma \sin A.$$

Если отношения $EH:EF:EJ$ выражены, какъ обыкновенно, черезъ кристаллографическія осевыя отношенія $a:1:c$, такъ что $\chi:\psi = a$ и $\omega:\psi = c$, то для топическихъ параметровъ получаютъ слѣдующія величины:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sin \beta \sin \gamma \sin A}}$$

$$\chi = a\psi = \sqrt[3]{\frac{a^2V}{c \sin \beta \sin \gamma \sin A}}$$

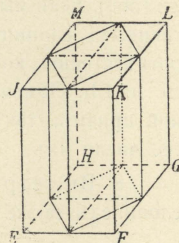
$$\omega = c\psi = \sqrt[3]{\frac{c^2V}{a \sin \beta \sin \gamma \sin A}}$$

2. Если пространственная рѣшетка — моноклиническая и углы A , α и $\gamma = 90^\circ$ (фиг. 4), то предыдущія уравненія переходятъ въ слѣдующія:

$$\chi = a\psi = \sqrt[3]{\frac{a^2V}{c \sin \beta}}$$

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac \sin \beta}}$$

$$\omega = c\psi = \sqrt[3]{\frac{c^2V}{a \sin \beta}}$$



Фиг. 4.

3. Если элементарный параллелепипедъ имѣетъ форму ромбической призмы съ косонаклоненнымъ основаніемъ, то изъ тѣхъ же формулъ мы получимъ χ и ψ , какъ діагонали основанія, изъ которыхъ мы сейчасъ же находимъ стороны его, и ω , какъ высоту призмы. Изъ фиг. 4 непосредственно видно, что объемъ этой призмы вдвое меньше объема параллелепипеда $EFGHJKLM$.

4. Если элементарный параллелепипедъ прямоугольный (ромбическая кристаллическая система), то три ребра его равны:

$$\chi = a\psi = \sqrt[3]{\frac{a^2V}{c}}$$

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac}}$$

$$\omega = c\psi = \sqrt[3]{\frac{c^2V}{a}}$$

5. Въ случаѣ ромбической призмы съ прямымъ основаніемъ между этимъ элементарнымъ параллелепипедомъ и предыдущимъ существуетъ такое же соотношеніе, какъ между 3 и 2; нужно лишь въ фиг. 4 представлять себѣ, что и ребра JM , KL и т. д. образуютъ прямыя углы съ ребромъ EJ и т. д.

6. Изъ пространственной рѣшетки въ видѣ прямоугольнаго параллелоипеда выводится другая, въ которой центры параллелоипедовъ суть также точки рѣшетки (Physikal. Krystallogr. 3. Aufl. Fig. 140d, 4. Aufl. Fig. 156d). Если мы представимъ себѣ всѣ точки подобной пространственной рѣшетки, какъ центры пространственныхъ единицъ, то эти въ отличіе отъ разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ получать видъ не трипараллелоедровъ, состоящихъ изъ трехъ паръ параллельныхъ плоскостей, но гептапараллелоедровъ, соотвѣтственно комбинаціи ромбической бипирамиды съ тремя пинакоидами (см. ниже пунктъ 12). Объемъ этой единицы вдвое меньше объема прямоугольнаго параллелоипеда, такъ какъ число точекъ рѣшетки въ равномъ пространствѣ вдвое больше, чѣмъ въ рѣшѣткѣ въ видѣ прямоугольнаго параллелоипеда.

7. Изъ пространственной рѣшетки 5 выводится также другая, точки которой образуютъ вершины ромбическихъ бипирамидъ (*Ibid.* соотв. фиг. 140b или 156b). Если мы будемъ представлять себѣ эти точки, какъ центры пространственныхъ единицъ, то послѣднія имѣютъ форму гексапараллелоедровъ, соотвѣтственно комбинаціи трехъ ромбическихъ призмъ $\{110\}$, $\{011\}$ и $\{101\}$ (см. п. 13). Объемъ ихъ вдвое меньше объема, соотвѣтствующаго ромбической призмѣ, такъ какъ въ равномъ пространствѣ содержитсяъ вдвое большее число ихъ.

8. Въ тетрагонально-призматической рѣшѣткѣ элементарный параллелоипедъ также является прямоугольнымъ и $a = b$, такъ что:

$$\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{c}}, \quad \omega = c\psi = \sqrt[3]{c^2V}.$$

9. Если центры призмы тоже суть точки рѣшетки, то мы имѣемъ двойное число ихъ; пространственныя единицы, которыя вслѣдствіе этого вдвое меньше, суть гексапараллелоедры, соотвѣтственно комбинаціи тетрагональной призмы $\{110\}$ съ бипирамидой второго рода $\{101\}$.

10. Въ ромбоэдрической пространственной рѣшѣткѣ и тождественной съ ней трипараллелоэдрической пространственной единицѣ стороны $a = b = c$, и углы $\alpha = \beta = \gamma$, такъ что:

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{\frac{V}{\sin^2 \alpha \sin A}},$$

гдѣ A есть дополнительный уголъ измѣреннаго двуграннаго угла при вершинномъ ребрѣ (Polkante) ромбоэдра, получающійся изъ формулы:

$$\sin \frac{A}{2} = \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sin \alpha}.$$

11. Въ кубической пространственной рѣшеткѣ $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, такъ что:

$$\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V}.$$

Какъ мы уже упомянули на стр. 34, три топическихъ параметра подобной пространственной единицы получили бы значеніе 1, если бы $V = 1$, т. е. если бы молекулярный вѣсъ былъ равенъ удѣльному вѣсу.

12. Если вставимъ одну въ другую двѣ кубическія пространственныя рѣшетки такимъ образомъ, чтобы точки одной являлись центрами кубовъ другой, то получимъ пространственную рѣшетку съ наиболѣе плотнымъ расположеніемъ въ плоскостяхъ ромбическаго додекаэдра (Physik. Kryst. 3. Aufl. Fig. 144b, 4 Aufl. Fig. 160b). Точки этой пространственной рѣшетки образуютъ центры гептапараллелоэдровъ въ видѣ кубооктаэдра (*Ibid.* Fig. 152b, 4. Aufl. Fig. 148b); объемъ ихъ, конечно, вдвое меньше объема соответствующаго гексаэдра.

Путемъ гомогенной деформациі, посредствомъ которой длины трехъ сторонъ куба будутъ неодинаково увеличены, этотъ гептапараллелоэдръ переходитъ въ упомянутый въ пунктѣ 6.

13. Пространственная рѣшетка, состоящая изъ четырехъ простыхъ кубическихъ пространственныхъ рѣшетокъ съ наиболѣе плотнымъ распредѣленіемъ въ плоскостяхъ октаэдра (Physik. Kryst. фиг. 152c или 148c), даетъ пространственную единицу, объемъ которой равенъ $\frac{1}{4}$ объема простой кубической пространственной единицы, а форма есть ромбическій додекаэдръ, у котораго три оси четвертаго порядка имѣютъ такую же длину, какъ ребра описаннаго куба.

Гомогенная деформациа, въ результатѣ которой измѣняется лишь длина одной изъ этихъ осей, даетъ гексапараллелоэдръ, упомянутый въ п. 9; деформациа, сообщающая всѣмъ тремъ осямъ различную длину, даетъ гексапараллелоэдръ, упомянутый въ п. 7.

14. Своеобразное положеніе занимаетъ пространственная рѣшетка, въ которой точки лежатъ въ вершинахъ тригональной призмы, гексагональная пространственная рѣшетка. Точки ея образуютъ центры пространственныхъ единицъ, которыя имѣютъ форму гексагональной призмы. Если отношеніе высоты ω этой призмы (главной оси) къ разстоянію χ между противоположными вершинами основанія (побочной оси) равно c , то получимъ:

$$\chi = \frac{\sqrt[3]{V}}{\sin 60^\circ} \quad \omega = c\chi = \frac{\sqrt{V}c^2}{\sin 60^\circ}.$$

Путемъ гомогенной деформациі, состоящей въ небольшомъ удлиненіи или укороченіи въ направленіи нормали къ переднему основанію призмы, гексагональная призма превращается въ псевдогексагональную комбинацію пинакоида и заостренной кпереди призмы съ основаніемъ, три поперечника

котораго теперь уже не вполне равны другъ другу; два изъ нихъ имѣютъ одинаковую длину, которую мы обозначимъ черезъ χ , и образуютъ съ осью деформациіи равные углы приблизительно въ 30° , третій, длина котораго пусть будетъ ψ , перпендикуляренъ къ биссектрисѣ двухъ первыхъ. Такая пространственная единица соотвѣтствуетъ ромбически-призматической пространственной рѣшеткѣ, и размѣры ея легко вычислить изъ прямоугольнаго параллелоипеда, стороны котораго относятся, какъ кристаллографическія оси a , b , c , а объемъ вдвое больше объема разсматриваемой пространственной единицы.

Если ось деформациіи наклонена къ нормали передняго основанія гексагональной призмы въ перпендикулярной плоскости, то возникаетъ аналогичная предыдущей псевдогексагональная моноклиническая комбинація, и вычисленіе производится съ помощью соотвѣтствующаго параллелоипеда, какъ раньше, съ той лишь разницей, что стороны, пропорціональныя a и c , образуютъ уголъ β , отличный отъ прямого. Отношеніе объема этого параллелоипеда къ объему псевдогексагональной призмы не измѣняется отъ гомогенной деформациіи.

Наконецъ, если благодаря деформациіи гексагональная призма переходитъ въ триклиническую комбинацію трехъ паръ плоскостей, пересѣкающихся подъ почти равными углами, то основаніе ея имѣетъ три неодинаковыхъ и неодинаково наклоненныхъ діаметра χ , ψ и ψ_1 . Вычисленіе ихъ можетъ быть выполнено такъ же, какъ и въ прежнемъ случаѣ, съ помощью аналогичнаго, но триклиническаго параллелоипеда, объемъ котораго вдвое больше псевдогексагональной пространственной единицы.

Благодаря замѣнѣ кристаллографическихъ осевыхъ отношеній топическими параметрами, соотвѣтствующія другъ другу измѣренія кристаллической структуры различныхъ тѣлъ сдѣлались сравнимыми; поэтому мы теперь можемъ уже изслѣдовать, происходитъ ли въ извѣстныхъ случаяхъ измѣненіе кристаллической структуры вслѣдствіе химическаго измѣненія въ опредѣленномъ направленіи, такъ чтобы изъ этого можно было сдѣлать заключеніе объ опредѣленномъ взаимномъ положеніи атомовъ въ кристаллической структурѣ. Правда, уже на основаніи сравненія кристаллографическихъ осевыхъ отношеній отмѣчено было ¹⁾ что при замѣщеніи водорода другимъ атомомъ или одновалентной атомной группой часто можно распознать лишь измѣненіе, происходящее въ опредѣленномъ направленіи, и это явленіе было названо морфотропіей; однако при этомъ остался нерѣшеннымъ вопросъ, не объясняется ли въ дѣйствительности кажущееся увеличеніе длины одной

¹⁾ P. Groth, Über Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 3, 449.

оси уменьшеніемъ двухъ другихъ. Эта неопредѣленность отпадаетъ, конечно, при сравненіи топическихъ параметровъ двухъ тѣлъ, одно изъ которыхъ является продуктомъ субституціи другого. Для установленія ихъ необходимы лишь весьма точныя опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ кристаллическихъ тѣлъ, подлежащихъ сравненію, а такія опредѣленія сдѣланы возможныими лишь въ самое послѣднее время благодаря улучшенію методовъ, въ особенности благодаря введенію и усовершенствованію такъ называемаго метода висѣнія въ жидкости (Schwebemethode), при которомъ пользуются тяжелыми жидкостями.

Еще Ретгерсъ (Retgers) (Zeitsch. f. phys. Chemie 1889, 3, 296) доказалъ, что это единственно годный методъ для точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса кристаллическихъ тѣлъ. Этотъ методъ широко примѣнялся въ лабораторіи автора при изслѣдованіяхъ Госнера; полученные имъ результаты мы приводимъ ниже.

Сущность указаннаго метода заключается въ слѣдующемъ: путемъ смѣшенія двухъ жидкостей изготовляютъ новую, которая имѣетъ такую же плотность, какъ изслѣдуемый кристаллъ, что обнаруживается изъ его равновѣсія въ жидкости; затѣмъ опредѣляютъ плотность жидкости.

Изъ числа тяжелыхъ жидкостей, которыя въ соединеніи съ легкой подходятъ для этой цѣли, назовемъ:

1. Ацетилентетрабромидъ $\begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}$. Уд. вѣсъ 3,001 при 6° С; его

удобно получить путемъ введенія C_2H_2 въ охлажденный бромъ (Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1899, 30, 73); онъ почти безцвѣтенъ и весьма устойчивъ; легкоплавокъ.

2. Растворъ Туле (Thoulet), водный растворъ $Hg_2J_2 + KJ$ въ отношеніи 1 : 1,239; удѣльный вѣсъ доходитъ до 3,196; эту жидкость ввелъ Туле (Bull. soc. min. fr. 1879, 2, 17), и подробно изслѣдовалъ главнымъ образомъ Гольдшмитъ (N. Jahrb. f. Min. 1881, Beil.-Bd. 1, 179; Zeitschr. f. Kryst. 7, 306). Эта жидкость почти безцвѣтна, имѣетъ малый коэффициентъ расширенія, гигроскопична, довольно тягуча и вредно дѣйствуетъ на кожу.

3. Иодистый метиленъ CH_2J_2 . Уд. вѣсъ 3,33. Его ввелъ Браунсъ (Neues Jahrb. f. Min. 1886, 2, 72), а примѣнимость его доказалъ главнымъ образомъ Ретгерсъ (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 289 и 497). Въ чистомъ состояніи почти безцвѣтенъ; имѣетъ наклонность къ разложенію, легко подвиженъ; коэффициентъ расширенія весьма великъ.

4. Растворъ Клейна, водный растворъ соли $9WO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2CdO \cdot 2H_2O \cdot 16H_2O$. Уд. вѣсъ доходитъ до 3,28. Сама соль плавится при 75° въ своей кристаллизационной водѣ; плотность полученной жидкости доходитъ до 36, (D. Klein, Bull. soc. min. fr. 1881, 4, 149; Zeitsch. f. Kryst. 6, 306).

5. Растворъ Рорбаха, водный растворъ 100 частей іодистаго барія въ 130 частяхъ іодистой ртути. Уд. вѣсъ до 3,588 (Rohrbach, Ann. d. Phys.

и. Chemie, N. F., 1883, 20, 169; Zeitschr. f. Kryst. 8, 622; N. Jahrb. f. Min. 1883, 2, 186).

Въ химико-кристаллографическихъ изслѣдованіяхъ примѣнялись только три первые жидкости; растворы Клейна и Рорбаха примѣнялись лишь въ петрографическихъ изслѣдованіяхъ.

Какую изъ трехъ первыхъ жидкостей слѣдуетъ взять, зависитъ, конечно, прежде всего отъ растворимости изслѣдуемаго вещества. Растворъ Туле разбавляется водой, ацетилентетрабромидъ и іодистый метиленъ—бензоломъ или толуоломъ; ксилолъ не столь пригоденъ для этой цѣли.

Точность, съ которой можно достигнуть равновѣсія кристалла внутри жидкости, зависитъ отъ вязкости жидкости. Растворъ Туле довольно вязокъ и кромѣ того вредно дѣйствуетъ на человѣческую кожу. Поэтому предпочитаютъ по возможности іодистый метиленъ или еще лучше ацетилентетрабромидъ. Іодистый метиленъ выдѣляетъ на свѣтѣ іодъ и окрашивается въ болѣе темный цвѣтъ; онъ дѣйствуетъ также разлагающимъ образомъ на нѣкоторыя тѣла. Ацетилентетрабромидъ, напротивъ, есть безцвѣтная жидкость, которая не требуетъ очищенія даже при болѣе продолжительномъ употребленіи; другими преимуществами его является малая стоимость и удобный способъ получения; вязкость его повидимому еще меньше, чѣмъ іодистаго метилена.

Что касается опредѣленія плотности жидкости, въ которой подвѣшивается кристаллъ, то приемъ, описанный Ретгерсомъ (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 289), не отличается простотой.

Слѣдующій способъ быстро ведетъ къ цѣли и даетъ результатъ, точный до третьяго знака. Жидкость готовится въ пробирномъ цилиндрѣ; при этомъ по возможности избѣгаютъ соприкосновенія съ рукой. Берутъ значительное число возможно болѣе чистыхъ кристаллическихъ осколковъ, и, наконецъ, наиболѣе тяжелый приводится въ равновѣсіе внутри жидкости. Затѣмъ жидкость быстро вводится въ подходящий сосудъ, и вѣсъ ея опредѣляется съ помощью провѣренныхъ Вестфалевскихъ вѣсовъ.

Температура жидкости не играетъ при этомъ никакой роли, если только температура одинакова въ сосудѣ для смѣшанія и въ сосудѣ для взвѣшанія. Этого можно достигнуть съ довольно большою точностью, если работа производится быстро, и если стараются избѣгать прикосновенія руками.

Необходимо указать температуру, при которой былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ, если только не подразумевается, что опредѣленіе произведено при обычной комнатной температурѣ въ 15°—20°. Ретгерсъ (Zeitschr. f. phys. Chem. 1889, 3, 307) показалъ, что при разницахъ въ температурѣ отъ 10° до 15° измѣненіе плотности можетъ уже превысить предѣлы погрѣшности наблюденія.

Опредѣленіе съ помощью предыдущаго метода удѣльнаго вѣса веществъ, подвергаемыхъ кристаллографическому изслѣдованію, начали производить лишь въ самое послѣднее время, и поэтому число

соединений, которыя годились бы для сравненія ихъ топическихъ параметровъ, пока еще очень ограничено; тѣмъ не менѣе даже въ числѣ этихъ соединенийъ извѣстны уже случаи, въ которыхъ замѣщеніе вызываетъ морфотропическое измѣненіе, совершающееся несомнѣнно въ одномъ лишь опредѣленномъ направленіи; это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

Иодистый аммоній кристаллизуется въ кубической системѣ, а именно въ гексаэдрахъ, параллельно плоскостямъ которыхъ кристаллы обладаютъ совершенной спайностью, такъ что пространственная рѣшетка, лежащая въ основаніи ихъ структуры, во всякомъ случаѣ должна быть простой кубической. Такъ какъ плотность кристалла $d = 2,501$, молекулярный вѣсъ $M = 143,83$, то эквивалентный объемъ $V = 57,51$, откуда получимъ, что сторона элементарнаго параллелепипеда $= 3,860$. Славикъ (Slavik) (Zeitschr. f. Kryst. 1902, 36, 268 и сл.) изслѣдовалъ кромѣ того соединенія, въ которыхъ четыре водородныхъ атома аммонія замѣщены метиломъ, этиломъ и пропиломъ. Иодистый тетраметиламмоній кристаллизуется въ тетрагональныхъ формахъ съ совершенной спайностью по взаимно перпендикулярнымъ парамъ плоскостей $\{100\}$ и $\{001\}$; онъ очевидно обладаетъ кристаллической структурой, которая отличается отъ структуры іодистаго аммонія по существу лишь отличіемъ измѣреній, параллельныхъ c -оси, отъ измѣреній, параллельныхъ обѣимъ a -осямъ. Какъ показываетъ нижеприведенная таблица, различіе вызвано увеличеніемъ a -осей, тогда какъ соотвѣтствующая c -оси величина ω не испытала сколько-нибудь значительнаго измѣненія. Иодистый тетраэтиламмоній тоже кристаллизуется въ тетрагональныхъ формахъ, но уже не обнаруживаетъ совершенной псевдокубической спайности метильнаго соединенія; но что соль, несмотря на это, принадлежитъ къ тому же самому морфотропическому ряду, доказывается правильнымъ повышеніемъ эквивалентнаго объема во всѣхъ трехъ тѣлахъ, а также правильнымъ увеличеніемъ измѣреній χ и ψ , тогда какъ ω снова испытала лишь незначительное уменьшеніе. Отсюда слѣдуетъ поэтому заключить, что введеніе группъ CH_3 и C_2H_5 въ кристаллическую структуру іодистаго аммонія произошло въ одной изъ трехъ гексаэдрическихъ плоскостей его, которая вслѣдствіе этого сдѣлалась тетрагональнымъ основаніемъ. Можно было бы, на примѣръ, представить себѣ N -атомы, какъ центры кубической пространственной рѣшетки, состоящей изъ J -атомовъ, тогда какъ H -атомы расположены между обоими въ четырехъ тетраэдрическихъ нормаляхъ; вступающіе на ихъ мѣсто C -атомы и H -атомы лежали бы всѣ въ горизонтальной плоскости, и въ результатъ этого J -атомы были бы раздвинуты другъ отъ друга въ четырехъ горизонтальныхъ направленіяхъ. Когда выступаютъ еще большія алкиловы группы, то при распредѣленіи ихъ въ одной плоскости равновѣсіе уже не имѣетъ мѣста; тогда возникаетъ пространственное распредѣленіе, которое приводитъ къ различію между обоими горизонтальными измѣреніями и къ значительному расхожденію атомовъ въ вертикальномъ направленіи; на ряду съ этимъ идетъ измѣненіе эквивалентнаго объема, которое уже не

соотвѣтствуетъ измѣненію между первыми членами ряда (см. таблицу пропил. соедин.).

	JNH_3	$JN(CH_3)_3$	$JN(C_2H_5)_3$	$JN(C_3H_7)_3$
$V =$	57,51	108,70	162,91	235,95
$\chi =$	3,860	5,319	6,648	6,093
$\psi =$	3,860	5,319	6,648	7,851
$\omega =$	3,860	3,842	3,686	4,933.

Хлороплатинатъ аммонія $PtCl_6(NH_4)_2$ обнаруживаетъ всегда въ качествѣ преобладающей кристаллической формы октаэдръ и обладаетъ совершенной кубической спайностью; вслѣдствіе этого мы должны приписать соли октаэдрическую структуру, и пространственной единицъ ея, слѣдовательно, форму ромбическаго додекаэдра (см. стр. 37, п. 13). Тогда изъ эквивалентнаго объема = 143,6 слѣдуетъ, что сторона соотвѣтствующаго куба, объемъ котораго въ четыре раза больше объема пространственной единицы, $\chi = \psi = \omega = 8,313$. Если въ каждую группу NH_3 вступаетъ CH_3 , то октаэдръ превращается въ хорошо выраженную псевдооктаэдрическую форму, образованную ромбоедромъ $\{11\bar{1}\}$ съ менѣ явственной спайностью и съ очень совершенной спайностью по $\{111\}$; кубу хлороплатината аммонія соотвѣтствуетъ въ метиламинхлороплатинатѣ ромбоедръ $\{100\}$, въ которомъ $\alpha = 79^\circ 5\frac{1}{2}'$. Изъ эквивалентнаго объема 186,5 вычисляють сторону этого ромбоэдра $\chi = \psi = \omega = 9,214$. Хотя вслѣдствіе вступленія обѣихъ метиловыхъ группъ произошло всеобщее расхожденіе атомовъ, но собственное линейное увеличеніе имѣло мѣсто лишь въ одной изъ четырехъ тригональныхъ осей. Деформация соотвѣтствуетъ поэтому расположенію метила въ одной изъ четырехъ тригональныхъ осей кристаллической структуры хлороплатината аммонія. Сообразно этому слѣдуетъ ожидать, что замѣшеніе всѣхъ четырехъ водородныхъ атомовъ аммоніевыхъ группъ вызываетъ подобное же увеличеніе, но одинаковое во всѣхъ четырехъ тригональныхъ осяхъ. Дѣйствительно, тетраметиламинхлороплатинатъ опять кристаллизуется въ кубической системѣ, а именно въ октаэдрахъ съ совершенной октаэдрической спайностью, какъ хлороплатинатъ аммонія, и изъ его эквивалентнаго объема = 304,4 получаемъ, что $\chi = \psi = \omega = 10,678$. Выполненіе пространства вступающими метиловыми группами совершается при этомъ правильно возрастающимъ образомъ: это доказывается сравненіемъ эквивалентныхъ объемовъ, такъ какъ приращеніе ихъ при переходѣ отъ хлороплатината къ монометиламиновою соли составляетъ около одной четвертой приращенія при переходѣ отъ хлороплатината къ тетраметиламмоніевой соли. При замѣшеніи двухъ водородныхъ атомовъ группы NH_3 черезъ CH_3 слѣдуетъ согласно предыдущему ожидать деформацию въ менѣ симметрическую кристаллическую структуру, и въ самомъ дѣлѣ диметиловое соединеніе кристаллизуется въ ромбической системѣ, но въ двухъ модификаціяхъ, изъ которыхъ лишь одна имѣетъ эквивалентный объемъ, который приблизительно подходитъ къ вышеприведенному ряду; она обнаруживаетъ спайность вдоль призмы, соотвѣтствующей, вѣроятно, спайной

призмѣ хлороплатината аммонія, образованной двумя октаэдрическими парами плоскостей; однако вслѣдствіе соотношеній полиморфизма, которыя имѣютъ здѣсь мѣсто, нельзя провести здѣсь болѣе глубокаго сравненія, такъ чтобы полученные выводы отличались достаточной вѣроятностью; то же самое относится къ случаю триметиловаго соединенія.

При сравненіи этиламмоніеваго хлороплатината съ хлороплатинатомъ аммонія обнаруживается, что замѣщеніе одного водорода въ NH_4 однимъ этиломъ влечетъ за собой возникновеніе существенно различной кристаллической структуры: единственная извѣстная модификація этиловаго соединенія не представляетъ по своимъ свойствамъ состоянія, соотвѣтствующаго вышеупомянутому метиловому соединенію. Хотя кристаллы тоже видимому тригональны съ весьма совершенной спайностью по $\{111\}$, но другихъ плоскостей ромбоэдра $\{11\bar{1}\}$, соотвѣтствующихъ октаэдру, мы здѣсь никогда не находимъ (не находимъ ихъ также на изоморфномъ бромоплатинатѣ и этиламмоніевомъ хлороплатинатѣ), и параллельно имъ нѣтъ никакой спайности; наблюдаемая формы указываютъ, напротивъ, на гексагональную кристаллическую структуру (см. стр. 37, п. 14). Если вычислить сообразно сказанному топическіе параметры этиламмоніеваго хлороплатината, то мы найдемъ:

$$V = 217,95 \quad \chi = \psi = 6,546 \quad \omega = 7,831.$$

Эта модификація, которая не соотвѣтствуетъ, слѣдовательно, раньше описанному ряду, производному отъ аммоніеваго хлороплатината, находится однако въ несомнѣнномъ соотвѣтствіи съ единственной извѣстной формой пропиламмоніеваго хлороплатината ¹⁾, кристаллы котораго хотя и моноклинической системы, но имѣютъ ясно выраженный псевдогексагональный характеръ и совершенную спайность по псевдогексагональному основанію. Вычисливъ ея измѣренія, для каковой цѣли принимаютъ въ качествѣ пространственной единицы кристаллической структуры псевдогексагональную призму (см. стр. 37), основаніе которой образуетъ съ переднимъ призматическимъ основаніемъ уголъ въ $75^\circ 33\frac{1}{2}'$, мы получимъ для топическихъ параметровъ слѣдующія значенія:

$$V = 236,11 \quad \chi = 6,307 \quad \psi = 6,528 \quad \omega = 9,227.$$

Къ тому же самому морфотропическому ряду несомнѣнно принадлежатъ также изопропиламмоніевый хлороплатинатъ, такъ какъ онъ имѣетъ явственный псевдогексагональный характеръ со спайностью параллельно основанію. Обѣ упомянутыя на стр. 7 полисимметрическія формы

¹⁾ Для аналогичнаго хлороплатината извѣстна, напротивъ, вторая тригональная модификація со спайностью параллельно основанію, хотя соотношеніе между осями ея неизвѣстно; если бы возможно было получить эту модификацію для пропиламмоніеваго хлороплатината въ измѣримыхъ кристаллахъ, то оказалось бы несомнѣнно, что она относится къ выше описанному морфотропическому ряду.

этой соли въ углахъ почти тождественны, и двойниковая плоскость пластинокъ соотвѣтствуетъ плоскости псевдогексагональной призмы. Топическіе параметры этой призмы, основаніе которой образуетъ съ боковыми плоскостями прямые углы, имѣютъ слѣдующія значенія:

$$V = 234,95 \quad \chi = 6,314 \quad \psi = 6,585 \quad \omega = 8,829.$$

Еще болѣе ясно выраженный псевдогексагональный характеръ имѣть бутиламмоніевый хлороплатинатъ, который обнаруживаетъ весьма сходную съ предыдущими кристаллическую форму. Аналогичное вычисленіе даетъ для него слѣдующія числа:

$$V = 274,39 \quad \chi = 6,467 \quad \psi = 6,623 \quad \omega = 9,945^1).$$

Отсюда слѣдуетъ, что гомологичный рядъ, начинающійся этиламиновою солью, образуетъ въ то же время правильный морфотропическій рядъ, такъ какъ измѣренія гексагональнаго или псевдогексагональнаго основанія испытываютъ благодаря вступленію дальнѣйшихъ группъ CH_3 лишь незначительныя измѣненія, тогда какъ высота соотвѣтствующей призмы, которая образуетъ пространственную единицу кристаллической структуры, растетъ приблизительно одинаковымъ образомъ отъ C_2H_5 до C_3H_7 , и отъ C_3H_7 до C_4H_9 . Это говоритъ, слѣдовательно, въ пользу того, что эти группы при замѣщеніи вдвигаются въ направленіи гексагональной или псевдогексагональной главной оси; съ этимъ согласуется также то обстоятельство, что изопропиловое соединеніе, т. е. пропиловое производное съ болѣе короткой углеродной цѣпью, обнаруживаетъ меньшее значеніе для ω .

Цитированныя статьи Риса содержатъ еще и дальнѣйшіе примѣры подобныхъ соотношеній. Другіе примѣры находимъ въ изслѣдованіи Меца (G. Mez) о производныхъ карбамида (Zeitschr. f. Kryst. 1902, 35, 242 и сл.); мы заимствуемъ отсюда нижеслѣдующій примѣръ.

Мочевина $CO \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ кристаллизуется въ тетрагональной системѣ и имѣетъ весьма совершенную спайность по $\{110\}$, и менѣе совершенную по $\{001\}$. Метилмочевина обладаетъ ромбической симметрией, но съ чрезвычайно совершенной спайностью по призмѣ, почти въ точности прямоугольной, и съ совершенной спайностью по $\{001\}$. Сообразно съ этимъ родство кристаллическихъ структуръ обоихъ тѣлъ столь поразительно, что ихъ слѣдуетъ разсматривать, какъ взаимно соотвѣтственныя (корреспондирующія). Сравненіе ихъ топическихъ параметровъ (см. таблицу на стр. 45) учить насъ,

¹⁾ Данныя о замѣщенныхъ аммоніевыхъ хлороплатинатахъ заимствованы изъ подробныхъ изслѣдованій Лебеля (J. A. Le Bel) и Риса (A. Ries), Zeitschr. f. Kryst. 1902, 36, 321 и сл. и тамъ же 1904, 39, 49 и сл. Однако въ цитируемыхъ нами мѣстахъ обѣ упомянутыя въ концѣ соли ориентированы не такъ, какъ у насъ, такъ какъ псевдогексагональное основаніе обозначено тамъ черезъ $\{010\}$.

что изменение измерений в существенном ограничивается вертикальным направлением. Если к тому же азотному атому присоединяется второй метиль, то образуется а-а-диметилмочевина, которая имеет моноклиническую симметрию и лишь одну совершенную спайность. Хотя отношения этого тела к предшествующему менее просты, однако сравнение показывает, что и это замещение под влиянием аналогичным образом, так как значение ω подверглось дальнейшему увеличению, тогда как χ и ψ меньше изменились (арифметическая средняя значений χ и ψ для наших трех телъ суть 3,778, 3,695 и 3,581, т. е. они обнаруживают правильное убывание).

$CO \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$	$CO \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \cdot CH_3$	$CO \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$
$V = 44,94$	61,46	70,12
$\chi = 3,778$	3,676	3,920
$\psi = 3,778$	3,713	3,241
$\omega = 3,148$	4,502	5,531.

Морфотропическое действие метила на метилмочевину и а-а-диметилмочевину бывает совершенно иным, если CH_3 присоединяется ко второму азотному атому; хотя ромбические или моноклинические кристаллы обоих производных также имеют два мало отличающихся друг от друга параметра, но это относится к обоим большим параметрам, третий же значительно меньше.

Метанитранилинъ кристаллизуется в ромбической системѣ; если мы примемъ его преобладающую призму за $\{110\}$ и воспользуемся определением удельнаго вѣса Шрѣдера (Schröder), то получимъ:

$$V = 95,9 \quad \chi = 5,181 \quad \psi = 3,479 \quad \omega = 5,318.$$

Путемъ введения CH_3 мы получимъ изъ этого тела 1-2-4-нитротолуидинъ, для котораго Егеръ (Jaeger) (Zeitschr. f. Kryst. 1903, 38, 89) нашель слѣдующія значенія:

$$V = 111,8 \quad \chi = 5,424 \quad \psi = 3,882 \quad \omega = 5,670.$$

Такимъ образомъ здѣсь произошло повидимому всестороннее расширение измерений кристаллической структуры, но в действительности деформация имѣла мѣсто существенно в одномъ определенномъ направлении, а именно в диагонали плоскости (010) параллелоипеда, который превратился вслѣдствие этого в моноклиническій.

Въ результатѣ того факта, что замещение H метиломъ во многихъ случаяхъ вызываетъ определеннымъ образомъ ориентированное изменение в кристаллической структурѣ, кристаллы гомологичныхъ соединений часто обнаруживаютъ совпаденіе угловъ въ

извѣстныхъ зонахъ. Это явленіе уже прежде обратило на себя вниманіе: Гіортдаль (Hjortdahl) (Journ. f. prakt. Chem. 1865, 94, 286) открылъ рядъ такихъ случаевъ и назвалъ это явленіе „частичнымъ изоморфизмомъ“. Со времени болѣе общей разработки вопроса объ измѣненіи, обусловленнымъ замѣщеніемъ (1870, Гротъ, въ цитирован. мѣстѣ), доказано было на множествѣ примѣровъ частичное совпаденіе кристаллографическихъ осевыхъ соотношеній въ гомологичныхъ тѣлахъ; изъ числа ихъ мы приведемъ здѣсь лишь два ряда, одинъ изъ которыхъ производится отъ форманилида $C_6H_5.NH(COH)$ путемъ замѣщенія водорода въ группѣ COH радикалами CH_3 , C_2H_5 и т. д., другой же получается изъ ацетанилида $C_6H_5.NH(COCH_3)$ посредствомъ замѣщенія алкилами водорода, соединеннаго съ азотомъ; подробности этихъ замѣщеній, которыя мы приводимъ по изслѣдованіямъ Вильсона (Rep. Brit. Assoc. 1900, 167), еще не опубликованы.

Опытъ не разъ показалъ, что вступленіе радикала CH_3 вызываетъ измѣненіе симметріи кристаллической структуры въ смыслѣ ея пониженія; мы уже видѣли это въ нѣкоторыхъ изъ вышеприведенныхъ примѣровъ. Что касается размѣровъ измѣненія вообще, то а priori слѣдуетъ ожидать, что оно должно быть тѣмъ меньше, чѣмъ больше вліяніе прочихъ, общихъ двумъ гомологичнымъ тѣламъ составныхъ частей на ихъ кристаллическую структуру; дѣйствительно, многочисленныя примѣры доказали, что морфотропическое дѣйствіе CH_3 тѣмъ меньше, чѣмъ больше химическая молекула соединенія, въ которомъ происходитъ замѣненіе. Сколь ничтожно въ очень большихъ молекулахъ измѣненіе, обусловленное вступленіемъ метиловой группы, показываетъ, напримѣръ, сравненіе метиловаго эфира фенацетуровой кислоты $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.COOCCH_3$ съ ея этиловымъ эфиромъ: они обладаютъ почти тождественными углами и одинаковымъ кристаллическимъ габитусомъ. Аналогичныя свойства обнаруживаютъ эфиры нафталинсульфоновой кислоты, сантоновой кислоты и т. д. въ которыхъ вообще различіе между метиловымъ и этиловымъ эфирами очень мало, и нѣсколько больше различіе между первымъ и кислотой.

Замѣненіе водорода метиломъ въ извѣстныхъ веществахъ, кристаллизующихся въ кубической системѣ, какъ между аммоніевыми квасцами и триметиламиновыми квасцами, аммоніевымъ хлороплатинатомъ и тетраметиламмоніевымъ хлороплатинатомъ, не спрово-

ждается повидимому никакимъ измѣненіемъ. Но на стр. 42 мы уже показали, что въ одномъ такомъ случаѣ форма кристалловъ, дѣйствительно, совпадаетъ, но не структура, такъ какъ измѣненія послѣдней претерпѣваютъ благодаря вступленію метила значительное увеличеніе. Поэтому два такихъ гомологичныхъ тѣла, какъ мы покажемъ ниже, не могутъ также быть названы „изоморфными“.

Отсюда видно, что соотношенія между кристаллической структурой тѣлъ гомологичнаго ряда могутъ быть найдены лишь путемъ сравненія измѣреній и угловъ пространственныхъ единицъ, лежащихъ въ основаніи ихъ структуры, а для этого почти во всѣхъ гомологичныхъ рядахъ недостаетъ еще полныхъ кристаллографическихъ и волюменометрическихъ изслѣдованій, въ которыхъ были бы приняты во вниманіе соотношенія полиморфизма.

То же самое относится къ установленію морфотропической деформации, которую испытываетъ кристаллическая структура при замѣщеніи водороднаго атома галоиднымъ. Уже первые опыты, которые основывались исключительно на совпадении угловъ извѣстныхъ зонъ (Гротъ, въ цитиров. раб.), привели къ заключенію, что морфотропическое дѣйствіе хлора, брома или іода подобно дѣйствію метиловой группы, и потому галоидное производное тѣла часто обладаетъ менѣе высокой симметрией. Въ новѣйшее время Егеръ (Zeitschr. f. Kryst. 1904, 38, 597 и сл.) указалъ на то, что эта аналогія обусловлена совпадениемъ въ выполненіи пространства, въ особенности бромомъ и метиломъ, въ связи съ чѣмъ находятся и извѣстныя аналогіи въ химическихъ свойствахъ соответственныхъ тѣлъ. Ниже слѣдуетъ рядъ примѣровъ морфотропической деформации, вызванной галоидами.

1-2-4-Бромнитрофенолъ $C_6H_3 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot Br$ кристаллизуется въ моноклинической системѣ и имѣетъ слѣдующіе топические параметры:

$$V = 107,87 \quad \chi = 8,612 \quad \psi = 2,928 \quad \omega = 4,758 \quad \beta = 115^\circ 56'.$$

При вступленіи хлорнаго атома въ положеніе 4 образуется тѣло, которое тоже кристаллизуется въ моноклинической системѣ (Госнеръ, Zeitschr. f. Kryst. 1904, 40, 81) и имѣетъ параметры:

$$V = 118,70 \quad \chi = 6,204 \quad \psi = 5,926 \quad \omega = 3,552 \quad \beta = 114^\circ 38'.$$

Хотя въ этомъ случаѣ симметрія не понизилась, и уголь β сохранилъ приблизительно прежнее значеніе, но все-же измѣненіе структуры здѣсь весьма энергичное, такъ какъ значеніе ψ почти удвоилось, а значенія χ и ω значительно уменьшились.

Ацетанилидъ $C_6H_5NH.C_2H_3O$ имѣетъ при обыкновенной температурѣ метастабильную (вѣроятно, моноклиническую) и устойчивую ромбическую модификацію, точно также и р-хлоръ-ацетанилидъ, и устойчивыя модификаціи обоихъ тѣлъ повидимому представляютъ соотвѣтственныя (корреспондирующія) состоянія, такъ какъ онѣ обнаруживаютъ совпадающія соотношенія сцѣпленія, соотвѣтственно съ чѣмъ слѣдуетъ также ориентировать ихъ кристаллы. Тогда получаются нижеприведенные топическіе параметры, которые показываютъ, что въ результатѣ вступленія хлорнаго атома симметрія осталась та же, параметры χ и ψ претерпѣли значительныя противоположныя измѣненія, а значеніе ω осталось почти безъ измѣненія. Кристаллы о-р-дихлоръ-ацетанилида относятся согласно изслѣдованіямъ Фельса (Fels) (Zeitschr. f. Kryst. 1900, 32, 471) къ моноклинической системѣ, такъ что здѣсь съ принятіемъ болѣе низкой симметріи химической молекулы связано такое же пониженіе симметріи кристаллической структуры; при этой деформациі изъ трехъ параметровъ существенно измѣнился лишь χ . Это видно изъ слѣдующей таблицы:

Ацетанилидъ	р-хлоръ-ацетанилидъ	о-р-дихлоръ-ацетанилидъ.
$V = 111,97$	122,37	136,09
$\chi = 8,260$	6,825	8,259
$\psi = 3,996$	5,114	4,987
$\omega = 3,392$	3,506	3,375.

Интересно было бы продолжить этотъ рядъ изслѣдованіемъ о-о-р-трихлоръ-ацетанилида и т. д. Изъ числа тѣлъ, которыя получаются изъ ацетанилида при вступленіи хлора въ ацетиловую группу, измѣрено лишь дихлорное соединеніе. Послѣднее кристаллизуется въ моноклинической системѣ, но обладаетъ совершенной пинакоидальной спайностию, подобно ацетанилиду; если примемъ послѣднюю также за $\{100\}$, то преобладающей формой становится $\{011\}$ съ угломъ въ $80^\circ 30'$, тогда какъ соотвѣтствующая форма въ ацетанилидѣ имѣла бы уголь $80^\circ 28'$ (по вычисленію). Дальнѣйшее сравненіе невозможно за отсутствіемъ опредѣленія плотности хлорнаго соединенія.

Для болѣе точнаго изученія подошла бы далѣе группа бензойной кислоты. Кристаллы этой кислоты имѣютъ ясно выраженный псевдотетрагональный характеръ съ весьма большимъ значеніемъ параметра, соотвѣтствующаго главной оси четвертаго порядка, при чемъ замѣчательно, что перпендикулярно къ ней нѣтъ спайности. Такъ какъ кромѣ того имѣющіяся опредѣленія удѣльнаго вѣса весьма сильно разнятся межъ собой, и удѣльный вѣсъ измѣренныхъ кристалловъ еще не былъ опредѣленъ, то для этого тѣла требуется во всякомъ случаѣ болѣе подробное изслѣдованіе кристаллической структуры. Устойчивая форма метанитробензойной кислоты

сохранила псевдотетрагональный характер бензойной кислоты и слабую спайность, но имѣть гораздо меньшую главную ось. Вычисленіе топическихъ параметровъ обоихъ тѣлъ, которое на основаніи болѣе старыхъ опредѣленій плотности возможно лишь приблизительно, даетъ при допущеніи соответственныхъ (корреспондирующихъ) структурныхъ состояній, что въ нитропроизводномъ параметры χ и ψ приблизительно въ $1\frac{1}{2}$ раза больше, а ω вдвое меньше, чѣмъ въ бензойной кислотѣ. Производными этой нитробензойной кислоты являются изслѣдованныя Егеромъ (Zeitschr. f. Kryst. 1903, 38, 301) двѣ хлорнитробензойныя кислоты, которыя имѣютъ слѣдующіе топическіе параметры:

$$\begin{array}{lll} \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2^2 \cdot \text{NO}_2^5 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} & \chi = 3,167 & \psi = 2,765 \quad \omega = 16,620 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4^4 \cdot \text{NO}_2^5 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} & \chi = 5,148 & \psi = 4,022 \quad \omega = 6,925. \end{array}$$

Типически псевдотетрагональные кристаллы 2-5-кислоты имѣютъ почти такія же величины параметровъ χ и ψ , какъ бензойная кислота, но еще бoльшую величину параметра ω , и сообразно съ этимъ совершенную спайность по {001}; въ сравненіи съ нитробензойной кислотой она обнаруживаетъ уменьшеніе параметровъ χ и ψ и весьма сильное увеличеніе параметра ω . 4-5-Кислота по своему виду имѣетъ большее сходство съ нитробензойной кислотой, отъ которой отличается тѣмъ, что параметръ χ и въ особенности ω получили довольно большое увеличеніе, ψ же — незначительное уменьшеніе. Тотъ же наблюдатель изслѣдовалъ также два изомерныхъ хлоридрата, производныхъ отъ самой бензойной кислоты, и нашель:

$$\begin{array}{lll} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2^2 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} & \chi = 5,638 & \psi = 8,508 \quad \omega = 2,118 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4^4 \cdot \overset{1}{\text{COOH}} & \chi = 3,697 & \psi = 2,902 \quad \omega = 9,662 \end{array}$$

Оба раза оказывается, что морфотропическое дѣйствіе хлора бываетъ совершенно инымъ, если онъ вступаетъ въ другое мѣсто молекулы, и обнаруживается вообще, что два изомерныхъ по своему положенію бензольныхъ производныхъ обладаютъ существенно различной кристаллической структурой.

Кажущееся исключеніе изъ этого правила Егеръ (ibid. 577) открылъ въ 1-2-4-6 и 1-2-3-5-трибромтолуолѣ, кристаллическія формы которыхъ и эквив. объемы имѣютъ столь большое сходство, какое наблюдается въ случаѣ изоморфныхъ тѣлъ; такъ какъ дибромтолуолы (большей частью жидкіе) неизвѣстны кристаллографически, то нельзя показать, какимъ образомъ это явленіе объясняется измѣненіемъ ихъ кристаллической структуры при вступленіи третьяго атома брома.

Совпаденіе угловъ въ извѣстныхъ зонахъ обнаруживаютъ *m*-нитроацетанилидъ и *p*-бромъ-*m*-нитроацетанилидъ, а также *p*-нитроацетанилидъ съ нѣкоторыми своими галоидными производными; однако имѣющіяся данныя слишкомъ неполны, чтобы можно было открыть какія-либо закономерности. Дальнѣйшіе интересныя ряды дало бы разсмотрѣніе галоидныхъ производныхъ метиль-*p*-толилсульфона (см. Zeitschr. f. Kryst. 20, 604), которыя

частью показываютъ весьма близкія соотношенія между своими кристаллическими формами, и продуктовъ замѣщенія хлоромъ и бромомъ въ четыреххлористомъ нафталинѣ, угловыя отношенія которыхъ по изслѣдованіямъ Гинце (Hintze) (Poggend. Ann. d. Phys. 1874, Erg.-Bd. 6, 177) большей частью обнаруживаютъ весьма большое сходство.

Всѣ произведенныя до сихъ поръ наблюденія согласно свидѣтельству, что морфотропическое дѣйствіе галоидовъ обладаетъ извѣстными аналогіями съ дѣйствіемъ метила, и подобно ему проявляется въ тѣмъ меньшей степени, чѣмъ больше и сложнѣе химическая молекула, въ которой происходитъ замѣщеніе.

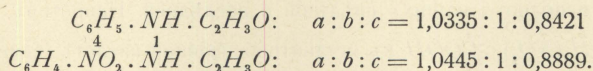
Теперь мы займемся сходствомъ въ дѣйствіи хлора, брома и іода; на этомъ сходствѣ основывается изоморфизмъ соотвѣтственныхъ галоидныхъ соединений.

На многочисленныхъ примѣрахъ ароматическихъ тѣлъ (см. цитир. соч. Грота) морфотропическое дѣйствіе группы нитро оказалось болѣе слабымъ въ сравненіи съ дѣйствіемъ метила и галоидовъ; поэтому вездѣ, гдѣ только не имѣли мѣста различныя состоянія вслѣдствіе полиморфизма, можно было распознать близкое соотношеніе соотвѣтствующихъ производныхъ съ материнскимъ тѣломъ непосредственно изъ опредѣленія угловъ главной зоны, т. е. изъ сходства отношенія двухъ кристаллографическихъ осей. Въ результатѣ эти соотношенія можно было использовать даже для рѣшенія химическихъ вопросовъ. Въ 1876 г. Геппъ (Hepp) изготовилъ тринитробензолъ; Фридлиндеръ (Friedländer) (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 3, 168) изслѣдовалъ его кристаллографически, при чемъ оказалось, что это тѣло не обнаруживаетъ морфотропическихъ соотношеній указанного рода ни съ ортодинитробензоломъ, ни съ парадинитробензоломъ, а лишь съ метадинитробензоломъ, и поэтому группы нитро могутъ занимать въ немъ лишь положеніе 1. 3. 5; этотъ выводъ позже получилъ полное подтвержденіе другимъ путемъ. Но для того, чтобы возможно было установить количественныя закономерности, эти и дальнѣйшія изслѣдованія о нитропроизводныхъ бензола, фенола и ихъ галоидозамѣщенныхъ продуктахъ требуютъ еще различныхъ дополненій, въ особенности почти сплошь недостающихъ пока опредѣленій плотности. Проф. Кёрнеръ (Koeniger) въ Миланѣ, которому, какъ извѣстно, мы главнымъ образомъ обязаны правильнымъ опредѣленіемъ мѣста этихъ бензольныхъ производныхъ, предпринялъ полный пересмотръ назван-

ной группы веществъ параллельно съ полнымъ кристаллографическимъ опредѣленіемъ ихъ, такъ что мы можемъ ожидать въ недалекомъ будущемъ важныхъ успѣховъ въ познаніи зависимости между кристаллической формой и химической конституціей бензолныхъ производныхъ. Поэтому мы приводимъ ниже лишь небольшое число примѣровъ, выясняющихъ морфотропическую роль группы нитро.

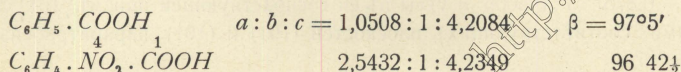
Во многихъ случаяхъ замѣщеніе *H* группой NO_2 не влечетъ за собой измѣненія симметріи, въ другихъ же случаяхъ она понижается, въ особенности же, если пониженіе симметріи происходитъ въ химической молекулѣ. Послѣднее относится, напримѣръ, къ кристаллизующемуся въ моноклинической системѣ *p*-дибромбензолу, въ которомъ группа нитро вызываетъ триклиническую форму, призматическая зона которой имѣетъ однако почти такіе же углы, какъ призматическая зона первоначальнаго тѣла.

Примѣромъ того, что при остающейся безъ измѣненія симметріи химической молекулы симметрія кристаллической структуры тоже не мѣняется, служатъ ацетанилидъ и *p*-нитро-ацетанилидъ, которые кристаллизуются оба въ ромбической системѣ; такъ какъ въ этомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ химическими молекулами большихъ размѣровъ, то вступленіе группы нитро вызываетъ лишь умѣренное измѣненіе, такъ что при совпадающей ориентировкѣ выдающейся спайности обоихъ тѣлъ ихъ кристаллографическія осевыя отношенія становятся весьма сходными, а именно, если принять для ацетанилида господствующую призму за {110}:



Если же группа NO_2 вступаетъ въ ацетанилидъ въ менѣ симметрическомъ *m*-положеніи, то симметрія кристаллической структуры становится моноклинической; тѣмъ не менѣ она сохраняетъ весьма тѣсную связь съ структурой ацетанилида, такъ какъ бипирамидальная комбинація {111} {111} нитропроизводнаго представляетъ собой при одинаковой ориентировкѣ его совершенной спайности съ плоскостью совершенной спайности ацетанилида, не что иное, какъ встрѣчающуюся въ послѣднемъ тѣлѣ ромбическую бипирамиду, деформированную въ моноклиническую; т. е. если бы обратно это моноклиническое сочетание было подвергнуто гомогенной деформаци, такъ что оно получило бы ромбическую симметрію, то образовалась бы форма съ углами, весьма сходными съ тѣми, которые мы находимъ въ единственной бипирамидѣ, наблюдаемой въ ацетанилидѣ.

Полнѣе извѣстенъ (за исключеніемъ плотности) рядъ нитробензойныхъ кислотъ. Изъ сравненія слѣдующихъ кристаллографическихъ осевыхъ отношеній:



можно сдѣлать вѣроятное заключеніе, что такое вступленіе группы нитро въ p -положеніе, которое не повлекло за собой измѣненія симметріи, вызвало измѣненіе исключительно въ направленіи оси a . Совсѣмъ не таково бываетъ морфотропическое дѣйствіе группы NO_2 , когда она вступаетъ въ одно изъ двухъ другихъ положеній, при чемъ понижается также симметрія химической молекулы. Ортонитробензойная кислота даетъ триклиническіе таблицеобразные кристаллы, въ которыхъ господствующія краевыя плоскости (Randflächen) образуютъ съ табличной плоскостью уголь $69^\circ 0'$ ($a : b$ Гаузгофера), тогда какъ соотвѣтствующій уголь ($c : l$) бензойной кислоты составляетъ $69^\circ 24'$ (мы не можемъ провести сравненіе дальше, такъ какъ элементы о-нитробензойной кислоты не вполне извѣстны). Метанитробензойная кислота имѣетъ по Бодевигу (Bodewig) три модификаціи, изъ которыхъ устойчивая обладаетъ призматическимъ угломъ въ $87^\circ 48'$, тогда какъ въ бензойной кислотѣ $(110) : (\bar{1}10) = 87^\circ 36'$; оба вещества кристаллизуются въ моноклинической системѣ, но и здѣсь также произошло измѣненіе симметріи, такъ какъ преобладающая въ кристаллахъ обоихъ родовъ форма $\{001\}$ въ одномъ случаѣ наклонена въ плоскости (010) , а въ другомъ — въ плоскостяхъ (100) . — Изъ числа динитропроизводныхъ кислота $C_6H_3(NO_2)_{2,4} \cdot COOH$ извѣстна въ двухъ модификаціяхъ, изъ которыхъ устойчивая обнаруживаетъ несомнѣнную связь съ паранитробензойной кислотой; обѣ имѣютъ совершенную спайность по $\{101\}$, ихъ уголь β равенъ соотвѣтственно $96^\circ 42_2'$ и $97^\circ 21'$, и отношеніе $a : c$ въ нихъ тоже сходное, такъ что измѣненіе, вызванное вступленіемъ нитрогруппы въ положеніе 2, повидимому, ограничилось, по существу плоскостью b . Отношеній къ ортонитробензойной кислотѣ нельзя установить вслѣдствіе неполноты нашихъ свѣдѣній о послѣдней. Напротивъ, отношенія кислоты $C_6H_3(NO_2)_{2,5} \cdot COOH$ къ метанитробензойной кислотѣ (единственному мононитродеривату, отъ котораго та образуется черезъ вступленіе группы NO_2) весьма ясны; габитусъ и спайность обоихъ тѣлъ одинаковы, и осевыя отношенія:

метанитробензойная кислота: $a : b : c = 0,9656 : 1 : 1,2327$ $\alpha = 91^\circ 11'$
 метадинитробензойная кислота: $0,1191 : 1 : 1,1294$ $96^\circ 23'$

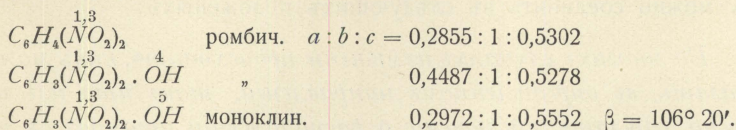
показываютъ, что морфотропическое дѣйствіе теперь уже не очень глубоко. Наконецъ, если обѣ группы нитро входятъ въ молекулу бензойной кислоты такимъ образомъ, что онѣ заступаютъ оба сосѣднихъ съ карбоксильной группой водородныхъ атома, то кристаллическая форма кислоты становится ромбической, а отношеніе осей $a : b : c = 0,817 : 1 : 2,305$, между тѣмъ какъ габитусъ кристалловъ показываетъ величайшее сходство съ ортонитробензойной и самой бензойной кислотой. — Такую же симметрію, какъ и предыдущее соединеніе, имѣетъ также тринитробензойная кислота $C_6H_2(NO_2)_{2,4,6} \cdot COOH$; она кристаллизуется въ ромбической системѣ съ осевымъ отношеніемъ $a : b : c = 0,8757 : 1 : 0,5005$, и углы въ ея господствующей призмѣ $\{101\}$ сходны съ углами соотвѣтствующихъ плоскостей (101) и $(\bar{1}01)$ паранитробензойной кислоты.

При еще большей химической молекулъ измѣненіе, обусловленное вступленіемъ группы нитро, становится еще слабѣе: примѣромъ можетъ служить почти совершенное совпаденіе кристаллической структуры въ три- и тетра-нитро-р-азотолуолъ (Zerhagovich, Zeitschr. f. Kryst. 1889, 15, 218).

Для изученія морфотропическаго дѣйствія группы амидо имѣющіяся кристаллографическія изслѣдованія представляютъ далеко еще недостаточный матеріалъ.

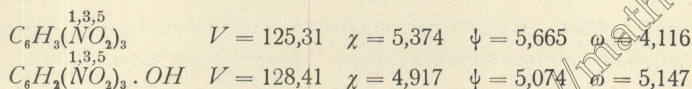
Относительно гидроксильной группы, напротивъ, авторъ еще въ 1870 г. указалъ, что замѣщеніе ею водорода въ бензолѣ оставляетъ безъ измѣненія ромбическую симметрію послѣдняго и измѣняетъ измѣренія лишь въ одномъ опредѣленномъ направленіи. Дѣйствительно, произведенныя съ того времени наблюденія привели къ выводу, что морфотропическое дѣйствіе водорода въ ароматическихъ соединеніяхъ имѣетъ извѣстныя аналогіи съ дѣйствіемъ группы нитро. Приведемъ нѣсколько примѣровъ, которые поясняютъ намъ соотношенія, имѣющія мѣсто при этомъ замѣщеніи.

Съ *m*-динитробензоломъ можно сравнить два динитрофенола, которые образуются изъ него путемъ вступленія *OH*:



Такимъ образомъ мы видимъ въ одномъ случаѣ сохраненіе симметріи и измѣненіе одной оси, а въ другомъ случаѣ осевыя отношенія остаются почти безъ измѣненія, но вслѣдствіе деформаціи возникаетъ болѣе низкая симметрія. Въ этихъ примѣрахъ могли быть опредѣлены лишь относительныя измѣненія, тогда какъ въ нижеслѣдующихъ возможно опредѣлить самыя топическіе параметры.

Въ послѣднее время Перуцци (Peruzzi) ближе изслѣдовалъ въ лабораторіи автора упомянутый на стр. 50 тринитробензолъ (матеріалъ присланъ проф. Кёрнеромъ), а также многократно измѣренный уже симметрический тринитрофенолъ (пикриновую кислоту); Госнеръ предпринялъ точное опредѣленіе удѣльнаго вѣса обоихъ тѣлъ. При этомъ получены были слѣдующія числа:



Основываясь на богатыхъ плоскостями кристаллахъ, полученныхъ при различныхъ температурахъ и изъ различныхъ растворителей, можно было найти съ большою вѣроятностью основную форму обоихъ веществъ, кри-

сталлизирующихся въ ромбической системѣ; сравненіе показываетъ, что деформация состоитъ въ замѣтномъ увеличеніи ω , соединенномъ съ меньшимъ сокращеніемъ въ направленіяхъ χ и ψ .

Еще незначительнѣе, повидимому, тѣ измѣненія, которыя обуславливаются вступленіемъ OH въ молекулу бензойной кислоты въ случаѣ образованія салициловой кислоты, и въ молекулу *m*-нитробензойной кислоты при образованіи $C_6H_3 \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{5}{NO_2} \cdot \overset{1}{COOH}$; въ обоихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ веществами, которыя кристаллизуются въ моноклинической системѣ, и симметрия которыхъ не измѣняется вслѣдствіе замѣщенія; въ первомъ случаѣ мы имѣемъ измѣненіе въ одномъ лишь направленіи, во второмъ — вообще лишь относительно малыя измѣненія измѣреній.

Нафталинъ $C_{10}H_8$ кристаллизуется въ моноклинической системѣ, точно также α - и β -нафтоль $C_{10}H_7(OH)$; оба изомера имѣютъ такой же кристаллическій габитусъ, какъ нафталинъ, и столь сходные углы, что ихъ объявили „изоморфными“.

Результаты произведенныхъ до настоящаго времени изслѣдованій весьма, конечно, еще неполныхъ, о вліяніи замѣщенія H метиломъ, Cl , Br , J , NO_2 и гидроксиломъ на кристаллическую структуру можно соединить въ слѣдующихъ положеніяхъ:

Во многихъ случаяхъ измѣненіе происходитъ, какъ можно доказать, въ опредѣленномъ направленіи, такъ что изъ него можно сдѣлать заключеніе о расположеніи атомовъ въ правильной структурѣ.

Родъ и величина деформации зависятъ помимо природы вступающей составной части (атома или атомной группы) и кристаллической структуры тѣла, въ которомъ происходитъ замѣщеніе, еще и отъ:

1) положенія замѣщаемого водороднаго атома въ химической молекулѣ — поэтому изомерныя тѣла обладаютъ неодинаковой кристаллической структурою,

и 2) отъ величины химической молекулы, при чемъ измѣненіе кристаллической структуры вообще тѣмъ незначительнѣе, чѣмъ сложнѣе составъ соединенія, въ которомъ происходитъ соответствующее химическое измѣненіе.

Сходныя соотношенія можно найти также при сравненіи кристаллографическихъ свойствъ кислотъ съ свойствами ихъ солей; это указываетъ, что и морфотропическое дѣйствіе металловъ при за-

мѣщеніи ими водорода въ молекулѣ кислоты подчинено сходнымъ закономерностямъ. Такъ какъ большинство неорганическихъ кислотъ недоступно кристаллографическому изслѣдованію, то сравненія такого рода могутъ быть предприняты почти исключительно съ органическими кислотами; даже и здѣсь въ тѣлахъ съ мало сложнымъ составомъ часто нельзя замѣтить непосредственнаго соотношенія, очевидно вслѣдствіе того, что въ подобныхъ случаяхъ измѣненіе, вызванное замѣщеніемъ, слишкомъ глубоко. Здѣсь также соотношенія можно распознать гораздо явственнѣе на бензолныхъ производныхъ, въ особенности на калиевыхъ и аммоніевыхъ соляхъ болѣе сложныхъ ароматическихъ кислотъ, между которыми находится множество устойчивыхъ тѣлъ, кристаллизующихся въ безводномъ состояніи, и потому являющихся подходящимъ матеріаломъ для сравненія. Такъ какъ предстоящая здѣсь задача до сихъ поръ еще совершенно не получила систематической разработки, то мы можемъ пока привести лишь такіе отдѣльные примѣры, которые были получены въ извѣстной мѣрѣ случайно, при кристаллографическихъ изслѣдованіяхъ.

Амидосѣрнистая кислота NH_2SO_3H кристаллизуется по Фоку въ ромбической системѣ, а такъ же и калиевая соль ея; осевыя отношенія ихъ, между которыми значенія $a : b$ обнаруживаютъ поразительное совпаденіе, суть слѣдующія:

$$\begin{array}{l} NH_2SO_3H \quad a : b : c = 0,9948 : 1 : 1,1487 \\ NH_2SO_3K \quad \quad \quad 0,9944 : 1 : 0,7097 \end{array}$$

Для винной кислоты и ея аммоніевой соли (послѣдняя изслѣдована Вырубовымъ) имѣются опредѣленія удѣльнаго вѣса, такъ что мы можемъ указать ихъ топическіе параметры; обѣ кристаллизуются въ моноклинической системѣ:

$$\begin{array}{l} (CH)_2(OH)_2(COOH)_2 \quad V = 84,52 \quad \chi = 5,142 \quad \psi = 4,034 \quad \omega = 4,141 \quad \beta = 79^\circ 43' \\ (CH)_2(OH)_2(COO \cdot NH_4)_2 \quad 114,17 \quad 4,727 \quad 4,113 \quad 5,878 \quad 87 \quad 35 \end{array}$$

Такимъ образомъ деформация заключается существенно въ увеличеніи параметра ω .

Глутаминовая кислота кристаллизуется въ ромбической системѣ, а ея кислая натріевая соль въ моноклинической, но обѣ обнаруживаютъ весьма близкое совпаденіе отношенія $b : c$:

$$\begin{array}{l} COOH \cdot (CH_2)_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH \quad a : b : c = 0,687 : 1 : 0,855 \\ COOH \cdot (CH_2)_2 \cdot CHNH_2 \cdot COONa \quad \quad \quad 1,013 : 1 : 0,864 \quad \beta = 97^\circ 59' \end{array}$$

Въ пикриновой кислотѣ и пикриновокисломъ калия, которые оба кристаллизуются въ ромбической системѣ, можно непосредственно сравнить измѣренія пространственныхъ единицъ; они суть слѣдующія:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)_3OH: \quad V = 128,41 \quad \chi = 4,917 \quad \psi = 5,074 \quad \omega = 5,147 \\ C_6H_3(NO_2)_3OK: \quad \quad \quad 144,43 \quad \quad \quad 6,521 \quad \quad \quad 4,548 \quad \quad \quad 4,868 \end{array}$$

Деформация, вызванная вступленіемъ атома калия, заключается, слѣдовательно, въ значительномъ расширеніи въ направленіи χ и маломъ сокращеніи въ плоскости, перпендикулярной этому направленію; эта въ извѣстной мѣрѣ устойчивая плоскость есть въ то же время та самая, вдоль которой кристаллы обоихъ веществъ развиты большей частью въ видѣ таблицъ. Сообразно съ этимъ можно принять съ большой вѣроятностью, что гидроксилъ занимаетъ въ пространственной единицѣ кристаллизованной кислоты такую ориентировку, благодаря которой атомъ калия, замѣщающій водородный атомъ, долженъ вызвать раздвиганіе прочихъ атомовъ въ направленіи, перпендикулярномъ къ той плоскости

Сходныя соотношенія существуютъ, повидимому, между бензойной кислотой и фенилгликолевой (миндальной) съ одной стороны и между ихъ аммонійными солями — съ другой, но эти случаи требуютъ еще болѣе подробнаго изслѣдованія. То же самое относится къ фталевой кислотѣ и кислой натріевой соли ея, которая обнаруживаютъ весьма большое сходство въ своихъ осевыхъ отношеніяхъ, вслѣдствіе чего вступленіе натрія, соответственно большой молекулѣ кислоты, могло вызвать лишь умѣренное измѣненіе въ измѣреніяхъ кристаллической структуры.

Изоморфизмъ.

А. Сходство кристаллической структуры въ соединеніяхъ съ аналогичной химической конституціей.

Въ концѣ предыдущаго отдѣла мы указали, что натріевая соль фталевой кислоты по своей кристаллической структурѣ находится въ близкомъ соотношеніи съ своей кислотой. Весьма сходную съ натріевой солью кристаллическую форму имѣютъ также соотвѣтственные соли калия, рубидія, цезія и аммонія. Слѣдуетъ поэтому принять, что измѣненіе въ кристаллической структурѣ фталевой кислоты, обусловленное вступленіемъ того или другого изъ этихъ металловъ, происходитъ въ одномъ и томъ же направленіи и весьма сходно также по своимъ размѣрамъ, такъ что на этомъ основаніи солямъ этихъ металловъ, имѣющимъ аналогичный составъ, слѣдуетъ приписать кристаллическія структуры, пространственныя единицы которыхъ при одинаковой симметріи обладаютъ почти равными линейными размѣрами и, слѣдовательно, также почти равными объемами. Для этого, очевидно, требуется прежде всего, чтобы соотвѣтственные элементы могли по своимъ свойствамъ играть аналогичную роль въ химической молекулѣ, какъ это, дѣйствительно, имѣетъ мѣсто въ случаѣ названныхъ металловъ и аммонія. Различія въ размѣрахъ пространственныхъ единицъ отдѣльныхъ солей такого ряда, обусловливаемая неодинаковостью заполнения пространства различными атомами металла въ кристаллической структурѣ, должны въ такомъ случаѣ особенно выступать въ томъ направленіи, въ которомъ вступленіе атома одного изъ тѣхъ металловъ вызываетъ самое главное измѣненіе кристаллической структуры кислоты. Если сравнимъ кристаллографическія отношенія осей фталевыхъ солей Na , K , Rb , Cs и NH_4 , то мы откроемъ довольно значительныя различія въ значеніяхъ a и c (принимая $b = 1$), тогда какъ отношеніе $a : c$

въ различныхъ членахъ ряда мало разнятся между собой. Слѣдуетъ поэтому предположить, что тѣ различія зависятъ отъ неодинаковости размѣра ψ (соотвѣтствующаго оси b), и что это и есть то направление, въ которомъ происходитъ главная деформация кристаллической структуры кислоты при вступленіи одного изъ указанныхъ металловъ. Съ этимъ согласуется то обстоятельство, что въ рубидевой и цезіевой соляхъ, удѣльные вѣса которыхъ намъ извѣстны, наибольшее различіе топическихъ параметровъ падаетъ, дѣйствительно, на значенія ψ , соотвѣтствующія оси b .

Упомянутый на стр. 47 1-2-4-бромнитрофеноль представляетъ собой случай, въ которомъ зависимость между кристаллической структурой нѣсколькихъ аналогичныхъ производныхъ и ихъ общаго родоначальника можно узнать непосредственно путемъ сравненія топическихъ параметровъ; въ кристаллической структурѣ названнаго тѣла вступленіе хлорнаго атома на мѣсто 6 вызываетъ самое сильное измѣненіе въ величинѣ параметра ψ , и наименѣе значительное въ величинѣ параметра ω . Совершенно аналогичное свойство проявляютъ бромъ и іодъ при замѣщеніи ими одинаковаго водороднаго атома, какъ видно изъ слѣдующихъ топическихъ параметровъ трехъ тѣлъ (по изслѣдованію Госнера въ цитиров. мѣстѣ):

	V	χ	ψ	ω	β
$C_6H_2 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{6}{Cl}$:	118,7	6,204	5,926	3,552	114° 38'
$C_6H_2 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{6}{Br}$:	121,1	6,207	6,025	3,562	114 37
$C_6H_2 \cdot \overset{1}{OH} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{Br} \cdot \overset{6}{J}$:	129,0	6,413	6,167	3,578	114 14.

Сравнивая эти значенія, мы видимъ, что наибольшее различіе (также и въ процентахъ) приходится на параметръ ψ , а наименьшее на параметръ ω , то есть на тѣ направленія, въ которыхъ вступленіе галоиднаго атома вызываетъ наибольшее и наименьшее измѣненія въ кристаллической структурѣ бромнитрофенола. Три аналогичныхъ производныхъ образуютъ возрастающій рядъ по габитусу своей кристаллической формы и размѣрамъ своихъ пространственныхъ единицъ, такъ что большому атомному вѣсу замѣщающаго элемента здѣсь соотвѣтствуетъ большее наполненіе пространства по всѣмъ сторонамъ.

Подобный рядъ, возрастающій вмѣстѣ съ атомнымъ вѣсомъ замѣстителей, иногда можно распознать уже посредствомъ сравненія

угловъ, какъ въ случаѣ хлористыхъ и бромистыхъ производныхъ гидрохинона и фенолпропионовой кислоты (см. Fels, Zeitschr. f. Kryst. 1900, **32**, 396—398). Но и здѣсь для надежнаго установленія господствующихъ закономерностей необходимо сравненіе топическихъ параметровъ, и съ этой цѣлью послѣдніе и введены были впервые (ср. стр. 34).

Наиболѣе полными и точными изслѣдованіями подобныхъ рядовъ тѣлъ, имѣющихъ аналогичный химическій составъ и кристаллизующихся сходнымъ образомъ, являются работы Туттона (A. E. Tutton) о нормальныхъ сульфатахъ калия, рубидія и цезія (Zeitschr. f. Kryst. 1895, **24**, 1 и сл.; 1897, **27**, 252 и сл.), о соответственныхъ селенокислыхъ соляхъ (*Ibid.* 1898, **29**, 63 и сл.) и о сѣрно-кислыхъ и селенокислыхъ двойныхъ сульфатахъ тѣхъ же одновалентныхъ металловъ съ двувалентными (*Ibid.* 1893, **21**, 491 и сл., 1897, **27**, 113 и сл., 1900, **33**, 1 и сл.; 1902, **35**, 529 и сл.). Благодаря этимъ образцовымъ работамъ доказано, что въ названныхъ соляхъ замѣщеніе калия рубидіемъ и рубидія цезіемъ вызываетъ въ геометрическихъ и физическихъ свойствахъ соответственныхъ кристалловъ измѣненіе, возрастающее вмѣстѣ съ атомнымъ вѣсомъ этихъ металловъ, такъ что значеніе (количественное) какого либо свойства рубидіевой соли всегда заключено между значеніями того же свойства для соответствующей калиевой и цезіевой солей. Ниже сопоставлены измѣренія пространственныхъ единицъ нормальныхъ сульфатовъ и селенатовъ, кристаллическую структуру которыхъ слѣдуетъ отнести къ ромбической пространственной рѣшеткѣ, которая однако чрезвычайно мало отличается отъ гексагональной; въ качествѣ пространственной единицы въ основаніе здѣсь положена псевдогексагональная призма (ср. стр. 38), высота которой соответствуетъ указанной Федоровымъ правильной установкѣ кристалловъ (= 2с Туттона).

SO_4K_2 :	$V = 64,92$	$\chi = 4,464$	$\psi = 4,491$	$\omega = 4,997$
SO_4Rb_2	73,36	4,634	4,664	5,237
SO_4Cs_2	84,64	4,846	4,885	5,519
SeO_4K_2 :	$V = 71,71$	$\chi = 4,636$	$\psi = 4,662$	$\omega = 5,118$
SeO_4Rb_2	79,95	4,785	4,826	5,346
SeO_4Cs_2	91,16	4,987	5,035	5,697

Какъ видимъ, въ обоихъ рядахъ возрастаніе атомнаго вѣса сопровождается увеличеніемъ всѣхъ топическихъ параметровъ. Сѣрнокислая соль одного изъ трехъ металловъ находится въ такомъ же самомъ отношеніи къ соответствующей селенокислой съ той лишь разницей, что при этомъ замѣщается не металлъ, но кислотный элементъ. Чтобы показать, что и при замѣщеніи послѣдняго аналогичнымъ элементомъ съ болѣе высокимъ атомнымъ вѣсомъ имѣеть мѣсто подобное же увеличеніе размѣровъ пространственной единицы, мы включимъ въ слѣдующей таблицѣ параметры хромовокалевой соли, которая тоже показываетъ совпадающія соотношенія кристаллизаціи (вычисленіе произведено Госнеромъ по измѣреніямъ Митчерлиха и собственному опредѣленію удѣльнаго вѣса).

SO_4K_2 :	$V = 64,92$	$\chi = 4,464$	$\psi = 4,491$	$\omega = 4,997$
CrO_4K_2	70,39	4,600	4,647	5,088
$S_2O_4K_2$	71,71	4,636	4,662	5,118

Подобныя соединенія, которыя обнаруживаютъ благодаря сходству морфотропическаго дѣйствія родственныхъ элементовъ весьма близкое сходство въ своей кристаллической структурѣ, носятъ, какъ мы уже упомянули, названіе изоморфныхъ тѣлъ, а соответственные элементы называются „изоморфно замѣщающими“ другъ друга. Изоморфное замѣщеніе хлора, напримѣръ, бромомъ основано, какъ мы указали на стр. 58, на родѣ измѣненія, вызываемаго этими двумя элементами въ кристаллической структурѣ при вступленіи ихъ въ соединеніе. Но такъ какъ это измѣненіе зависитъ также отъ природы соединенія, въ которомъ происходитъ замѣщеніе, то и различіе въ дѣйствіи замѣщеній обоого рода, т. е. степень различія, проявляемаго обоими тѣлами, которыя возникаютъ при этомъ, будетъ мѣняться въ зависимости отъ типа соединенія, и въ общемъ будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ слабѣе морфотропическія дѣйствія ^{самыхъ} элементовъ въ отдѣльномъ случаѣ.

Чѣмъ выше степень совпаденія кристаллической структуры двухъ изоморфныхъ тѣлъ, тѣмъ большаго совпаденія слѣдуетъ ожидать также и въ ихъ полиморфныхъ соотношеніяхъ. Два тѣла называются изодиморфными, если они могутъ существовать въ двухъ различныхъ модификаціяхъ, которыя попарно соответствуютъ другъ другу и находятся въ отношеніи изоморфизма. Предѣльныя

температуры устойчивости обѣихъ модификацій всегда различны для обоихъ тѣлъ. Такъ какъ при переходѣ, напримѣръ, отъ хлористаго соединенія къ аналогичному бромистому, и еще болѣе при переходѣ къ іодистому соединенію, точка плавленія вообще повышается, то при этомъ происходитъ также соотвѣтственное перемѣщеніе температурныхъ границъ для устойчивости различныхъ состояній, и потому часто случается, что іодистое соединеніе (иногда уже и бромистое соединеніе) кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ модификаціи, отличной отъ модификаціи хлористаго соединенія, и модификація, соотвѣтствующая послѣдней, возникаетъ лишь при болѣе высокой температурѣ. Примѣры этого во всѣхъ рядахъ неорганическихъ и органическихъ тѣлъ достаточно многочисленны, и мы можемъ заключить изъ этого, что хлоръ, бромъ и іодъ всегда замѣщаютъ другъ друга изоморфно, и что во всѣхъ случаяхъ, въ которыхъ соотвѣтствующія соединенія этихъ трехъ элементовъ не изоморфны, это зависитъ отъ полиморфизма. Но если сравнить съ этимъ первый членъ группы галоидовъ, т. е. фторъ, то оказывается, что болѣе простыя соединенія его уже въ объемныхъ отношеніяхъ сильно отступаютъ отъ аналогичныхъ соединеній *Cl*, *Br* и *J*, и въ большинствѣ случаевъ представляютъ также и другія различія въ кристаллической структурѣ; лишь въ томъ случаѣ, когда молекула тѣла, въ которомъ происходитъ замѣщеніе галоидами, очень велика, и потому вызванное этимъ измѣненіе вообще стало очень незначительнымъ, естественнымъ результатомъ этого является также столь близкое сходство фтористаго соединенія съ прочими галоидными, что оно получаетъ свойства тѣла, изоморфнаго съ этими послѣдними. вмѣстѣ съ тѣмъ фторъ оказывается въ отношеніи изоморфнаго замѣщенія въ менѣе близкомъ родствѣ съ хлоромъ, чѣмъ послѣдній съ бромомъ, и то же самое, какъ извѣстно, относится къ его химическому характеру. Это же самое справедливо во всѣхъ группахъ періодической системы элементовъ для отношенія перваго члена къ послѣдующимъ; это явствуетъ изъ нижеслѣдующаго обзора изоморфной замѣстимости отдѣльныхъ элементовъ, расположенныхъ по группамъ одинаковой валентности; этотъ обзоръ составленъ на основаніи наблюдений, произведенныхъ до настоящаго времени. Что касается отсутствующаго въ немъ водорода, то мы уже указали, что замѣщеніе его одновалентными металлами вызываетъ тѣмъ меньшее измѣненіе, чѣмъ больше молекула соотвѣтствующей кислоты.

Этимъ объясняется, почему въ кислотахъ чрезвычайно сложной природы, напримѣръ, въ кремневольфрамовой кислотѣ $SiW_{12}O_{40}H_4 \cdot 24H_2O$ замѣщеніе водорода одновалентнымъ металломъ оказываетъ столь малое дѣйствіе, что соль и кислота относятся другъ къ другу, какъ изомерныя тѣла, и почему во многихъ природныхъ силикатахъ съ сложнымъ составомъ необходимо также предположить изоморфное замѣщеніе щелочей и водорода.

I. Группа щелочныхъ металловъ и тяжелыхъ одновалентныхъ металловъ. $CiLi$ и $CiNa$ оба кристаллизуются въ кубической системѣ, но имѣютъ столь различныя эквивалентныя объемы, что ихъ нельзя считать изоморфными. JO_4Li и JO_4Na обладаютъ сходной тетрагональной кристаллической формой, но SO_4Li_2 и SO_4Na_2 не обнаруживаютъ никакого сходства. Изоморфное замѣщеніе начинается лишь съ болѣе сложныхъ соединений; изоморфны, напримѣръ, слѣдующія соли: $S_2O_8Li_2 \cdot 2H_2O$ съ $S_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$, PO_4MnLi съ PO_4MnNa ; $C_4H_4O_6LiTi \cdot 2H_2O$ съ $C_4H_4O_6NaTi \cdot 2H_2O$ и т. д. Литій, натрій и калий отличаются другъ отъ друга, какъ извѣстно, тѣмъ, что соли первыхъ двухъ часто кристаллизуются съ кристаллизационной водой; соли же калия кристаллизуются въ безводномъ видѣ, и поэтому несравнимы съ солями первыхъ двухъ металловъ. Когда же три названныхъ металла образуютъ соли, которыя всѣ свободны отъ воды или содержатъ равное количество воды, то оказывается, что Li , Na и K не замѣщаютъ изоморфно другъ друга во всѣхъ болѣе простыхъ соединенияхъ, каковы хлористыя, бромистыя и йодистыя, соли азотистоводородной кислоты, соли хлорноватой, бромноватой и йодноватой кислотъ и всѣ простыя углекислыя, сѣрно-кислыя и хромовокислыя соли; даже нѣкоторыя не столь простыя соединенія, какъ $(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O$ и $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O$, далѣе $AuCl_4Na \cdot 2H_2O$ и $AuCl_4K \cdot 2H_2O$ не обладаютъ настоящимъ изоморфизмомъ. Напротивъ, слѣдующія соединенія обнаруживаютъ кристаллографическое совпаденіе: $(CO_3)_2Na_2K_2 \cdot 12H_2O$ съ $(CO_3)_2Na_3K \cdot 12H_2O$, $(SO_4)_2AlNa \cdot 12H_2O$ съ $(SO_4)_2AlK \cdot 12H_2O$, $PO_4HNa_2 \cdot 7H_2O$ съ $PO_4HNaK \cdot 7H_2O$, и далѣе калиевыя и натріевыя соли фталевой и о-толуолсульфоновой кислотъ, тогда какъ соли п-динитробензойной кислоты неизоморфны. Также и въ сложныхъ природныхъ силикатахъ Li и Na явственно отличаются отъ K , напримѣръ, въ турмалинахъ, тогда какъ въ другихъ, напримѣръ, въ везувіанѣ K , Na , Li и H замѣщаютъ другъ друга. Различіе въ характерѣ натрія и калия видно далѣе изъ того, что они встрѣчаются вмѣстѣ другъ съ другомъ въ определенныхъ атомныхъ отношеніяхъ въ соляхъ, какъ въ глазеритѣ $(SO_4)_2K_3Na$ и въ двойныхъ соляхъ винной кислоты (сегнетовой соли), и въ такомъ же отношеніи находятся другъ къ другу литій и калий (SO_4LiK , двойныя соли виноградной кислоты и др.).

Совершенно же всеобщій характеръ имѣетъ изоморфное замѣщеніе калия, рубидія и цезія, распространяющееся какъ на сложныя, такъ и на простыя соединенія. Такъ, совершеннымъ изоморфизмомъ отличаются ихъ галогидныя, азотнокислыя соли, соли йодноватой кислоты, сѣрно-кислыя (см. стр. 59)

и селенокислыя соли, какъ простыя, такъ и двойныя, наконецъ, соотвѣтствующія соли различныхъ органическихъ кислотъ (см., напр., стр. 57). Лишь въ немногихъ случаяхъ встрѣчаются кажущіяся исключенія благодаря тому, что соли полиморфны, при чемъ для калиевой соли наблюдалась лишь одна модификація, а для соотвѣтствующаго рубидіеваго или цезіеваго соединенія вслѣдствіе различнаго положенія температуры перехода наблюдалась лишь другая модификація. Какъ извѣстно, аммоній имѣетъ всѣ химическія свойства щелочнаго металла, и соотвѣтственно этому соли аммонія въ общемъ изоморфны съ аналогичными солями *K*, *Rb* и *Cs*, при чемъ относительно сѣрнокислыхъ солей Туттонъ доказалъ, что кристаллографическія и физическія константы аммоніеваго соединенія занимаютъ промежуточное мѣсто между константами рубидіеваго и цезіеваго соединенія, но очень близки къ константамъ рубидія, и аналогичное соотношеніе справедливо, повидимому, для другихъ изоморфныхъ группъ. Напротивъ, предѣльныя температуры устойчивости полиморфной модификаціи для аммоніевой соли часто рѣзко отличаются отъ соотвѣтствующихъ температуръ для калиевой соли, и вслѣдствіе этого очень часто случается, что въ двухъ аналогичныхъ соединеніяхъ калиевая соль наблюдается въ совершенно другой кристаллической формѣ, чѣмъ аммоніевая. Въ одномъ изъ ближайшихъ отдѣловъ (изоморфныя смѣси) мы покажемъ, какимъ образомъ въ подобныхъ случаяхъ, напримѣръ, въ кислыхъ сульфатахъ, въ хлоридахъ и роданидахъ доказывається изоморфизмъ соотвѣтственныхъ группъ солей. Существуетъ также множество случаевъ изоморфизма солей одновалентнаго талія съ соотвѣтствующими калиевыми солями, какъ N_3Ti и N_3K , NO_3Ti и NO_3K , JO_4Ti и JO_4K , различныя сѣрнокислыя, хромовокислыя и селенокислыя соли и въ особенности соотвѣтственныя двойныя сѣрнокислыя соли, наконецъ, соли щавелевой, виноградной и пикриновой кислотъ и др.

Одновалентные тяжелые металлы мѣдь, серебро и золото въ качествѣ элементовъ образуютъ въ кристаллическомъ состояніи несомнѣнно изоморфную группу, и первые два изоморфно замѣщаютъ другъ друга также въ рядѣ природныхъ сѣрнстыхъ соединеніяхъ, далѣе въ соляхъ: $(SCN)_7SrCs_2Cu_2$ и $(SCN)_7SrCs_2Ag_2$, $4S_2O_3(NH_4)_2 \cdot CINH_4 \cdot ClCu$ и $4S_2O_3(NH_4)_2 \cdot CINH_4 \cdot ClAg$; различіе другихъ, напримѣръ, сравнительно простыхъ солей $(CN)_2CuK$ и $(CN)_2AgK$, можно, пожалуй, приписать полиморфизму. Въ отношеніи изоморфизма весьма близкія отношенія къ серебру обнаруживаетъ натрій, что особенно сказывается въ хлористыхъ, азотнокислыхъ, іодноватокислыхъ и сѣрнокислыхъ соляхъ и дитионатахъ, но вопросъ объ изоморфномъ замѣщеніи этихъ двухъ металловъ, во всякомъ случаѣ, требуетъ еще дальнѣйшаго изслѣдованія.

II. Группа двувалентныхъ металловъ. Хотя бериллій кристаллизуется подобно магнію и цинку въ гексагональной системѣ, и форма окиси бериллія имѣетъ извѣстное сходство съ формой ZnO , однако изоморфное замѣщеніе бериллія другими двувалентными металлами въ аналогичныхъ соляхъ доказано лишь для немногихъ случаевъ. Al_2O_3Be и Cr_2O_4Be кристаллизуются отлично отъ Al_2O_3Mg и Cr_2O_4Mg , тогда какъ PO_4BeNa и PO_4MnNa

имѣютъ весьма сходныя формы; также и въ другихъ фосфатахъ, напримѣръ, въ группѣ минераловъ вагнерита и гердерита можно обнаружить довольно близкія отношенія бериллія къ другимъ двувалентнымъ металламъ. Изъ силикатовъ сравнимы лишь SiO_4Be и SiO_4Zn_2 , такъ какъ для другихъ берилліевыхъ силикатовъ отсутствуютъ соли иныхъ металловъ съ соответственнымъ составомъ, которыя могли бы оказаться изоморфными. Точно такъ же не существуетъ нормальныхъ берилліевыхъ солей жирныхъ кислотъ.

Въ очень многихъ группахъ солей съ аналогичнымъ составомъ самыхъ разнообразныхъ, какъ неорганическихъ, такъ и органическихъ кислотъ съ двувалентными металлами магниемъ, марганцемъ, желѣзомъ, никкелемъ, кобальтомъ, цинкомъ и кадміемъ изучена кристаллическая форма, и здѣсь такъ же, какъ и въ водныхъ окислахъ, а отчасти даже въ самихъ металлахъ, неизмѣнно обнаруживается весьма совершенный изоморфизмъ всѣхъ членовъ такой группы. Въ немногихъ случаяхъ, представляющихъ кажущееся исключеніе, напримѣръ, въ горькой соли и желѣзномъ купоросѣ, можно доказать съ несомнѣнностью, что соответствующія соли изодиморфны (см. въ отдѣлѣ объ „изоморфныхъ смѣсяхъ“, стр. 78). Двувалентная мѣдь въ болѣе простыхъ соединеніяхъ обнаруживаетъ отклоненія отъ названныхъ металловъ, въ болѣе сложныхъ же соляхъ она примыкаетъ къ нимъ; такъ, соль $SiF_8Cu \cdot 6H_2O$ изоморфна съ соответствующими кремнефтористоводородными солями Mg , Mn , Fe , Ni , Co , Zn , далѣе $ZrF_8Cu_2 \cdot 12H_2O$ изоморфна съ $ZrF_8Zn_2 \cdot 12H_2O$, $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ и $(SO_3)_2CuK_2$ съ аналогичными сульфатами Mg , Mn , Fe , Co , Zn и Cd ; но двойные сульфаты послѣднихъ металловъ весьма сходны по своимъ угламъ, тогда какъ мѣдная соль одна обнаруживаетъ весьма замѣтное отклоненіе; дальнѣйшими примѣрами служатъ $AsO_4Cu_2 \cdot OH$ съ $AsO_4Zn_2 \cdot OH$, $AsO_4HCu \cdot H_2O$ съ $AsO_4HZn \cdot H_2O$, $(C_2H_3O_2)_9(VO_2)_3CuNa \cdot 9H_2O$ съ соответствующими солями Mg (см. стр. 6), Mn , Fe , Ni , Co и Zn , далѣе муравьинокислыя, яблочнокислыя, бензолосѣрнистыя и др. соли тѣхъ же самыхъ металловъ. Наконецъ, въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ изоморфнымъ замѣстителемъ названныхъ металловъ является также двувалентный ванадій, а именно, въ сульфатахъ съ 7 мол. кристаллизационной воды и въ двойныхъ сульфатахъ типа $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$.

Другую группу элементовъ, правильно замѣщающихъ изоморфно другъ друга, образуютъ металлы кальцій, стронцій, барій и свинецъ. Одинаковую кристаллическую форму имѣютъ окислы, водная хлористая соединенія и азиды Ca , Sr и Ba ; въ азотнокислыхъ, бромноватокислыхъ, углекислыхъ и сѣрнокислыхъ соляхъ и др. сюда присоединяется въ качествѣ изоморфной соли еще и свинцовая соль; извѣстны также изоморфныя соли названныхъ металловъ и для многихъ органическихъ кислотъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ кальціевая соль оказывается отличной отъ прочихъ, напримѣръ, соль пропионовой кислоты, образующая также двойныя соединенія съ пропионовокислыми солями Sr , Ba и Pb , и соли винной и яблочной кислотъ. Даже въ томъ случаѣ, когда кальціевая соль изоморфна съ остальными, углы ея большей частью сильнѣе отличаются отъ угловъ въ кристаллахъ другихъ изоморфныхъ тѣлъ, чѣмъ послѣдніе углы между собой. Это нѣсколько особен-

ное положеніе перваго члена въ ряду названныхъ металловъ выступаетъ далѣе благодаря тому, что кальцій можетъ съ другой стороны функционировать также, какъ представитель упомянутого раньше ряда металловъ, который начинается магніемъ. Въ общемъ соли обоихъ рядовъ металловъ не изоморфны, и во многихъ случаяхъ онѣ кристаллизуются съ неодинаковымъ содержаніемъ кристаллизационной воды, что одно уже исключаетъ всякую возможность сравненія; тѣмъ не менѣе въ нѣкоторыхъ случаяхъ изоморфное замѣщеніе кальція и магнія не подлежитъ сомнѣнію, какъ, напримѣръ, въ углекислыхъ соляхъ кальцитѣ и магнезитѣ, которыя однако образуютъ кромѣ того другъ съ другомъ двойное соединеніе, содержащее по одному атому Ca и Mg (доломитъ) и имѣющее сходную форму, но другую симметрію; аналогичное справедливо также и для силикатовъ, какъ показываютъ соединенія $(SiO_2)_2CaMg$ и SiO_4CaMg , въ которыхъ магній можетъ быть замѣщенъ другими металлами того же ряда, какъ Mn , Fe и др. Еще рѣже тѣ случаи, въ которыхъ стронцій и барій тоже могутъ замѣстить металлъ ряда магнія; такъ соль CO_3Sr при температурахъ выше 700° изоморфна съ кальцитомъ, а также, слѣдовательно, съ магнезитомъ, далѣе $2W_4O_{13}.Ba.19H_2O$ съ $2W_4O_{13}.Co.19H_2O$. Различіе обоихъ рядовъ съ другой стороны очень ясно сказывается въ томъ обстоятельстве, что не существуетъ окристаллизованной въ правильной системѣ кальціевой шпинели, тогда какъ во всѣхъ дивалентныхъ металахъ ряда магнія шпинели представляютъ особенно хорошей примѣръ ихъ изоморфной замѣстимости; дальнѣйшими примѣрами служатъ соли мышьяковой кислоты типа $AsO_4HMg.H_2O$, соли муравьиной кислоты, которыя отъ соответствующихъ солей кальціеваго ряда отличаются уже своимъ содержаніемъ воды и кромѣ того образуютъ двойныя соли съ муравьинокислымъ свинцомъ, соли уксусной кислоты, малоновой и др

Въ системѣ элементовъ металлы платиновой группы стоятъ въ близкомъ отношеніи къ металламъ группы желѣза, и соответственно этому металлы обѣихъ группъ могутъ изоморфно замѣщать другъ друга, что доказывается сходствомъ сперрилита $PtAs_2$ и лаврита RuS_2 съ соответствующими желѣзными соединеніями минераловъ группы пирита, и совершеннымъ изоморфизмомъ $(CN)_4PdK_2.H_2O$ съ $(CN)_4NiK_2.H_2O$. Къ металламъ платиновой группы примыкаетъ по сходству нѣкоторыхъ соединеній олово, такъ что слѣдовало бы ожидать также отношеній изоморфизма и съ закисными соединеніями олова, какъ между этими и соединеніями дивалентнаго свинца, ртути и мѣди. Помимо сходствъ въ кристаллографическихъ отношеніяхъ $SnCl_2$ съ $PbCl_2$, HgO съ PbO , CuS съ HgS , соединенія $SnCl_4K_2$ и $HgCl_4K_2$ такъ же, какъ соответствующія аммоніевыя соли съ $2H_2O$, даютъ столь совпадающія формы, что ихъ несомнѣнно слѣдуетъ считать изоморфными; далѣе Cu и Hg замѣщаютъ другъ друга въ изоморфныхъ соединеніяхъ типа $2CIN(CH_3)_4.Cl_2R$ и $2CIN(C_2H_5)_4.Cl_2R$ и въ онисайныхъ Борсбахомъ (Borsbach) Cu - и Hg -хинолинъ-хлоргидратахъ.

III. Группа трехвалентныхъ элементовъ. Отношенія перваго члена этой группы, бора, къ послѣдующимъ элементамъ ограничиваются сходствомъ, которое обнаруживаютъ моноклиническіе кристаллы гидраргилита

$Al(OH)_3$ съ триклиническими кристаллами сассолина $B(OH)_3$ и аналогичной роллю, которую B и Al играютъ въ нѣкоторыхъ сложныхъ силикатахъ. Алюминій же, напротивъ, всегда замѣщается изоморфно трехвалентнымъ хромомъ, марганцемъ, желѣзомъ и нерѣдко также титаномъ. Примѣрами служатъ окислы Al_2O_3 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , водныя окиси $AlO(OH)$, $MnO(OH)$ и $FeO(OH)$, всѣ сульфаты, содержащіе глиноземъ и окись желѣза, силикаты (сюда относится также окись титана, напримѣръ, въ группѣ граната) и т. д., а также соли, въ которыхъ эти окиси образуютъ кислотную составную часть, какъ шпинели Al_2O_4Mg , Cr_2O_4Mg , Mn_2O_4Mg , Fe_2O_4Mg . Полнѣе всего изоморфное замѣщеніе самыхъ различныхъ трехвалентныхъ металловъ доказано въ довольно сложныхъ соединеніяхъ группы квасцовъ: мѣсто алюминія въ обыкновенныхъ квасцахъ $(SO_4)AlK \cdot 12H_2O$ могутъ занять V , Cr , Mn , Fe , Co , Ga , Rh , In , Tl , Ti . Изоморфизмъ соединеній трехвалентныхъ металловъ индія и таллія имѣетъ, вѣроятно, мѣсто также и въ нѣкоторыхъ двойныхъ хлористыхъ соединеніяхъ.

Трехвалентные металлы такъ называемыхъ рѣдкихъ земель изоморфно замѣщаютъ другъ друга въ изслѣдованныхъ съ большой полнотой сульфатахъ съ воднымъ содержаніемъ, изоморфизмъ же съ соответствующими солями алюминія и желѣза доказанъ лишь въ нѣкоторыхъ сложныхъ силикатахъ, какъ ортитъ. Предполагается также существованіе изоморфизма нѣкоторыхъ комплексныхъ двойныхъ нитратовъ рѣдкихъ земель съ такими же соединеніями окиси висмута, но этотъ изоморфизмъ еще не вполне доказанъ болѣе подробнымъ кристаллографическимъ изслѣдованіемъ.

Наконецъ, изъ металловъ платиновой группы родій и иридій функционируютъ въ рядѣ соединеній, какъ трехвалентные элементы, и здѣсь мы тоже находимъ нѣсколько примѣровъ изоморфизма, а именно $Ir(CN)_6K_3$ и $Rh(CN)_6K_3$ съ $Cr(CN)_6K_3$, $Mn(CN)_6K_3$, $Co(CN)_6K_3$ и $Fe(CN)_6K_3$, $Ir \cdot 6NH_3 \cdot 3NO_3$ съ $Co \cdot 6NH_3 \cdot 3NO_3$, наконецъ, $Cl_2Rh_2(NH_3)_{10}Cl_4$ съ $Cl_2Co_2(NH_3)_{10}Cl_4$ (Chlorpurplecobaltchlorid).

IV. Группа четырехвалентныхъ элементовъ. Глубокое различіе въ химическомъ характерѣ обоихъ первыхъ членовъ этой группы, углерода и кремнія, выражается также и въ томъ фактѣ, что помимо тождественности кубическихъ кристаллическихъ формъ двухъ тѣлъ CJ_4 и SiJ_4 не существуетъ никакого изоморфизма между аналогично составленными соединеніями, напримѣръ, между углекислыми и кремнекислыми солями, и что оба элемента образуютъ весьма устойчивое соединеніе (карборундъ) CSi , кристаллическая форма котораго не находится ни въ какомъ соотношеніи съ формой самыхъ элементовъ. Кремній можетъ зато изоморфно замѣщаться титаномъ и оловомъ; хотя и неизвѣстна форма SiO (такъ же, какъ и ZrO_2), которая соответствовала бы изоморфнымъ двуокисямъ: рутилу и касситериту, и хотя совпаденію кристаллическихъ формъ SiJ_4 съ TiJ_4 и SuJ_4 такъ же, какъ и соединеній P_2O_5 съ SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и SnO_2 въ слѣдствіе принадлежности ихъ къ кубической системѣ нельзя приписать большого значенія, тѣмъ не менѣе изоморфное замѣщеніе тѣхъ элементовъ не подлежитъ никакому сомнѣнію въ рядѣ фтористыхъ солей, напримѣръ, типа $SiF_6Sr \cdot 2H_2O$,

$SiFe_6Mg \cdot 6H_2O$ и др. Въ изоморфной группѣ хлоросолей, составленныхъ по послѣднему типу, къ олову примыкаетъ въ качествѣ изоморфнаго замѣстителя платина; безводныя соли $SnCl_6K_2$, $PtCl_6K_2$ (а также $PdCl_6K_2$ и т. д.) тоже изоморфны; точно такъ же хлороплатинаты самыхъ различныхъ замѣщенныхъ аммоніевыхъ основаній изоморфны съ соотвѣтствующими хлоростаннатами. Въ октаэдрической формѣ $SnCl_6K_2$ и $PtCl_6Cs_2$ кристаллизуются, впрочемъ, также и $TeCl_6K_2$, $PbCl_6Cs_2$ и $SbCl_6Cs_2$. Наблюдаемое здѣсь соотношеніе между четырехвалентнымъ свинцомъ и оловомъ повторяется также въ изоморфизмѣ солей SnF_8K_3H и PbF_8K_3H . Наконецъ, четырехвалентный церій повидимому изоморфенъ съ торіемъ въ нитратахъ $(NO_3)_6R^{IV}Mg \cdot 8H_2O$, а послѣдній съ ураномъ въ сульфатахъ $(SO_4)_2Th \cdot 9H_2O$ и $(SO_4)_2U \cdot 9H_2O$.

V. Группа азота (трехвалентные и пятиявалентные элементы). Между азотомъ и послѣдующими элементами этой группы періодической системы въ общемъ нельзя обнаружить изоморфизма, какъ и слѣдовало ожидать по ихъ химическимъ соотношеніямъ. Такъ, даже бромистыя и іодистыя соединенія тетраалкиль-фосфонія кристаллизуются отлично отъ соотвѣтствующихъ аммоніевыхъ соединеній, и точно такъ же $N(C_6H_5)_3$, несмотря на величину своей молекулы, — отлично отъ тѣхъ $P(C_6H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$ и $Bi(C_6H_5)_3$. Напротивъ, хлороплатинаты тетраэтиль-аммоній-фосфонія и тетраэтиль-аммоній-арсонія (кристаллизующіяся, правда, въ кубической системѣ) мы вправѣ, можетъ быть, разсматривать, какъ изоморфныя соединенія.

Фосфоръ начинаетъ собою рядъ элементовъ, которые замѣщаютъ изоморфно другъ друга въ самыхъ различныхъ соединеніяхъ и могутъ даже въ свободномъ состояніи принимать одинаковую кристаллическую форму; эти элементы слѣдующіе: фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ. Между тѣми соединеніями, въ которыхъ эти элементы являются трехвалентными, изоморфное замѣщеніе имѣетъ мѣсто систематически въ окислахъ, сѣрнистыхъ и іодистыхъ соединеніяхъ и въ особенности въ многочисленныхъ природныхъ сульфосоляхъ, въ сульфомышьяковистокислыхъ соляхъ и въ соотвѣтствующихъ соединеніяхъ сурьмы и висмута. Въ качествѣ пятиявалентныхъ элементовъ фосфоръ, ванадій и мышьякъ замѣщаютъ другъ друга въ группѣ апатита $(PO_4)_3Ca_3Cl$ и въ многочисленныхъ изоморфныхъ группахъ водныхъ солей фосфорной и мышьяковой кислотъ (соотвѣтствующія соли ванадія кристаллографически изслѣдованы наименѣе полно); изоморфными можно считать также кристаллизующіяся въ кубической системѣ соединенія $P(C_2H_5)_3(C_2H_4Br)Br$ и $As(C_2H_5)_3(C_2H_4Br)Br$.

Ниобій и танталъ изоморфно замѣщаютъ другъ друга во всѣхъ извѣстныхъ случаяхъ (въ фтористыхъ соединеніяхъ, танталовокислыхъ и ниобіевокислыхъ соляхъ, но вопросъ объ изоморфизмѣ окисловъ Nb_2O_5 и Ta_2O_5 съ V_2O_5 требуетъ еще дальнѣйшаго изслѣдованія).

VI. Группа кислорода (двувалентные, четырехвалентные и шестивалентные элементы). Собственно изоморфное замѣщеніе кислорода послѣдующими членами группы не имѣетъ мѣста, и даже очень сложныя сѣристыя соединенія не изоморфны съ соотвѣтствующими кислородными; такъ

тиосульфаты кристаллизуются отлично отъ сульфатовъ; далѣе не только мочеви́на и тиомочевина не сходны межъ собой, но и фенилпроизводныя ихъ, даже дифенилкарбамидъ и тиокарбанилидъ, несмотря на ихъ большую молекулу. Зато нельзя не признать извѣстной аналогіи въ кубической кристаллической структурѣ нѣкотораго числа очень простыхъ соединений обоихъ элементовъ: въ Cu_2O и Cu_2S , MgO и MgS , ZnO и ZnS (здѣсь мы встрѣчаемъ совпаденіе въ симметріи и для второй гексагональной модификаціи), далѣе между окислами и сѣрнистыми соединениями Ca , Sr и Ba , и, наконецъ, между шпинелями и нѣкоторыми аналогичными сульфосолями (линеитъ). Подобнымъ же образомъ, не какъ собственно изоморфизмъ, слѣдуетъ разсматривать совпаденіе формы кристаллизующихся въ кубической системѣ теллуристыхъ соединений нѣкоторыхъ металловъ съ соответствующими сѣрнистыми и селенистыми соединениями, тогда какъ вообще соединенія теллура не даютъ такихъ формъ, какъ сѣрнистыя и селенистыя.

Въ отношеніи изоморфнаго замѣщенія самый важный рядъ образуютъ элементы сѣра, хромъ и селень, когда они дѣйствуютъ въ качествѣ шестивалентныхъ. Мы уже упоминали (стр. 60) о ромбическихъ соляхъ SO_4K_2 , CrO_4K_2 и SeO_4K_2 , къ которымъ тоже въ качествѣ изоморфныхъ примыкаютъ MnO_4K_2 , FeO_4K_2 , и, вѣроятно, также и MoO_4K_2 и WO_4K_2 , пока еще не полученныя въ настоящихъ кристаллахъ (соответствующія послѣднимъ соединеніямъ сульфосоли обнаруживаютъ нѣкоторое сходство кристаллической формы съ первыми соединеніями). Съ моноклинической формой селеноксилаго аммонія изоморфны хроматы и молибдаты, далѣе изоморфизмъ доказанъ между соединеніями $(SO_4)_2Mg(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(MoO_4)_2Mg(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$ и между $SO_4Mg \cdot 5H_2O$, $CrO_4Mg \cdot 5H_2O$ и $MoO_4Mg \cdot 5H_2O$. Кромѣ совершенно общаго изоморфизма между аналогичными сѣрнокислыми и селеновокислыми солями таковой наблюдается не только для хроматовъ и молибдатовъ, но и для вольфраматовъ въ соляхъ типа $(SO_4)_2Na_3Li \cdot 6H_2O$ и соляхъ типа глауберовой соли. Систематически изоморфны молибденовыя и вольфрамовыя соединенія аналогичнаго состава, какъ нормальные молибдаты и вольфраматы Ca , Sr , Ba и Pb , соединенія $MoO_2F_4(NH_4)_2$, $WO_2F_4(NH_4)_2$ и другія подобныя двойныя соли.

VII. Группа фтора. На стр. 61 мы уже упомянули, что въ отношеніи изоморфизма фторъ имѣетъ менѣе близкое родство съ прочими галоидами, чѣмъ послѣдніе другъ съ другомъ. Дѣйствительно, FK и FNH_4 кристаллизуются отлично отъ ClK и $ClNH_4$, F_2Sn отлично отъ Cl_2Sn , а совпаденіе кристаллической формы FNa и $ClNa$ не является рѣшающимъ, такъ какъ мы здѣсь имѣемъ дѣло съ веществами кристаллизующимися въ кубической системѣ. Дѣйствительный изоморфизмъ между соответственными фтористыми и хлористыми соединеніями имѣетъ мѣсто лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда соединенія обладаютъ болѣе сложнымъ составомъ, какъ $SnF_6Mg \cdot 6H_2O$ и $SnCl_6Mg \cdot 6H_2O$, $(PO_4)_3Ca_3F$ и $(PO_4)_3Ca_3Cl$ (фтористый и хлористый апатитъ), наконецъ, фторъ- и хлоръ-нафталинсульфонокислый хлоридъ (Fluor- и Chlor-Naphtalinsulfonsäurechlorid) и этиловые эфиры обоихъ.

Напротивъ, хлоръ, бромъ и іодъ, какъ мы указали на стр. 61, изоморфно замѣщаютъ другъ друга во всѣхъ соединеніяхъ, при чемъ исключенія отсюда лишь кажущіяся, такъ какъ тѣла, содержащая іодъ (или бромъ и іодъ), образуютъ соответствующую модификацію лишь при болѣе высокой температурѣ. Извѣстнымъ примѣромъ служить группа $ClAg$, $BrAg$ и IAg : первый членъ ея кристаллизуется въ кубической формѣ, тогда какъ изоморфная ей кубическая модификація двухъ послѣднихъ устойчива лишь при болѣе высокой температурѣ; при обыкновенной же температурѣ устойчивой является гексагональная форма. $CiNH_4$ и $BrNH_4$ изоморфны другъ съ другомъ, но не съ JNH_4 ; хотя послѣдній тоже кристаллизуется въ кубической системѣ, но въ такой модификаціи, которая образуется изъ $CiNH_4$ лишь при болѣе высокой температурѣ и соответствуетъ обыкновенной формѣ трехъ совершенно изоморфныхъ галоидныхъ соединеній калия. Точно также вызванное полиморфизмомъ отклоненіе іодистыхъ соединеній обнаруживается въ соединеніяхъ іода съ двувалентными металлами, напримѣръ, съ ртутью, и съ трехвалентными, какъ сурьма, тогда какъ въ двойныхъ галоидахъ всѣ три соединенія при обыкновенной температурѣ большей частью принадлежатъ къ соответствующей модификаціи; то же самое имѣетъ мѣсто въ еще болѣе сложныхъ соединеніяхъ, чѣмъ представители группы апатита, въ которой фтористыя, хлористыя, бромистыя и іодистыя соединенія совершенно изоморфны. Напротивъ, съ хлорноватонатріевой солью ClO_3Na сходна лишь соль BrO_3Na , тогда какъ JO_3Na имѣетъ другую кристаллическую форму; ClO_3K , BrO_3K и JO_3K всѣ отличны другъ отъ друга, и, какъ оказывается, въ этой группѣ господствуютъ весьма сложныя полиморфныя соотношенія. Однако въ громадномъ большинствѣ случаевъ въ соединеніяхъ хлора и соответствующихъ соединеніяхъ брома предѣлы устойчивости существующихъ, можетъ быть, дальнѣйшихъ модификацій расположены такимъ образомъ, что при обыкновенной температурѣ отъ обоихъ веществъ получаются корреспондирующія модификаціи, и эти оба тѣла бывають тогда совершенно изоморфны, въ большинствѣ случаевъ съ весьма сходными углами; нѣсколько большія различія въ послѣднихъ обнаруживаються лишь въ томъ случаѣ, когда и эквивалентные объемы обоихъ тѣлъ замѣтно отличаются другъ отъ друга, какъ въ р-дихлоръ-бензолѣ и р-дибромъ-бензолѣ.

Къ этой же группѣ элементовъ относится, наконецъ, еще и марганецъ, дающій марганцовую кислоту, аналогичную хлорной; сообразно этому корреспондирующія соли этихъ двухъ кислотъ, ClO_4K и MnO_4K , $ClO_4Li \cdot 3H_2O$ и $MnO_4Li \cdot 3H_2O$ и др. совершенно изоморфны.

Между приведенными выше примѣрами есть немало такихъ соединеній, изоморфизмъ которыхъ еще нуждается въ тщательной повѣркѣ; однако изъ вполне установленныхъ фактовъ можно съ достаточной увѣренностью заключить, что атомы двухъ близко стоящихъ другъ къ другу элементовъ одинаковой валентности могутъ замѣщать другъ друга, не вызывая этимъ значительнаго измѣненія

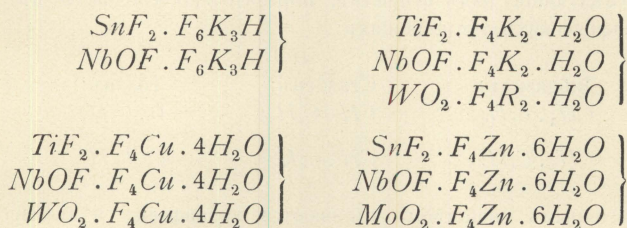
въ кристаллической структурѣ. То же самое слѣдуетъ сказать и о замѣщеніи калиеваго атома атомной группой NH_4 въ виду полной химической аналогіи между аммоніемъ и одновалентными щелочными металлами.

Какъ извѣстно, въ химическомъ отношеніи съ галоидными атомами весьма сходна атомная группа ціанъ CN и естественно поэтому предположить изоморфную замѣстимость этой группы и галоидовъ. Разборъ имѣющихся наблюденій показываетъ однако (не принимая во вниманіе щелочныхъ солей, тождественная форма которыхъ не имѣетъ доказательной силы вслѣдствіе принадлежности къ кубической системѣ) въ общемъ различіе кристаллографическихъ соотношеній; къ тому же въ большинствѣ случаевъ для галоидныхъ солей не существуетъ вовсе ціанистыхъ соединеній соотвѣтственнаго состава, или если таковыя даже имѣются, какъ въ случаѣ желѣзосинеродистаго калия и въ аналогичныхъ фтористыхъ и хлористыхъ соляхъ, то вопросъ объ изоморфизмѣ ихъ еще не изслѣдованъ.

Съ другой стороны однако установлено довольно значительное число случаевъ, когда два соединенія, отличающіяся другъ отъ друга замѣщеніемъ атома атомной группой одинаковой валентности, обнаруживаютъ столь сходныя кристаллографическія соотношенія, что ихъ называютъ изоморфными тѣлами. Такого рода сходство другъ съ другомъ мы встрѣчаемъ въ нѣкоторыхъ минералахъ, содержащихъ гидроксилъ и фторъ (группа вагнерита, топазъ); оно привело къ предположенію объ изоморфномъ замѣщеніи F и OH . Попытка Фельса (Fels) найти изоморфизмъ между хлорными и гидроксильными производными бензола оказалась безуспѣшной, быть можетъ, вслѣдствіе того, что въ отношеніи изоморфизма хлористыя соединенія, какъ мы уже упоминали, существенно отличаются отъ соотвѣтственныхъ фтористыхъ. Годныя для сравненія органическія фтористыя соединенія ближе изслѣдованы въ весьма небольшомъ числѣ; однако описанный Госнеромъ случай также указываетъ на столь близкія отношенія между разсмотрѣнными тѣлами, что мы вправѣ заключить, что въ веществахъ съ сложнымъ составомъ можетъ также происходить изоморфное замѣщеніе OH и F . Аналогично этому можно было бы въ такомъ случаѣ въ минералахъ, родственныхъ съ содалитомъ, объяснять величину молекулы замѣщеніе хлора другими кислыми атомными группами. Напротивъ, къ области изоморфизма въ болѣе тѣсномъ смыслѣ слова нельзя отнести того

поразительнаго сходства кристаллическихъ формъ, которое по наблюденіямъ Хіортдала обнаруживается въ соляхъ одновалентныхъ группъ $Sn(CH_3)_3$, $Sn(C_2H_5)_3$ и т. д. съ одной стороны и въ соответствующихъ соляхъ одновалентныхъ металловъ — съ другой, а также въ аналогичныхъ соляхъ $SnAlk_2$ и соответствующихъ соляхъ двувалентныхъ металловъ; во всякомъ случаѣ эти соотношенія заживаютъ дальнѣйшаго изслѣдованія.

Благодаря изысканіямъ Мариньяка стали извѣстны совершенно одинаково кристаллизующіяся соли различныхъ рядовъ, въ которыхъ различія между отдѣльными членами можно выразить, исходя изъ предположенія, что двувалентная атомная группа TiF_2 или SnF_2 можетъ быть изоморфно замѣщена двувалентной же группой $NbOF$ и MoO_2 или WO_2 . Ниже мы приводимъ формулы нѣсколькихъ такихъ рядовъ, написанныя такимъ образомъ, чтобы указанная группы стояли отдѣльно отъ прочихъ составныхъ частей:



Здѣсь передъ нами тѣла, химическое строеніе которыхъ отнюдь не можетъ считаться выясненнымъ; съ другой стороны несомнѣнная тождественность кристаллическихъ формъ наблюдалось также въ органическихъ соединеніяхъ съ твердо установленнымъ строеніемъ, которыя тоже отличаются другъ отъ друга замѣщеніемъ атомныхъ группъ одинаковой валентности. Укажемъ здѣсь нѣсколько подобныхъ примѣровъ.

Карбоксильная группа — $CO.OH$ и сульфогруппа — $SO_2.OH$ обладаютъ сходнымъ химическимъ характеромъ. Какъ доказано Цирнгиблемъ (Zirngiebl) (Zeitschr. f. Kryst. 1902, 36, 117 и сл.), между аналогичными солями фталевой кислоты $C_6H_4 < \frac{CO.OH}{CO.OH}$ и о-сульфобензойной кислоты $C_6H_4 < \frac{SO_2.OH}{CO.NO}$ существуетъ большое сходство кристаллографическихъ соотношеній, которое простирается даже, несмотря на сравнительно боль-

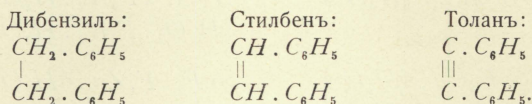
шую разницу эквивалентныхъ объемовъ, на соотношенія топическихъ параметровъ; далѣе подобное же сходство обнаруживается между

бензойной кислотой $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$ и бензолсульфоновою $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH$, и, наконецъ, между

сульфоуксусной кислотой $CH_2 < \frac{CO \cdot OH}{SO \cdot OH_2}$ и метионовою кислотой $CH_2 < \frac{SO_2 \cdot OH}{SO_2 \cdot OH}$.

Съ метионовокислыми солями щелочей кристаллографически совершенно сходны соли имидосульфоновой кислоты, отличающейся отъ первой тѣмъ, что атомная группа $= CH_2$ замѣщена здѣсь группой $= NH$, химически сходной съ ней во многихъ отношеніяхъ.

Весьма поразительно сходство кристаллическихъ формъ нѣкоторыхъ тѣлъ, которыя отличаются въ своемъ строеніи различною связью углеродныхъ атомовъ, имѣя вмѣсто $H_2C - CH_2$ группу $HC = CH$ или $- C \equiv C -$; таковы, напримѣръ, ангидриды янтарной и малеиновой кислотъ, къ которымъ примыкаетъ даже ангидридъ итаконовой (въ этой группѣ далѣе было бы интересно сдѣлать сравненіе съ имидами, т. е. изслѣдовать измѣненіе, обусловливаемое замѣщеніемъ кислорода группой имидо). Еще полнѣе извѣстенъ слѣдующій рядъ веществъ, поразительно сходныхъ въ своихъ кристаллографическихъ соотношеніяхъ:



Аналогичнымъ свойствомъ отличаются аценафтенъ и аценафтиленъ. Далѣе сюда же относится сходство кристаллическихъ формъ хинона и р-дикетогексаметиленя, фталевой кислоты и ея гидрокислотъ, наконецъ, солей эфировъ и бромидовъ гидрогенизованныхъ терефталевыхъ кислотъ.

Тождественны ли соотношенія данныхъ тѣлъ въ предшествующихъ и подобныхъ имъ случаяхъ съ тѣми соотношеніями, которыя обнаруживаютъ два собственно изоморфныхъ тѣла, какъ напримѣръ, SO_4K_2 и SO_4Rb_2 , — этотъ вопросъ требуетъ еще дальнѣйшихъ изслѣдованій. Зато съ бѣльшимъ правомъ мы можемъ приписать изоморфизму тѣ случаи, въ которыхъ безъ значительнаго измѣненія кристаллической структуры въ большой химической молекулѣ два атома одновалентнаго металла замѣщаются однимъ атомомъ двувалентнаго, или два атома двувалентнаго металла — однимъ трехвалентнымъ и т. д. Подобнаго рода замѣненіе наблюдается, напримѣръ, для Na_2 и Ca въ различныхъ силикатахъ, въ особенности въ содержащихъ воду, для Cu_2 и Pb — въ многихъ природныхъ сульфидовъ.

фосоляхъ, для Ca_2 и $Alli$ или $FeNa$ — въ пироксеновой группѣ, наконецъ, для $SiNa$ и $AlCa$ — въ ряду минераловъ группы полевого шпата; въ послѣднемъ случаѣ оба соединенія (альбитъ и анортитъ), которыя обладаютъ, впрочемъ, почти абсолютно равными эквивалентными объемами, во всѣхъ отношеніяхъ обнаруживаютъ свойства изоморфныхъ тѣлъ въ самомъ тѣсномъ смыслѣ слова.

Изоморфизмъ двухъ тѣлъ, какъ слѣдуетъ изъ соображеній, изложенныхъ въ началѣ этого отдѣла, основанъ на томъ, что вступленіе замѣщающихъ въ нихъ другъ друга атомовъ или (принимая во вниманіе тѣ соотношенія, о которыхъ мы говорили въ самомъ концѣ) атомныхъ группъ вызываетъ въ кристаллической структурѣ соединенія, производными котораго являются оба тѣла, сходное измѣненіе. Такъ какъ величина этого измѣненія зависитъ не только отъ природы замѣщающихъ атомовъ или атомныхъ группъ, но и отъ природы исходнаго тѣла, то различія, которыя приходится наблюдать при изоморфномъ замѣщеніи одинаковыми замѣстителями, неодинаковы въ различныхъ изоморфныхъ рядахъ, и въ общемъ они должны быть меньше, чѣмъ больше число атомовъ, общихъ изоморфнымъ тѣламъ. Поэтому невозможно провести рѣзкой границы между изоморфными тѣлами въ болѣе тѣсномъ смыслѣ слова и между прочими веществами, находящимися въ морфотропическихъ отношеніяхъ другъ къ другу; по этой же причинѣ понятіе изоморфизма не можетъ быть строго опредѣлено, и изслѣдователи старались отыскать помимо аналогіи химическаго состава и близкаго сходства кристаллическихъ формъ еще и другія свойства, которыя позволяли бы отличить тѣла, изоморфныя въ болѣе тѣсномъ смыслѣ слова, отъ тѣлъ, находящихся въ менѣе близкомъ родствѣ между собой. Въ этомъ направленіи особаго вниманія заслуживаютъ свойства изоморфныхъ тѣлъ по отношенію къ ихъ растворамъ.

В. Соотношенія между кристаллами и растворами изоморфныхъ тѣлъ.

Изоморфный ростъ (эпизморфизмъ). Если внести кристаллъ въ растворъ изоморфнаго съ нимъ вещества, и если кристаллъ тоже еще растворимъ въ этомъ растворѣ, то онъ конечно, частью растворится; однако же, если вслѣдствіе дальнѣйшаго испаренія изъ раствора выдѣлится находящееся въ немъ второе вещество, то кри-

сталлъ будетъ расти путемъ параллельнаго наложенія частицъ послѣдняго такимъ же точно образомъ, какъ если бы онъ находился въ своемъ собственномъ растворѣ. Такъ октаедръ хромовыхъ квасцовъ увеличивается въ растворѣ алюминіевыхъ, и наоборотъ; если во второмъ случаѣ кристаллъ обладаетъ также плоскостями гексаэдра, то на послѣднихъ одновременно отложится гораздо больше хромовыхъ квасцовъ, какъ явственно можно видѣть вслѣдствіе темной окраски послѣднихъ. Гауэръ (K. v. Hauser) получилъ очень красивыя параллельныя наростанія (Überwachungen) изоморфныхъ солей различной окраски, напримѣръ, $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ съ $CrO_4Mg \cdot 7H_2O$ или $SO_4Ni \cdot 7H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6H_2O$ съ $(SO_4)_2CoK_2 \cdot 6H_2O$ и $(SO_4)_2NiK_2 \cdot 6H_2O$ и др. Весьма часто встрѣчаются въ природѣ эпизоморфные сростки калиеваго и натріеваго полевыхъ шпатовъ.

Въ связи съ только что разсмотрѣннымъ явленіемъ находится явленіе, обнаруживаемое пересыщеннымъ растворомъ, если ввести въ него кристаллъ изоморфнаго вещества. Какъ извѣстно, пересыщенный растворъ соли при соприкосновеніи съ частицей твердой соли сразу кристаллизуется. Но это же самое можно вызвать посредствомъ соприкосновенія къ кристалломъ вещества, изоморфнаго съ раствореннымъ, какъ доказали опыты различныхъ изслѣдователей съ вышеназванными сѣрнокислыми солями.

Оба явленія могутъ при нѣкоторыхъ условіяхъ служить для открытія изоморфизма двухъ веществъ, но необходимо замѣтить, что встрѣчаются случаи правильныхъ сростаній кристалловъ неизоморфныхъ тѣлъ, близко стоящіе къ изоморфному росту (Fortwachungen), и что кристаллизація пересыщенныхъ растворовъ можетъ быть вызвана также посторонними тѣлами. Поэтому эти явленія могутъ служить не столько для самого доказательства изоморфизма, сколько лишь для подтвержденія его. Доказательство же слѣдуетъ основывать прежде всего на существованіи близкаго сходства кристаллической структуры, которое вытекаетъ изъ сходства соотношеній сцѣпленія, угловъ, явленій роста и растворенія, а также изъ близкаго сходства топическихъ параметровъ. Въ тѣсной связи съ послѣднимъ, т. е. съ близкимъ сходствомъ въ отношеніи заполненія пространства, находится важнѣйшее изъ свойствъ изоморфныхъ тѣлъ, а именно способность смѣшиваться въ переменныхъ количествахъ въ однородные кристаллы.

С. Изоморфныя смѣси.

Если вызвать кристаллизацию раствора, содержащаго два или болѣе изоморфныхъ тѣла въ какой-либо пропорціи, то въ немъ образуются кристаллы, которые также содержатъ смѣсь изоморфныхъ веществъ. Если количество выдѣлившихся кристалловъ мало сравнительно съ количествомъ раствора, такъ что выдѣленіе ихъ не влечетъ за собой замѣтнаго измѣненія въ составѣ раствора, то кристаллы однородны и обладаютъ сплошь одинаковымъ составомъ, который такъ же, какъ и въ растворѣ, не соотвѣтствуетъ какому-нибудь опредѣленному молекулярному соотношенію отдѣльныхъ изоморфныхъ тѣлъ раствора. Этимъ изоморфныя смѣси отличаются отъ такъ называемыхъ „молекулярныхъ соединений“.

Вантъ-Гоффъ (Van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chemie 1890, 5, 322) сдѣлалъ предположеніе, что изоморфная смѣсь двухъ тѣлъ *A* и *B* есть „твердый растворъ“ тѣла *A* въ тѣлѣ *B* совершенно такъ же, какъ жидкость, изъ которой они выкристаллизовываются, можетъ разсматриваться, какъ растворъ тѣла *A* въ растворѣ вещества *B*, и что твердый растворъ подобно жидкому подчиняется законамъ газовъ. Въ такомъ случаѣ равновѣсіе между растворомъ и смѣшанными кристаллами имѣетъ мѣсто лишь при томъ условіи, чтобы процентное количество молекулъ (Molekülprocenten) *A* въ смѣшанныхъ кристаллахъ находилось въ опредѣленномъ отношеніи, вытекающемъ изъ такъ называемаго закона распредѣленія, къ процентному количеству молекулъ *A* въ растворѣ. Поэтому при опредѣленныхъ предположеніяхъ изъ постоянства или непостоянства этого отношенія можно было бы сдѣлать заключеніе о молекулярной природѣ тѣла *A* въ смѣшанныхъ кристаллахъ, а также, слѣдовательно, тѣла *B*, потому что для изоморфныхъ тѣлъ слѣдуетъ допустить сходное молекулярное состояніе. Большинство произведенныхъ въ этомъ направленіи экспериментальныхъ работъ Рузбума (Rozeboom), Мутмана (Muthmann), Фокка (Fock) и др. привели къ заключенію, что изслѣдованныя соли находятся въ смѣшанныхъ кристаллахъ въ видѣ простыхъ молекулъ.

Если даже этотъ методъ, какъ показалъ въ особенности Бодлендеръ (Bodländer) (N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1898, Beil.-Bd. 12, 52), не можетъ доставить безупречнаго опредѣленія моле-

кулярной величины твердыхъ тѣлъ, то все же указанный результатъ согласуется съ взглядами, которые мы должны составить себѣ объ изоморфныхъ смѣсяхъ на основаніи теоріи кристаллической структуры. Для образованія ихъ необходимо, очевидно, чтобы находящаяся въ растворѣ молекулы отдѣльныхъ изоморфныхъ веществъ были одинаково примѣнимы для построенія образующихся въ немъ кристалловъ. Принимая во вниманіе приведенное на стр. 12 соображеніе, согласно которому понятіе молекулярной величины для кристаллическаго состоянія лишено собственно значенія, мы можемъ выразить это также слѣдующимъ образомъ: правильныя системы точекъ, опредѣляющія расположеніе атомовъ въ кристаллической структурѣ, находятся въ равновѣсіи также и въ томъ случаѣ, когда любая часть атомовъ замѣнена атомами изоморфно замѣщающаго ихъ вида. Это равновѣсіе будетъ, очевидно, обладать тѣмъ болѣе совершенной устойчивостью, чѣмъ меньше различаются между собой обуславливающія кристаллическую структуру силы отдѣльныхъ изоморфныхъ тѣлъ смѣси, чѣмъ меньше, слѣдовательно, различія въ размѣрахъ ихъ структурныхъ единицъ, которые выражаются посредствомъ топическихъ параметровъ. Далѣе, смѣшанный кристаллъ будетъ тѣмъ совершеннѣе однороднымъ, чѣмъ равномернѣе распределеніе изоморфно замѣщающихъ другъ друга атомовъ; онъ будетъ обладать свойствами, которыя вообще занимаютъ промежуточное положеніе между свойствами сокристаллизовавшихся веществъ; поэтому въ связномъ рядѣ смѣсей двухъ изоморфныхъ тѣлъ имѣетъ мѣсто непрерывный переходъ отъ свойствъ одного изъ нихъ къ свойствамъ второго ¹⁾.

Согласно этому взгляду каждый изъ компонентовъ изоморфной смѣси долженъ былъ бы входить въ нее съ своимъ удѣльнымъ объемомъ, такъ что объемъ смѣси соответствовалъ бы суммѣ объемовъ компонентовъ. Правильность этого доказана Чермакомъ (Tschermak) для смѣсей альбита и анортита и Петтерсономъ (Pettersson) для смѣсей нѣкоторыхъ сѣрнокислыхъ и селенокислыхъ солей. Ретгерсъ (Retgers) посвятилъ этому вопросу обстоя-

¹⁾ На этомъ основано слѣдующее опредѣленіе изоморфизма по Ретгерсу: „Два вещества дѣйствительно изоморфны въ томъ лишь случаѣ, если физическія свойства ихъ смѣшанныхъ кристалловъ суть непрерывныя функціи ихъ химическаго состава“.

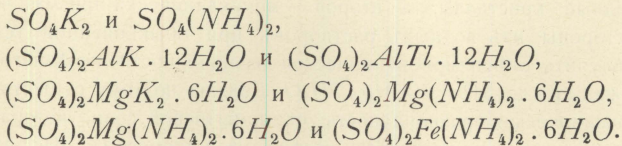
тельные изысканія (Zeitschr. f. phys. Chem. 1890 и 1891) и главнымъ образомъ для этой цѣли выработалъ методы опредѣленія удѣльнаго вѣса съ помощью тяжелыхъ жидкостей (см. стр. 39); эти методы даютъ возможность произвести это опредѣленіе съ большою точностью на весьма малыхъ кристаллахъ, которые вслѣдствіе послѣдняго обстоятельства легче получить въ однородномъ видѣ.

Обозначимъ s_1 и s_2 удѣльные вѣса двухъ изоморфныхъ тѣлъ, a_v процентное количество объема второго тѣла въ смѣси, и S удѣл. вѣсъ смѣшаннаго кристалла; въ такомъ случаѣ этотъ вѣсъ долженъ опредѣляться формулой:

$$S = s_1 + \frac{a_v}{100} (s_2 - s_1),$$

т. е. зависимость удѣльнаго вѣса изоморфной смѣси отъ ея состава, измѣреннаго въ объемныхъ процентахъ, графически выражается прямой линіей.

Чтобы провѣрить правильность этого соотношенія, Ретгерсъ изслѣдовалъ слѣдующія пары солей, компоненты которыхъ въ достаточной степени отличаются своими удѣльными вѣсами и образуютъ изоморфныя смѣси во всякихъ пропорціяхъ:



Оказалось, дѣйствительно, что соотвѣтствующая приведенной формулѣ пропорціональность между плотностью и составомъ смѣсей во всѣхъ случаяхъ подтверждается въ предѣлахъ обычной погрѣшности опыта.

Для этихъ опытовъ служили соли, которыя могутъ смѣшиваться во всякихъ отношеніяхъ; это можетъ имѣть мѣсто, очевидно, лишь въ случаѣ совершеннаго изоморфизма, т. е., когда тѣла въ своей кристаллической структурѣ очень мало отличаются другъ отъ друга не только относительными, но и абсолютными размѣрами, и имѣютъ, слѣдовательно, весьма сходные эквивалентные объемы; кромѣ того рассматриваемыя тѣла не должны слишкомъ отличаться другъ отъ друга въ своемъ отношеніи къ растворителямъ.

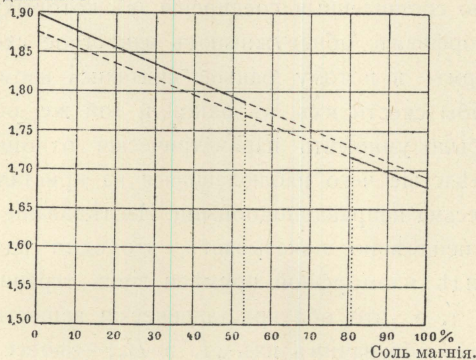
Существованіе непрерывнаго и не имѣющаго пробѣловъ изоморфнаго ряда смѣсей между двумя тѣлами, которыя могутъ кристаллизоваться въ нѣсколькихъ полиморфныхъ модификаціяхъ, обусловливается тѣмъ, что устойчивость соотвѣтствующаго состоянія, въ которомъ они сокристаллизуются, мало различается для нихъ обоихъ. Если же, напротивъ, температурные промежутки для устойчивости отдѣльныхъ модификацій обоихъ тѣлъ столь сильно различаются межъ собой, что при данныхъ условіяхъ кристаллизаціи соотвѣтственное состояніе одного тѣла метастабильно, то оно вообще можетъ лишь въ ограниченной степени сокристаллизовываться съ вторымъ тѣломъ въ устойчивой для послѣдняго формѣ. Однако внутри тѣхъ границъ, въ которыхъ это можетъ имѣть мѣсто, оба вещества образуютъ смѣси, которыя подчинены тѣмъ же закономерностямъ, какъ и полные ряды смѣсей; это обстоятельство даетъ намъ цѣнное средство для установленія диморфизма или же изодиморфизма группы тѣлъ съ аналогичнымъ составомъ.

Такіе случаи тоже были количественно изслѣдованы впервые Ретгерсомъ. Двѣ соли $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ (горькая соль) и $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ (железный купоросъ), повидимому, противорѣчатъ приведенному на стр. 64 правилу, по которому магній и двувалентное желѣзо въ аналогичныхъ соединеніяхъ всегда изоморфно замѣщаютъ другъ друга, потому что первая даетъ ромбическисфеноидные кристаллы, а второй — моноклинически-призматическіе. Съ другой стороны изъ водныхъ растворовъ при обыкновенной температурѣ можно получить смѣси моноклинической разновидности желѣзнаго купороса съ содержаніемъ до 54% $SO_4Mg \cdot 7H_2O$. Должна поэтому существовать вторая моноклиническая разновидность сѣрномagneвовой соли, которая можетъ образовать изоморфныя смѣси съ желѣзнымъ купоросомъ. Въ ряду смѣсей оказывается пробѣлъ, отъ указаннаго процентнаго содержанія до 81%; начинающая отсюда и до чистой горькой соли, смѣшанные кристаллы обладаютъ ромбическою формою послѣдней. Если нанести въ видѣ координатъ удѣльные вѣса и соотвѣтствующіе вѣсовые проценты этихъ смѣсей (см. фиг. 5), то мы увидимъ, что онѣ лежатъ на двухъ различныхъ непараллельныхъ прямыхъ. Плотность принятой модификаціи сѣрномagneвовой соли оказалась бы, какъ видно изъ продолженія верхней прямой, равной 1,691 г. с. е. на 0,014 выше плотности ромбической модификаціи, тогда какъ ромбическая разновидность сѣрножелезистой соли съ $7H_2O$ должна была бы имѣть удѣльный вѣсъ 1,875 (на 0,023 ниже, чѣмъ моноклиническая), такъ что въ обоихъ случаяхъ моноклиническая модификація обладала бы большей плотностью. То обстоятельство, что смѣсь обѣихъ солей можетъ еще кристаллизоваться въ моноклинической системѣ даже въ томъ случаѣ, когда количественное содержаніе магнія слегка превышаетъ количество желѣза, указываетъ, что граница устойчивости для этой формы сѣрномagneвовой соли не очень удалена

отъ обыкновенной температуры. Въ самомъ дѣлѣ Мариньякъ получилъ на холоду изъ пересыщенного раствора кристаллы $SO_4Mg \cdot 7H_2O$, которые при извлеченіи тотчасъ же подверглись превращенію и такимъ образомъ при обыкновенной температурѣ являлись неустойчивой модификаціей; они же при приближенномъ измѣреніи давали углы, весьма сходные съ углами желѣзнаго купороса (Мариньякъ принялъ эти кристаллы за тригональные, такъ какъ они имють ромбоэдроподобный габитусъ, какъ и въ случаѣ желѣзнаго купороса). Для соли же $SO_4Fe \cdot 7H_2O$, напротивъ, не удалось еще получить ромбическую форму, какъ и слѣдовало ожидать, такъ какъ эта соль можетъ давать ромбическіе кристаллы лишь въ смѣсяхъ съ сильно преобладающимъ содержаніемъ магнія. Мы имѣемъ здѣсь несомнѣнно изоморфную группу, и этимъ вполнѣ объясняется кажущееся исключеніе изъ правила изоморфнаго замѣщенія магнія двувалентнымъ желѣзомъ.

Азотнатріевая соль кристаллизуется въ тригональной, а азотносеребряная — въ ромбической системѣ, однако Ретгерсъ получилъ смѣси въ формѣ первой соли вплоть до содержанія въ 52,50/0; изъ послѣдней смѣси онъ вычислилъ, что удѣльный вѣсъ содержащейся въ ней тригональной модификаціи NO_3Ag равенъ 4,19, тогда какъ ромбическая азотносеребряная соль

Удѣл. вѣсъ.



Фиг. 5.

имѣетъ плотность 4,35. Азотнатріевая же соль можетъ давать кристаллы ромбической системы лишь въ смѣсяхъ съ очень большимъ избыткомъ NO_3Ag . Соответственно этому для чистой натріевой соли еще не получено ромбической модификаціи, тогда какъ вторая тригональная форма серебряной соли образуется изъ сплавленной массы даже въ отсутствіи азотнатріевой соли (Леманъ).

Какъ показали изслѣдованія Госнера (Zeitschr. f. Kryst. 1903, 38, 110 и сл.), выдающимися случаями ограниченной смѣшиваемости являются соли калия и аммонія, диморфизмъ которыхъ вслѣдствіе этого можетъ быть распознанъ даже въ случаѣ кажущейся одинаковости ихъ кристаллическихъ формъ. Такъ, обѣ кубическія и даже принадлежащія къ одному классу симметріи соли ClK и $ClNH_4$ (также BrK и $BrNH_4$) образуютъ смѣси лишь въ весьма ограниченной степени, такъ какъ съ одной стороны образуются

кристаллы съ характеромъ калиевой соли съ совершенно ничтожными количествами хлористаго аммонія, а наряду съ этимъ съ другой стороны образуются кристаллы съ характеромъ нашатыря съ совершенно ничтожными количествами хлористаго калия. Этотъ фактъ объясняется тѣмъ, что существуетъ еще вторая также кубическая модификація хлористаго аммонія, которая однако чрезвычайно неустойчива и потому образуетъ изоморфныя смѣси съ соотвѣтствующимъ ей (а не обыкновенной разновидности нашатыря) хлористымъ калиемъ лишь при большомъ избыткѣ послѣдняго. То же самое мы находимъ въ азотнокалиевой и въ азотноаммоніевой соли, которая обѣ кристаллизуются въ ромбической системѣ, но въ такихъ формахъ, которыя лишь съ натяжкой могутъ быть сведены одна на другую, но на самомъ дѣлѣ не соотвѣтствуютъ другъ другу; изъ смѣшанныхъ растворовъ образуются двоякаго рода кристаллы: одни, имѣющіе форму калиевой соли, съ небольшимъ количествомъ аммонія, и другіе—формы азотноаммоніевой соли, которые могутъ, правда, содержать бѣльшія количества калиевой соли, но все же состоятъ преимущественно изъ азотноаммоніевой соли, такъ что рядъ смѣсей обнаруживаетъ большой пробѣлъ.

Нерѣдко встрѣчаются случаи, подобные предыдущимъ, когда два аналогично составленныя соединенія, въ которыхъ слѣдовало бы ожидать изоморфизмъ, обнаруживаютъ извѣстное сходство кристаллическихъ формъ, и потому раньше считались изоморфными, хотя для того, чтобы свести ихъ къ одной и той же основной формѣ, необходимо было умножать параметрическія отношенія на $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{4}$ или т. п., вслѣдствіе чего наблюдавшіяся на кристаллахъ плоскости становились весьма неправдоподобными. Изслѣдованіе смѣшиваемости такихъ тѣлъ неизмѣнно показываетъ, что одно изъ нихъ можетъ принять въ видѣ изоморфной примѣси лишь ограниченныя количества второго, т. е. что оба кристаллическія вещества, считавшіяся изоморфными, — обозначимъ ихъ A_1 и B_2 , — вовсе не представляютъ собой корреспондирующихъ состояній, но вещество A обладаетъ еще второй модификаціей A_2 , изоморфной съ B_2 и потому образующей съ ней смѣси, тогда какъ смѣси, въ которыхъ преобладаетъ A_1 , содержатъ вторую форму вещества B , а именно, изоморфную съ A_1 модификацію B_1 . Сходство кристаллическихъ формъ A_1 и B_2 въ этомъ случаѣ основано лишь на томъ, что обѣ модификаціи тѣла A (такъ же, какъ и B) представляютъ извѣстное сходство; но, какъ уже упомянуто на стр. 29, ближайшее изслѣдованіе показываетъ всегда въ такихъ случаяхъ, что въ естественной основной формѣ, въ соотношеніяхъ сцѣпленія и т. д. существуютъ столь глубокія различія, что мы должны принять для обѣихъ модификацій существенно различную кристаллическую структуру.

Поэтому изъ факта, что два тѣла даютъ лишь обѣ крайнія части ряда смѣсей, можно съ увѣренностью заключить объ ихъ изоморфизмѣ. Продолженіе ряда смѣсей съ той и съ другой стороны, какъ показали вышеприведенные примѣры, даетъ даже опору для сужденія о томъ, какая изъ обѣихъ неизвѣстныхъ модификацій обладаетъ въ чистомъ состояніи бѣльшей устойчивостью и, слѣдовательно, легче можетъ быть получена.

Иногда смѣси двухъ подобныхъ изополиморфныхъ веществъ обнаруживаютъ въ средней части ряда смѣсей формы третьей модификаціи, въ которой ни одно изъ отдѣльныхъ соединеній не кристаллизуется въ чистомъ состояніи.

Это наблюдалось Фоккомъ (*Zeitschr. f. Kryst.* 1882, 6, 163) на соляхъ дитіоновой кислоты $S_2O_6K_2$ и $S_2O_6Tl_2$ и Госнеромъ (*Ibid.* 1904, 39, 381) на кислыхъ сульфатахъ SO_4HK и $SO_4H.NH_4$. Особенной сложностью отличается случай сѣры и селена: обыкновенная ромбическая сѣра принимаетъ до 35% *Se* въ изоморфной смѣси, тогда какъ соотвѣтствующая селеновая модификація неизвѣстна; для моноклинической сѣры, полученной изъ сплавленной массы, не существуетъ ни корреспондирующей селеновой модификаціи, ни изоморфныхъ смѣсей обѣихъ; третья моноклиническая же модификація встрѣчается также въ смѣсяхъ съ 35%—66% *Se*; отличную отъ нея моноклиническую форму даютъ смѣси съ бѣльшимъ содержаніемъ *Se* и чистый селенъ, выкристаллизовавшійся изъ горячаго раствора CS_2 ; форма селеновыхъ кристалловъ, возникающихъ изъ такого же раствора при обыкновенной температурѣ, и форма металлическаго селена неизвѣстны ни въ чистой сѣрѣ, ни въ смѣсяхъ (*Muthmann, Zeitschr. f. Kryst.* 1900, 17, 336).

Пробѣлы въ изоморфномъ ряду смѣсей могутъ возникать кажущимся, впрочемъ, образомъ вслѣдствіе того, что образованіе кристалловъ нарушается благодаря выдѣленію другихъ гидратовъ или же вслѣдствіе того, что извѣстныя смѣси не столь хорошо кристаллизуются и потому при изслѣдованіи ускользаютъ отъ вниманія (*Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem.* 1903, 43, 629). Въ подобныхъ случаяхъ принадлежность смѣсей къ одному единственному изоморфному ряду смѣсей доказывается тѣмъ, что обѣ прямыя, представляющія зависимость удѣльнаго вѣса отъ состава, для данныхъ смѣсей являются не частями двухъ различныхъ прямыхъ, но частями одной и той же прямой. Полная непрерывность изоморфнаго ряда смѣсей до сихъ поръ доказана лишь для небольшого числа паръ солей, и послѣднія всѣ обнаруживаютъ величайшее сходство обѣихъ изоморфныхъ солей въ отношеніи сѣпленія, бѣльшаго или меньшаго благопріятствованія отдѣльныхъ формъ при образо-

ваніи кристалловъ и т. д., такъ что отсюда слѣдуетъ заключить объ очень близкомъ сходствѣ ихъ кристаллической структуры. Поэтому во избѣжаніе произвола при употребленіи слова „изоморфный“ слѣдовало бы называть изоморфными только такія тѣла, которыя обладаютъ способностью сокристаллизовываться въ однородныя смѣси во всякихъ пропорціяхъ, и свойства которыхъ суть непрерывныя функціи ихъ состава. Для большинства случаевъ сперва еще пришлось бы, конечно, доказывать изоморфизмъ путемъ болѣе подробныхъ изысканій, чѣмъ имѣющіяся до сихъ поръ, и, напри- мѣръ, отдѣльныя части неполныхъ рядовъ смѣсей изодиморфныхъ тѣлъ, какъ представленныя посредствомъ фиг. 5, слѣдовало бы постараться пополнить съ помощью введенія другихъ условій кристаллизаціи.

Перейдемъ теперь къ важному вопросу, какія свойства обнаруживаютъ два изоморфныхъ тѣла при выдѣленіи изъ общей сплавленной массы. Что касается прежде всего температуры отвердѣванія такихъ сплавленныхъ массъ, то Кюстеръ (Küster) нашелъ на рядѣ паръ несомнѣнно изоморфныхъ веществъ, что во многихъ случаяхъ точки отвердѣванія измѣняются пропорціонально молекулярному соотношенію обоихъ тѣлъ въ сплавленной массѣ, а въ другихъ случаяхъ онѣ довольно сильно отклоняются отъ этого; послѣднее, по его мнѣнію, обусловливается неоднороднымъ отвердѣваніемъ сплавленной массы. Рузевумъ, напротивъ, показалъ, что по теоретическимъ основаніямъ кривая отвердѣванія двухъ изоморфныхъ тѣлъ не должна быть непременно прямой, но можетъ также быть кривой съ максимумомъ или минимумомъ; послѣдній случай Райндерсъ (Reinders) доказалъ экспериментальнымъ путемъ для сплавленныхъ массъ обѣихъ изоморфныхъ модификацій бромистой и іодистой ртути. Здѣсь примѣсь іодистаго соединенія, обладающаго болѣе высокой точкой плавленія, вызываетъ пониженіе точки плавленія бромистаго соединенія. Это имѣетъ однако мѣсто и въ другихъ тѣлахъ, которыя не изоморфны другъ съ другомъ; вышеупомянутые теоретически выведенные Рузевумомъ законы возможныхъ кривыхъ отвердѣванія жидкихъ смѣсей относятся какъ къ изоморфнымъ, такъ и къ неизоморфнымъ тѣламъ, такъ что изъ формы кривой плавленія нельзя съ увѣренностью вывести заключенія объ отношеніи кристаллической структуры обоихъ смѣшанныхъ тѣлъ. Это слѣдуетъ особенно подчеркнуть въ виду того, что

часто два тѣла признаются изоморфными исключительно на основаніи свойствъ смѣшанныхъ сплавленныхъ массъ ихъ. Это относится, напримѣръ, къ нѣкоторымъ веществамъ, изслѣдованнымъ Бруни (Bruni), съ совершенно неизвѣстными еще кристаллографическими отношеніями.

Трудности дальнѣйшихъ успѣховъ въ этой области увеличиваются вслѣдствіе того, что однородные на видъ смѣшанные кристаллы съ непрерывно перемѣннымъ составомъ извѣстны и для такихъ тѣлъ, химическая природа которыхъ совершенно различна, т. е. вслѣдствіе того, что кристаллы одного вещества могутъ принять въ себя другое (не изоморфное) тѣло въ перемѣнныхъ количествахъ, хотя вообще лишь до извѣстнаго предѣла, какъ бы въ разбавленномъ (dilut) состояніи. Сюда относятся разнообразныя окраски природныхъ кристалловъ (какъ аметистъ), поглощеніе красящихъ веществъ кристаллизующимися солями, которыя получаютъ вслѣдствіе этого оптическія свойства идиохроматическихъ тѣлъ (какъ стронціевонатріевая соль съ мареновокрасной окраской), смѣсь шпатыря съ хлористыми металлами различной окраски ($FeCl_3$ и др.),—случаи, которые получили названіе „аномальныхъ смѣшанныхъ кристалловъ“, и по Ионсену (Johnsen), на основаніи ученія о фазахъ, должны разсматриваться, какъ механическія смѣси, а не какъ „твердые растворы“ (названный авторъ далъ въ N. Jahrb. f. Min. и т. д. 1903, 2, 93 и сл. превосходный обзоръ произведенныхъ до сихъ поръ наблюденій, относящихся къ этому явленію).

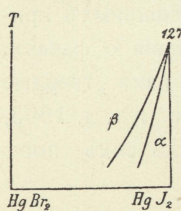
Напротивъ, къ собственно изоморфнымъ смѣсямъ слѣдуетъ отнести тѣ случаи, въ которыхъ два вещества, не имѣющія, правда, вполне аналогичнаго химическаго состава, но обладающія весьма близкимъ сходствомъ кристаллической структуры, образуютъ непрерывный рядъ однородныхъ смѣшанныхъ кристалловъ, какъ напримѣръ, триклиническіе полевые шпаты. Предпочтеніе, оказываемое извѣстнымъ пропорціямъ въ только что названномъ ряду смѣсей, связано, можетъ быть, съ тѣмъ обстоятельствомъ, что определенное правильное распредѣленіе обоихъ родовъ атомныхъ группъ даетъ особенно устойчивое равновѣсіе кристаллической структуры, потому что это распредѣленіе имѣетъ мѣсто также при изоморфныхъ тѣлахъ съ совершенно аналогичной химической конституціей¹⁾. Это явленіе

1) Въ пользу бѣльшей устойчивости кристаллической структуры изоморфныхъ смѣсей съ простыми молекулярными соотношеніями гово-

нашло бы себѣ аналогію при полисимметрическихъ тѣлахъ въ происходящемъ при опредѣленныхъ температурахъ образованіи субмикроскопическихъ пластинокъ, столь правильно чередующихся (*alternierenden*), что возникаетъ простая форма болѣе высокой симметріи; послѣднее обстоятельство также указываетъ на большую устойчивость подобныхъ образований.

Полиморфные переходы изоморфныхъ смѣсей.

Подобно тому, какъ точка плавленія кристаллическаго вещества измѣняется отъ прибавленія изоморфной примѣси, точно такъ же измѣняется и температура перехода въ другую полиморфную модификацію. Беллати (Bellati) и Луссана (Lussana) нашли, что температура перехода азотнокаліевой соли понижается отъ прибавленія азотнорубидіевой или азотноталіевой соли, и при малыхъ количествахъ примѣси пониженіе пропорціонально имъ; Ротмундъ (Rothmund) наблюдалъ ту же закономерность при пониженіи точки перехода четырехбромистаго углерода отъ прибавленія незначительныхъ примѣсей четыреххлористаго.



Фиг. 6.

Рузебумъ (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 1899, **30**, 413) далъ общую теорію явленій при переходѣ смѣси, основанную на ученіи о фазахъ. Одинъ изъ случаевъ, которые при этомъ имѣютъ мѣсто, Райндерсъ (Reinders) указалъ въ обширномъ изслѣдованіи о бромистой и іодистой ртути, которая даетъ изъ сплавленной массы непрерывный рядъ изоморфныхъ смѣсей желтой (ромбической) модификаціи; точка перехода ромбической HgJ_2 въ тетрагональную (127°) понижается отъ примѣси $HgBr_2$, при чемъ это пониженіе выражается двумя кривыми (см. фиг. 6), между которыми лежитъ интервалъ перехода, такъ что съ правой стороны отъ одной кривой могутъ существовать лишь α -кристаллы (красной тетрагональной модификаціи), а съ лѣвой стороны другой — лишь желтые β -кристаллы. Кривыя падаютъ столь круто, что соответственная точка перехода для чистаго бромида

рвать и еще другіе факты, напримѣръ, наблюдавшася Гольманомъ (Hollman) минимальная упругость паровъ подобныхъ смѣсей квасцовъ и купоросовъ (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 1901, **37**, 193 и сл.; *Centralbl. f. Min. usw.* 1904, 513).

должна была бы лежать очень глубоко; въ самомъ дѣлѣ богатая бромомъ смѣси даже при очень низко лежащихъ температурахъ все время оставались желтыми.

Приведенные подъ конецъ факты существенно содѣйствуютъ выясненію отношеній въ группѣ $HgCl_2-HgBr_2-HgJ_2$. Мы имѣемъ здѣсь дѣло съ тремя модификаціями: I. съ тетрагональной модификаціей краснаго іодистаго соединенія, II. съ ромбической формой бромистаго и III. съ ромбической же, но не изоморфной съ предыдущей, формой хлористой ртути; по наблюденіямъ Лучицкаго (въ лабораторіи автора) бромидъ встрѣчается въ формѣ III въ изоморфныхъ смѣсяхъ съ $HgCl_2$, въ формѣ же I въ богатыхъ іодистымъ соединеніемъ смѣшанныхъ кристаллахъ $HgBr_2$ и HgJ_2 , такъ что благодаря этому изотриморфизмъ всей группы слѣдуетъ считать установленнымъ.

Кристаллическія формы изоморфныхъ смѣсей.

Соотвѣтственно тождественной симметріи двухъ собственно изоморфныхъ тѣлъ двѣ изоморфныя смѣси ихъ обнаруживаютъ одинаковую симметрію, откуда слѣдуетъ прежде всего, что два изоморфныхъ кубическихъ вещества образуютъ смѣшанные кристаллы, которые геометрически тождественны съ кристаллами чистыхъ веществъ. Что касается выступающихъ плоскостей, то въ изоморфныхъ тѣлахъ при одинаковыхъ условіяхъ кристаллизаціи онѣ вообще одинаковы и потому таковы же въ смѣсяхъ. Если же въ отдѣльныхъ соединеніяхъ обнаруживается различіе въ благопріятствованіи той или другой формы и вслѣдствіе этого постоянное различіе въ характерѣ ихъ кристалловъ (что вообще встрѣчается, повидимому, чаще въ веществахъ, кристаллизующихся не въ кубической системѣ), то эти смѣшанные кристаллы во многихъ случаяхъ имѣютъ промежуточный габитусъ. Смѣшанные кристаллы многихъ изоморфныхъ тѣлъ, напримѣръ, водныхъ сѣрнокислыхъ солей формы желѣзнаго купороса, образуютъ большей частью очень простыя комбинаціи, тогда какъ кристаллы чистыхъ солей часто богаче плоскостями; въ другихъ случаяхъ кристаллы изоморфныхъ смѣсей обнаруживаютъ очень большое богатство плоскостей, какъ напримѣръ, кристаллы эпидота и другихъ минераловъ. вмѣстѣ съ тѣмъ въ послѣднихъ мы встрѣчаемъ очень хорошо развитые кристаллы,

тогда какъ во многихъ случаяхъ смѣшанные кристаллы обладаютъ менѣе совершеннымъ развитіемъ.

Этимъ послѣднимъ обстоятельствомъ обусловливается особенное затрудненіе при изслѣдованіи различій, обнаруживаемыхъ углами не кубическихъ смѣшанныхъ кристалловъ въ зависимости отъ ихъ состава. Первый опытъ съ цѣлю изслѣдовать зависимость кристаллографическихъ размѣровъ изоморфныхъ смѣсей отъ отношенія компонентовъ въ смѣси, былъ произведенъ Гротомъ (Groth) на хлорныхъ и марганцовыхъ соляхъ одновалентныхъ металловъ, и привелъ къ результату, что осевыя отношенія смѣсей ClO_4K и MnO_4K не являются промежуточными между соотвѣтствующими отношеніями чистыхъ солей; то же самое было доказано для нѣкоторыхъ другихъ паръ солей, кристаллизующихся въ ромбической системѣ, и отсюда сдѣлано было заключеніе, что вліяніе изоморфной примѣси различно въ трехъ неравнозначущихъ осяхъ и не пропорціонально ихъ относительной величинѣ. Дюфе (Dufet) же, напротивъ, нашелъ въ смѣсяхъ горькой соли и цинковаго купороса приблизительно пропорціональное отношенію обѣихъ солей измѣненіе призматическаго угла, который въ чистыхъ соляхъ обнаруживаетъ разницу всего лишь въ $0^\circ 37'$, тогда какъ другіе углы обѣихъ сѣрнокислыхъ солей еще менѣе отличаются другъ отъ друга, такъ что изъ измѣреній смѣшанныхъ кристалловъ нельзя извлечь никакихъ надежныхъ результатовъ.

Помимо того, что въ первомъ изъ двухъ только что упомянутыхъ случаевъ изслѣдованные смѣшанные кристаллы обнаруживали въ отдѣльности довольно большія колебанія и поэтому частью были недостаточно однородными, противъ произведеннаго сравненія осевыхъ отношеній можно возразить то же самое, что и противъ всѣхъ сравненій, въ основаніи которыхъ не положены топическіе параметры (см. стр. 34).

Положенные здѣсь въ основаніи взгляды на кристаллическую структуру изоморфныхъ смѣсей (срав. стр. 76) заставляютъ ожидать, что топическіе параметры ихъ находятся въ такой же зависимости отъ состава, какую Ретгерсъ нашелъ для плотности. Представимъ себѣ сообразно этому, что въ смѣшанныхъ кристаллахъ оба компонента съ ихъ соотвѣтственнымъ удѣльнымъ объемомъ имѣются въ равномѣрномъ распредѣленіи, и обозначимъ:

χ_1 , ψ_1 и ω_1 топическіе параметры перваго тѣла
 χ_2 , ψ_2 и ω_2 топическіе параметры втораго;

въ такомъ случаѣ топическіе параметры изоморфной смѣси, въ которой содержаніе второго тѣла составляетъ a_v объемныхъ процентовъ, должны быть равны:

$$\chi = \chi_1 + \frac{a_v}{100} (\chi_2 - \chi_1), \quad \psi = \psi_1 + \frac{a_v}{100} (\psi_2 - \psi_1), \quad \omega = \omega_1 + \frac{a_v}{100} (\omega_2 - \omega_1).$$

Для повѣрки этой закономерности слѣдовало бы выбрать два вещества, которыя обнаруживаютъ возможно большія различія соответственныхъ топическихъ параметровъ, и которыя кромѣ того легко получить въ однородныхъ хорошо измѣряемыхъ кристаллахъ съ весьма различной пропорціей смѣси.

Оптическія свойства изоморфныхъ смѣсей.

Такъ какъ оптическое молекулярное преломленіе химическаго соединенія слагается изъ величинъ эквивалентовъ преломленія (Äquivalentrefraction) отдѣльныхъ элементовъ, изъ которыхъ состоитъ соединеніе (см. особенно Pore, Zeitschr. f. Kryst. 1897, 28, 113 и сл.), то сила преломленія двухъ изоморфныхъ тѣлъ всегда бываетъ неодинакова. Согласно изложенному до сихъ поръ мы должны ожидать, что смѣси ихъ обладаютъ силой преломленія, которая вычисляется изъ преломленія компонентовъ по формулѣ, аналогичной съ принятой выше для топическихъ параметровъ. За это говорятъ, дѣйствительно, всѣ произведенныя до сихъ поръ наблюденія относительно оптическихъ свойствъ изоморфныхъ смѣсей.

Что касается простѣйшаго случая, т. е. кристалловъ съ простымъ преломленіемъ, то Фоккъ (Fock) изслѣдовалъ рядъ смѣси калиевыхъ и талліевыхъ квасцовъ; изъ результатовъ его (по новому вычисленію Дюфе (Dufet)) вытекаетъ, что показатель преломленія измѣняется пропорціонально составу смѣси. То же самое по Соре (Soret) справедливо для смѣсей калиевыхъ и аммоніевыхъ квасцовъ.

Что касается оптически одноосныхъ кристалловъ, то смѣси строиціевой и свинцовой солей дитіоновой кислоты (съ $4H_2O$) по измѣреніямъ Фокка обнаруживаютъ пропорціональность обоимъ главныхъ показателей преломленія (а по Бодлендеру также и вращательной способности) съ составомъ.

Что касается, наконецъ, оптически двуосныхъ кристалловъ, то преимущественно Дюфе изслѣдовалъ тѣла, кристаллизующіяся въ ромбической системѣ, и онъ первый доказалъ на изоморфныхъ смѣсяхъ магніеваго и никелеваго или цинковаго купороса линейную зависимость трехъ главныхъ показателей преломленія отъ пропорціи смѣси. Съ большою точностью она

получилась также изъ измѣреній, произведенныхъ Лявениромъ (Lavenirs) на обѣихъ сегнетовыхъ соляхъ. Такъ какъ малыя различія показателей преломленія обуславливаютъ сравнительно большія разности угловъ оптическихъ осей, то эту закономерность можно съ еще большей точностью провѣрить путемъ измѣренія осевыхъ угловъ изоморфныхъ смѣсей; для этой цѣли изъ извѣстныхъ показателей преломленія обѣихъ изоморфныхъ тѣлъ вычисляются показатели смѣси, а изъ этихъ теоретическихъ значеній выводится соответствующій осевой уголъ. Произведенное Дюфе на вышеназванныхъ сѣрно-кислыхъ соляхъ сравненіе этой величины съ угломъ оптическихъ осей, наблюдавшимся на смѣси, показало дѣйствительно очень хорошее согласіе, такъ что изъ осевого угла смѣси можно сдѣлать заключеніе о ея составѣ. Сходные результаты Малляръ (Mallard) получилъ на ромбическихъ же сѣрнокислыхъ и хромовокислыхъ соляхъ калия и аммонія. Въ послѣднихъ, какъ въ обѣихъ сегнетовыхъ соляхъ, мы имѣемъ случаи, когда оптическія оси двухъ изоморфныхъ тѣлъ расположены въ двухъ различныхъ пинакоидахъ; вслѣдствіе этого въ ряду смѣсей по необходимости происходитъ убываніе осевого угла, затѣмъ для опредѣленнаго цвѣта при опредѣленной пропорціи смѣси обѣ оси совпадаютъ, и, начиная отсюда, снова появляется двуосность и происходитъ возрастаніе осевого угла въ новой осевой плоскости, перпендикулярной къ прежней.

Въ моноклиническихъ и триклиническихъ кристаллахъ къ различію показателей преломленія присоединяется еще неодинаковость положенія главныхъ направленій колебанія для двухъ изоморфныхъ тѣлъ, которая тоже можетъ быть значительной. Подробныя изслѣдованія имѣются лишь для ряда смѣсей полевыхъ шпатовъ, при чемъ оказывается, что оріентировка направленій колебанія измѣняется пропорціонально отношенію составныхъ частей смѣси.

Во всѣхъ приведенныхъ сейчасъ изоморфныхъ смѣсяхъ мы имѣемъ дѣло съ оптически нормальными кристаллами. Извѣстны однако наблюденія, которыя говорятъ за возникновеніе оптическихъ аномалій вслѣдствіе изоморфной примѣси. Такъ Клокке (Klocke) и Браунсъ (Brauns) наблюдали аномальное двойное преломленіе на кристаллахъ квасцовъ, содержащихъ небольшія количества изоморфнаго соединенія, тогда какъ совершенно чистые кристаллы обнаруживали нормальное простое преломленіе свѣта. Въ этомъ случаѣ оптическія аномаліи обусловлены, вѣроятно, существованіемъ напряженій натяженія и давленія вслѣдствіе несовершеннаго равновѣсія гетерогенной кристаллической структуры, тогда какъ въ другихъ случаяхъ онѣ лишь кажущіяся и вызываются полисинтетическимъ двойниковымъ строеніемъ.

Молекулярныя соединенія.

Въ предыдущемъ отдѣлѣ (стр. 83) было уже упомянуто, что изоморфныя смѣси въ простыхъ стехиометрическихъ пропорціяхъ въ извѣстныхъ случаяхъ обладаютъ, повидимому, бѣльшей устойчивостью, чѣмъ смѣси въ другой пропорціи. Изъ положеннаго нами въ основаніи представленія о кристаллической структурѣ непосредственно видно, дѣйствительно, что кристаллъ, построенный изъ двоюкаго рода химическихъ молекулъ, хотя бы и мало отличающихся другъ отъ друга, обладаетъ особенной устойчивостью, если молекулы участвуютъ въ построении съ правильнымъ чередованіемъ; но такъ какъ подобное тѣло можно съ одинаковымъ правомъ называть „молекулярнымъ соединеніемъ“ или „изоморфной смѣсью“, то изъ указаннаго представленія вытекаетъ отсутствіе рѣзкой границы между этими двумя понятіями. Кромѣ того мы должны ожидать, что предпочтеніе опредѣленныхъ простыхъ стехиометрическихъ отношеній будетъ выступать тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше различіе составныхъ частей, замѣщающихъ другъ друга въ обоихъ компонентахъ.

Примѣромъ двухъ тѣлъ, которыя изоморфны въ самомъ тѣсномъ смыслѣ слова и тѣмъ не менѣе обнаруживаютъ въ своемъ ряду смѣсей выдающіяся точки бѣльшей устойчивости, являются двѣ изслѣдованныя Хольманомъ (Hollmann) (см. стр. 83, примѣч.) сѣрнокислыя соли $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ и $SO_4Zn \cdot 7H_2O$.

По своимъ изоморфнымъ соотношеніямъ металлы магній и кальцій (см. стр. 64) обнаруживаютъ большее различіе, чѣмъ магній и цинкъ, и въ нихъ гораздо сильнѣе выступаетъ предпочтеніе простыхъ стехиометрическихъ отношеній. CO_2Ca и CO_2Mg по своимъ физическимъ свойствамъ (кристаллической формѣ, спайности и т. д.) должны еще считаться изоморфными тѣлами, и несомнѣнно имѣются смѣси ихъ въ переменнѣйшей пропорціи, въ которыхъ однако одна соль обыкновенно сильно преобладаетъ; но въ бѣльшинствѣ случаевъ въ природѣ, нерѣдко рядомъ съ избыточнымъ кальцитомъ, образовалась двойная соль доломитъ, $CO_2Ca \cdot CO_2Mg$, который по своимъ кристаллическимъ угламъ, сцѣпленію и т. д. занимаетъ, правда, промежу-

точное положеніе между обоими компонентами, но отличается отъ нихъ своей меньшей симметрией соотвѣтственно съ менѣе симметричной кристаллической структурой, если представлять себѣ послѣднюю, какъ построенную изъ чередующихся молекулъ компонентовъ. Максимумъ устойчивости подобной структуры въ сравненіи съ такими, въ которыхъ атомы кальція и магнія содержатся въ другомъ отношеніи, получился бы также при опредѣленіяхъ растворимости, напримѣръ, по методу Фута (Foote, см. стр. 19 примѣч.), изъ того, что рядъ смѣсей показывалъ бы здѣсь минимумъ, что въ самомъ дѣлѣ вѣроятно, какъ показываютъ наблюденія Гаусгофера и др., судя по отношенію доломита къ кислотамъ. Совершенно аналогичныя соотношенія мы встрѣчаемъ также въ соединеніяхъ SiO_3Mg и SiO_3Ca , которыя въ отношеніи 1:1 образуютъ діопсидъ.

Такимъ образомъ между изоморфными смѣсями и молекулярными соединеніями существуютъ извѣстные переходы; еще менѣе возможно было бы провести рѣзкую границу между молекулярными и атомными соединеніями. „Молекулярнымъ соединеніемъ“, какъ извѣстно, называются связанныя въ опредѣленномъ молекулярномъ отношеніи въ кристаллическое тѣло два или болѣе соединенія, въ каждомъ изъ которыхъ сродства атомовъ по господствующей теоріи валентности уже насыщены; но это опредѣленіе есть лишь иносказательное выраженіе того, что мы не въ состояніи объяснить конституціи этихъ тѣлъ. Послѣ того какъ относительно нѣкотораго числа такихъ тѣлъ, напримѣръ, хлороплатиновъ, доказано, что они имѣютъ химическую природу, являясь солями комплексной кислоты, все болѣе утверждается мнѣніе, что мы, вѣроятно, во всѣхъ вообще такихъ случаяхъ имѣемъ предъ собою собственно атомныя соединенія. Вернеръ (Werner), основываясь на геометрическихъ представленіяхъ (конечно, чисто гипотетическихъ и не имѣющихъ никакого отношенія къ кристаллической структурѣ разсматриваемыхъ тѣлъ), сдѣлалъ весьма вѣроятной непосредственную связь между атомами, которые по прежнему предположенію должны были разсматриваться, какъ принадлежащіе къ различнымъ молекуламъ. Къ такому же заключенію приводитъ также положенное въ основу этой книги представленіе о кристаллической структурѣ, если послѣдовательно примѣнять его ко всѣмъ кристаллическимъ тѣламъ: напримѣръ, слѣдуетъ представлять себѣ, что кристаллическая структура двойной соли хлористаго цинка и 2 молекулъ хлористаго калия сообразно съ формулой $ZnCl_4K_2$ сложена изъ трехъ вставленныхъ одна въ другую правильныхъ системъ точекъ, изъ которыхъ вторая содержитъ въ четыре раза, а третья въ два раза больше атомовъ,

чѣмъ первая. Какимъ образомъ такая кристаллическая структура распадается при раствореніи, должно, очевидно, зависѣть отъ природы атомовъ, т. е. отъ рода ихъ взаимной связи, отъ растворителя, концентрации раствора, температуры и т. д., такъ что при раствореніи различныхъ тѣлъ этого рода слѣдуетъ ожидать весьма различныхъ видовъ распада, какъ мы и наблюдаемъ въ дѣйствительности. Точно такъ же при этомъ нашелъ бы себѣ объясненіе тотъ фактъ, столь часто встрѣчающійся именно въ такъ называемыхъ молекулярныхъ соединеніяхъ, что симметрія кристаллической структуры стоитъ въ близкомъ отношеніи къ числу атомовъ одинаковаго рода въ химической молекулѣ (см. примѣчаніе къ стр. 13).

Между разсматриваемыми тѣлами особенно важное значеніе имѣютъ т. н. „соединенія съ кристаллизационной водой“; относительно нихъ тоже извѣстно, что трудно провести границу между ними и тѣми соединеніями, которыя содержатъ т. н. „конституционную“ воду. Если мы и эти тѣла въ кристаллическомъ состояніи будемъ разсматривать, какъ атомныя соединенія (какъ уже сдѣлалъ Вернеръ, принявъ замѣстимость хлора водной молекулой), т. е. если мы будемъ считать водородные и кислородные атомы воды такими же составными частями кристаллической структуры, какъ и прочіе атомы, то всѣ трудности, которыя доставляло до сихъ поръ различіе между кристаллизационной и конституционной водой, отпадаютъ, и становится понятнымъ, что вообще при потерѣ воды вслѣдствіе вывѣтриванія наступаетъ распаденіе кристаллической структуры, но понятно также и то, что въ извѣстныхъ случаяхъ часть водяныхъ молекулъ, возникающихъ при вывѣтриваніи, выдѣляется лишь при опредѣленныхъ болѣе высокихъ температурахъ, какъ это имѣетъ мѣсто въ купоросахъ. При этомъ просто объясняется также часто встрѣчающееся простое отношеніе числа водяныхъ молекулъ къ числу атомовъ одинаковаго рода въ молекулѣ соли и вслѣдствіе этого къ симметрії кристаллическаго строенія.

Всѣ предыдущія соображенія относятся, конечно, также и къ соединеніямъ съ т. н. „кристаллизационнымъ бензоломъ“, „кристаллизационнымъ спиртомъ“, „кристаллизационнымъ ацетономъ“ и т. д.

Въ принятой здѣсь теоріи кристаллической структуры не исключена возможность, что атомы безводнаго соединенія, въ особенности

въ случаѣ высокаго молекулярнаго вѣса, образуютъ въ строеніи кристалла болѣе тѣсныя атомныя группы, между которыми атомныя группы воды занимаютъ такое положеніе, что и послѣ удаленія ихъ вслѣдствіе повышенія температуры, сохраняется правильная структура, хотя и съ измѣненными физическими свойствами; въ такомъ случаѣ мы должны были бы приписать атомнымъ группамъ воды особенно легкую подвижность. По изслѣдованіямъ Малляра, Г. Фриделя и др. такое свойство, дѣйствительно, обнаруживаютъ цеолиты: количество содержащейся въ нихъ воды зависитъ при опредѣленной температурѣ отъ давленія водяного пара въ окружающемъ воздухѣ, и при удаленіи ея изъ кристалла можетъ снова заимствоваться цеолитомъ въ влажномъ воздухѣ, или также замѣщаться посредствомъ H , H_2S , NH_3 , CO_2 или спирта. Подобное же свойство Тамманъ нашелъ также въ гидратахъ платиноціанистаго магнія.

Въ тѣхъ цеолитахъ, которые имѣютъ составъ гидратовъ силиката полевого шпата, мы находимъ, согласно съ вышеизложенными соображеніями, несомнѣнную аналогію съ кристаллической структурой полевыхъ шпатовъ. Съ этимъ можно было бы сравнивать тѣ соотношенія, которыя Егеръ (*Zeitschr. f. Kryst.* 1903, **38**, 341 и сл.) нашелъ между азотносеребряной солью и соединеніями ея съ нитриломъ янтарной кислоты. Вліяніе на кристаллическую структуру преобладающей составной части комплексныхъ соединеній обнаруживаютъ также встрѣчающіеся въ природѣ и имѣющія характеръ основаній сульфарсениты и сульфантимониты серебра (стефанитъ, полибазитъ и т. д.), кристаллическія формы которыхъ имѣютъ очень близкое родство съ кристаллическими формами изоморфныхъ сѣрнстыхъ металловъ Ag_2S и Cu_2S .

Въ общемъ однако соотношенія между кристаллическими структурами т. н. молекулярныхъ соединеній и ихъ компонентовъ еще не установлены и требуютъ еще обстоятельнаго систематическаго изслѣдованія.

Рацемическія и оптически дѣятельныя соединенія.

Кристаллическія рацемическія тѣла суть молекулярныя соединенія, которыя при раствореніи или плавленіи превращаются въ смѣсь обоихъ оптическихъ антиподовъ, при чемъ эта смѣсь тоже оптически недѣятельна, такъ какъ она содержитъ оба компонента въ совершенно одинаковыхъ количествахъ. Чтобы получить представленіе о кристаллической структурѣ рацемическихъ соединеній, необходимо сперва разсмотрѣть кристаллическую структуру оптически дѣятельныхъ веществъ; этимъ мы сейчасъ и займемся.

Тѣмъ органическимъ веществамъ, растворы которыхъ обладаютъ способностью вращать плоскость поляризаціи свѣта, мы должны, какъ показали Вантъ-Гоффъ и Лебель (Le Bel), приписать химическое строеніе, благодаря которому молекулы правовращающаго (d-) и лѣвовращающаго (l-) тѣла похожи другъ на друга, какъ предметъ и его зеркальное изображеніе, но не могутъ быть совмѣщены. Двѣ пространственныя формы, находящіяся въ такомъ отношеніи другъ къ другу, называются энантиоморфными. Пастеръ первый открылъ важную связь между энантиоморфной природой оптически дѣятельныхъ тѣлъ и ихъ кристаллической формой; она можетъ быть выражена слѣдующимъ образомъ: *два оптически антипода оптически дѣятельнаго соединенія обладаютъ энантиоморфной кристаллической структурой.* Оба они обнаруживаютъ поэтому равенство всѣхъ скалярныхъ свойствъ (плотности, точки плавленія, растворимости, теплоты растворенія и горѣнія и т. д.), а также оптическихъ и другихъ эллипсоидныхъ свойствъ, какъ спайности и упругости; наконецъ, кристаллическіе углы обоихъ тѣлъ одинаковы, а кристаллическія формы энантиоморфны между собой. Благодаря послѣднему обстоятельству кристаллическія формы оптически дѣятельнаго вещества всегда принадлежатъ одному изъ тѣхъ классовъ симметріи, которымъ не достаетъ одной плоскости простой или сложной симметріи, т. е. — въ случаѣ триклиническихъ кристалловъ — асимметричному классу, въ случаѣ моноклиническихъ кристалловъ — сфеноидному, а въ случаѣ ромбическихъ кристалловъ — бисфеноидному классу; въ тригональныхъ, тетрагональныхъ и гексагональныхъ кристаллахъ мы находимъ пирамидальный и трапецедрической классъ каждой изъ этихъ системъ, наконецъ, въ кри-

сталахъ кубической системы тетраэдрически-пентагондодекаэдрической и пентагонъ-икоситетраэдрической классъ¹⁾).

Такъ какъ между простыми кристаллическими формами энантиоморфныхъ классовъ симметріи формы съ простѣйшими символами, то есть наиболѣе обыкновенныя, построены большей частью такимъ образомъ, что правая и лѣвая формы не могутъ быть отличены одна отъ другой чисто геометрическимъ путемъ, то кристаллическія формы двухъ оптическихъ антиподовъ очень часто обнаруживаютъ кажущуюся тождественность, если только на нихъ находятся исключительно формы упомянутого рода, на примѣръ, комбинаціи призматическихъ формъ ромбической системы, или если неравнозначущія плоскости, на примѣръ, параллельныя плоскости на обоихъ противоположныхъ полюсахъ оси симметріи моноклинически-сфероиднаго класса, кажутся одинаковыми. Въ такомъ случаѣ энантиоморфность обнаруживается лишь путемъ изслѣдованія такихъ свойствъ, которыя одни лишь могутъ служить для того, чтобы установить съ несомнѣнностью симметрическія отношенія кристалла, т. е. по присутствію пирозлектрической полярности, по энантиоморфнымъ фигурамъ травленія или по неодинаковому росту неравнозначущихъ плоскостей при извѣстныхъ условіяхъ кристаллообразованія.

По принятой нами теоріи кристаллической структуры энантиоморфность кристаллической структуры двухъ оптическихъ антиподовъ является прямымъ слѣдствіемъ энантиоморфіи ихъ химическихъ молекулъ, потому что по этой теоріи правильныя системы точекъ, состоящія изъ атомовъ различныхъ родовъ, вставлены одна въ другую такимъ образомъ, что взаимное положеніе атомовъ будетъ такимъ же, какъ и въ химической молекулѣ. Поэтому кристаллическая структура, распадѣніе которой при раствореніи доставляетъ лишь лѣво-вращающія молекулы, должна представлять собой зеркальное изображеніе той структуры, которая при раствореніи даетъ лишь правовращающія молекулы. Здѣсь, слѣдовательно, отъ того, какимъ образомъ вставлены одна въ другую системы точекъ, зависитъ отсутствіе одной плоскости симметріи для всей структуры, т. е. существованіе двухъ структуръ, похожихъ другъ на друга, какъ предметъ и его зеркальное изображеніе.

¹⁾ Примѣры этихъ классовъ симметріи читатель найдетъ въ „Физической кристаллографіи“ автора.

Но, какъ показаль Зонке, правильная система точекъ можетъ сама по себѣ имѣть такое устройство, при которомъ возможны два энантиоморфныхъ вида ея: для этого необходимо лишь, чтобы точки были расположены винтообразно вправо или влѣво. Какъ извѣстно, съ помощью такого расположенія было объяснено т. н. кристаллическое вращеніе, т. е. способность кристалловъ вращать плоскость поляризаціи свѣта. Если въ оптически дѣятельномъ кристаллѣ системы точекъ вставлены одна въ другую такимъ образомъ, что соотвѣтствующія этому расположенію атомныя группы, на которыя распадается кристаллическая структура при раствореніи, не способны къ энантиоморфизму, то растворъ оказывается оптически недѣятельнымъ, и мы имѣемъ здѣсь только кристаллическое вращеніе, которое является результатомъ исключительно лишь природы системъ точекъ, составляющихъ кристаллическую структуру; подробное изслѣдованіе его относится къ области физической кристаллографіи.

Напротивъ, въ кристаллахъ тѣлъ, оптически дѣятельныхъ въ растворѣ, мы имѣемъ дѣло съ одной стороны съ вращеніемъ, вызваннымъ молекулами, т. е. зависящимъ отъ того, какимъ образомъ въ кристаллѣ вставлены другъ въ друга системы точекъ; это такъ называемое молекулярное вращеніе; съ другой стороны мы имѣемъ здѣсь кристаллическое вращеніе, связанное съ предыдущимъ, если вдобавокъ къ тому, что системы точекъ вставлены одна въ другую энантиоморфнымъ образомъ, сами системы тоже энантиоморфны. Повидимому, такъ обыкновенно и бываетъ въ дѣйствительности, при чемъ сравненіе молекулярнаго вращенія, которое можетъ быть либо непосредственно опредѣлено на аморфномъ (расплавленномъ) веществѣ, либо же вычислено изъ вращательной способности раствора, съ вращеніемъ, наблюдаемымъ на кристаллахъ, показываетъ, что оно (молекулярное вращеніе) въ своей большей части происходитъ отъ кристаллическаго вращенія.

По изслѣдованіямъ Г. Траубе (*Zeitschr. f. Kryst.* 1894, **22**:50; 1899, **31**, 624) вращательная способность матикокамфоры $C_{12}H_{20}O$, отнесенная къ плотности 1, составляетъ въ аморфномъ состояніи на 1 мм. $-0,29^\circ$, въ кристаллическомъ — $2,07^\circ$; соотвѣтствующія величины для дивиннокислаго антимионилцинхонина $(C_4H_4O_6)_2(SbO)_2(C_{19}H_{22}N_2O)_2 \cdot (H_2O)_8$ соотвѣтственно равны $+4,14^\circ$ и $+9,79^\circ$, а для кислаго яблочнокислаго шикка $(C_4H_5O_5)_2Zn(H_2O)_2$: $-0,55^\circ$ и $-3,02^\circ$. Въ правомъ виннокисломъ рубидіи кристаллы вращаютъ влѣво, при чемъ $\alpha_D = -10,24^\circ$, а молекулярное вращеніе аморфнаго веще-

ства = + 0,69°; такъ какъ послѣднее направлено въ противоположную сторону, то кристаллическое вращеніе въ этомъ случаѣ составляетъ въ дѣйствительности — 10,93°. Въ тростниковомъ сахарѣ $C_{12}H_{22}O_{11}$ по Покклингтону (Pocklington, Phil. Mag. 1901 (6) 2, 361; Zeitschr. f. Kryst. 37, 292) вращательная способность въ кристаллическомъ состояніи также значительно больше, чѣмъ въ аморфномъ. Напротивъ, въ пачульной камфорѣ $C_{15}H_{26}O$ и въ камфорѣ лавровыхъ деревьевъ $C_{10}H_{16}O$ вращательная способность оказалась приблизительно такой же величины, какъ и молекулярная, и потому, повидимому, существенно происходитъ отъ нея.

Сообразно развитому выше взгляду на оптически дѣятельныя тѣла, кристаллическую структуру рацемическаго углеродистаго соединенія пришлось бы представлять себѣ слѣдующимъ образомъ: такъ какъ „асиметрическіе углеродные атомы“, окружаемые прочими атомами въ энантиоморфномъ расположеніи, сообразно съ этимъ должны обладать различной ориентировкой, то они образуютъ четное число пространственныхъ рѣшетокъ, слѣдовательно, по меньшей мѣрѣ двѣ; каждая изъ остальныхъ системъ точекъ, состоящихъ изъ однородныхъ атомовъ, также должна быть такова, чтобы расположеніе одной половины атомовъ представляло собой зеркальное изображеніе расположенія другой половины, вслѣдствіе чего создается возможность, чтобы и вся структура кристалла обладала плоскостями симметріи. Система асиметрическихъ углеродныхъ атомовъ въ такомъ расположеніи относилась бы къ системѣ въ одномъ изъ обоихъ оптическихъ антиподовъ такъ, какъ состоящая изъ углеродныхъ атомовъ системы точекъ въ кристаллической структурѣ двухъ тѣлъ, находящихся въ отношеніи полимеріи; такъ какъ въ двухъ тѣлахъ послѣдняго рода господствуютъ совершенно различныя условія равновѣсія, то и между рацемическими тѣлами и ихъ оптически дѣятельными компонентами слѣдуетъ ожидать существенное различіе кристаллической структуры, несмотря на извѣстныя соотношенія между обоими.

Энантиоморфные кристаллы оптически дѣятельныхъ тѣлъ часто соединяются въ двойники, вслѣдствіе чего возможенъ еще второй случай соединенія равныхъ количествъ обоихъ оптическихъ антиподовъ въ одномъ кристаллѣ, а именно случай построения изъ субмикроскопическихъ, попеременно правыхъ и лѣвыхъ одинаково тонкихъ двойниковыхъ пластинокъ. Подобное кристаллическое тѣло представляло бы полную аналогію съ формой полисимметрическаго вещества болѣе высокой симметріи (см. стр. 5) и должно было

бы, слѣдовательно, обладать такой же плотностью, теплоемкостью, точкой плавленія и т. д., какъ оба оптическихъ антипода, а въ своей кристаллической формѣ оно должно было бы отличаться отъ этихъ послѣднихъ лишь симметрией по двойниковой плоскости и достигнутымъ благодаря двойниковому строенію выравниемъ угловъ, различныхъ для двухъ положеній. Этотъ случай, вѣроятно, имѣетъ мѣсто въ тѣхъ тѣлахъ, которыя Попе (Kipping и Pope, J. chem. Soc. 71, 989, 75, 1121; Zeitschr. f. Kryst. 1899, 30, 461) назвалъ псевдорацемическими и объяснилъ пластинчатымъ двойниковымъ строеніемъ. По мнѣнію названныхъ авторовъ тотъ фактъ, что точка плавленія такого тѣла не всегда совпадаетъ съ точкой плавленія оптически дѣятельныхъ компонентовъ, объясняется тѣмъ, что вещество, псевдорацемическое при обыкновенной температурѣ, при нагрѣваніи превращается въ рацемическое, и тогда имѣетъ, конечно, точку плавленія рацемического тѣла. Обратнo, вещество, рацемическое при обыкновенной температурѣ, можетъ плавиться, какъ такое, или же оно можетъ сперва распасться на смѣсь обоихъ дѣятельныхъ компонентовъ; въ первомъ случаѣ точка плавленія его другая, чѣмъ у обоихъ дѣятельныхъ тѣлъ, во второмъ случаѣ — одинаковая. Это есть лишь слѣдствіе той зависимости, въ которой вообще кристаллическая структура тѣлъ находится отъ температуры.

Поясимъ ближе эти отношенія на примѣрахъ и сперва рассмотримъ случаи несомнѣнно рацемическихъ тѣлъ.

Виноградная кислота $\gamma\text{-(CH)}_2\text{(OH)}_2\text{(COOH)}_2$ даетъ триклинически-пинакоидальные кристаллы и по угламъ и спайности своей кристаллической структуры совершенно отличается отъ моноклинически-сфероидной структуры обѣихъ дѣятельныхъ винныхъ кислотъ, что показалъ уже А. Скакки (A. Scacchi, d. acido paratartarico anidro, Atti R. Accad. Napol. 1869). Удѣльные вѣса были опредѣлены Либишемъ (Liebisch, Ann. d. Chem. 1895, 286, 140), который нашелъ 1,788 для виноградной кислоты, и 1,759 для виннокаменной кислоты. — Относительно солей обѣихъ кислотъ указываютъ, что монарацематъ калия $\gamma\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HK}$ и виннокалевая соль $\text{d-C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HK}$ обладаютъ почти равными осевыми соотношеніями; помимо того, что симметрія ихъ различная, и относительно первой соли остаются еще невъясненными противорѣчія между кристаллическими опредѣленіями Скакки и Вырубова, оба соединенія отличаются своей спайностью и имѣютъ во всякомъ случаѣ совершенно различную кристаллическую структуру. Для удѣльнаго вѣса рацемата Вырубовъ даетъ число, которое въ точности совпадаетъ съ числомъ Бюинье (Buignet) для виннокалевой соли. Поэтому соли виноградной и

виннокаменной кислотъ требуютъ еще дальнѣйшаго систематическаго и сравнительнаго изслѣдованія.

Аспарагиновая кислота $CH(NH_2)CH_2(COOH)_2$: рацемическое тѣло, моноклинически-призматическое, и дѣятельное, ромбически-сфеноидное, не обнаруживаютъ кристаллографическаго сходства (спайность и удѣльный вѣсъ, повидимому, не опредѣлены).

Яблочная кислота $CH(OH)CH_2(COOH)_2$ кристаллографически недостаточно еще изслѣдована. Кислые аммоніевыя соли рацемической и дѣятельной кислотъ кристаллизуются совершенно различнымъ образомъ; удѣльный вѣсъ извѣстенъ только для послѣдней.

Бензоилтетрагидрохинальдинъ $C_{10}H_{12}N.CO.C_6H_5$. Рацемическое тѣло имѣть плотность 1,2375 и моноклинически-призматическіе кристаллы, а дѣятельное — плотность 1,2114 и моноклинически-сфеноидные кристаллы; кристаллическія формы обоихъ не обнаруживаютъ никакого сходства (Pope и Peacheу, Journ. chem. Soc. Lond. 1899, 75, 1066 и сл.; Zeitschr. f. Kryst. 34, 613 и сл.).

Рацемическій и дѣятельный карвоксимъ $C_{10}H_{14}.NOH$ оба кристаллизуются въ моноклинической системѣ и имѣютъ весьма сходныя осевыя отношенія, но наклонъ оси β разнится нѣсколько болѣе. Удѣльный вѣсъ перваго 1,126, а втораго — 1,108; они имѣютъ также неодинаковую кривую растворимости.

Лимонентетрабромидъ $C_{10}H_{12}Br_4$, какъ рацемическое тѣло (прежде называвшееся дипентентетрабромидомъ), имѣть точку плавленія 125° , плотность 2,225 и ромбически бипирамидальную форму. Дѣятельное тѣло, также ромбическое, имѣть весьма сходный съ первымъ видъ и мало отличающіяся осевыя отношенія, тогда какъ подчиненныя формы и, понятно, также симетрія—различны; точка плавленія 104° и плотность 2,134. Растворъ въ эфирѣ равныхъ количествъ дѣятельнаго и недѣятельнаго вещества не даетъ смѣси, но частію кристаллы съ точкой плавленія 125° , частію же кристаллы съ точкой плавленія 104° . Валлахъ (Wallach).

Рацемическая бензилиденкамфора $C_{10}H_{14}O.CH.C_6H_5$ имѣть точку плавленія 73° и кристаллизуется въ моноклинически-призматическихъ формахъ; отъ него совершенно отличается ромбически-сфеноидная форма дѣятельныхъ компонентовъ, точка плавленія которыхъ 98° , но удѣльный вѣсъ въ предѣлахъ обычной погрѣшности совпадаетъ съ удѣльнымъ вѣсомъ рацемическаго тѣла (Minguin, Zeitschr. f. Kryst. 1904, 39, 317).

Какъ показываютъ эти примѣры и другіе, рацемическія тѣла обыкновенно имѣютъ кристаллическую структуру отличную отъ структуры оптически дѣятельныхъ компонентовъ, какъ это вообще бываетъ въ изомерныхъ веществахъ. Чаще всего рацемическое тѣло обладаетъ болѣе высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ, меньшей растворимостью и болѣе высокой точкой плавленія. Если точка плавл-

ленія его такая же, какъ и дѣятельнаго тѣла, то слѣдуетъ предположить, что рацемическое соединеніе еще до плавленія превращается въ смѣсь обоихъ оптическихъ антиподовъ.

Нижеслѣдующія вещества можно отнести къ псевдорацемическимъ тѣламъ, въ которыхъ по сказанному на стр. 96 постоянное сходство кристаллической формы съ формой ихъ оптически дѣятельныхъ компонентовъ легче всего объясняется субмикроскопическимъ пластинчатымъ построениемъ изъ равныхъ частей компонентовъ.

Кислый яблочнокислый кальцій $(C_4H_5O_5)_2Ca \cdot 6H_2O$, полученный изъ рацемической кислоты, имѣетъ по Пастеру такую же форму и спайность, какъ и соли, полученные изъ дѣятельныхъ кислотъ, и недостають лишь гемиедрическія плоскости. Дальнѣйшихъ изслѣдованій объ этомъ не имѣется.

Собрероль $C_{10}H_{18}O_2$, кристаллизующійся изъ смѣси равныхъ вѣсовыхъ частей обоихъ дѣятельныхъ тѣлъ въ спиртовомъ растворѣ, относится къ ромбической системѣ, и форма его по осевымъ отношеніямъ, оптическимъ свойствамъ, характеру и спайности почти тождественна съ обоими дѣятельными компонентами; послѣдніе кристаллизуются въ моноклинически сфеноидныхъ формахъ и обнаруживаютъ также двойниковое образование по той плоскости, которую слѣдовало бы принять за плоскость полисинтетическаго построения псевдорацемическихъ ромбическихъ кристалловъ (Miers и Pope, Zeitschr. f. Kryst. 1892, 20, 321 и сл.). Удельный вѣсъ ромбическихъ и моноклиническихъ кристалловъ въ предѣлахъ обычной погрѣшности также тождественъ, но точки плавленія ихъ различны; чтобы объяснить послѣднее обстоятельство, слѣдуетъ допустить, что при нагрѣваніи ромбическіе кристаллы превращаются въ собственно рацемическое тѣло, точка плавленія котораго, конечно, другая, чѣмъ моноклиническихъ кристалловъ.

ω-Ангидридъ бромкамфоровой кислоты $C_{10}H_{16}BrO_2$ имѣетъ въ оптически дѣятельномъ и недѣятельномъ состояніяхъ одинаковую кристаллическую форму и одинаковую точку плавленія (Kipping и Pope, Zeitschr. f. Kryst. 1899, 30, 470) 1).

Бромбензилиденкамфора $C_{17}H_{18}BrO$, кристаллизующаяся изъ равныхъ вѣсовыхъ количествъ обоихъ оптическихъ антиподовъ, обнаруживаетъ тѣ же самыя формы, но безъ плоскостей пирамиды, характерныхъ для сфеноидной симметріи дѣятельныхъ тѣлъ, и обладаетъ одинаковымъ удѣльнымъ вѣсомъ. Различіе точки плавленія зависитъ во всякомъ случаѣ отъ того, что псевдорацемическое тѣло при нагрѣваніи превращается до плавленія въ дѣйствительно рацемическое.

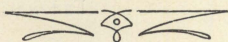
1) Приведенный въ этомъ же мѣстѣ дипентенилнитроланилидъ не относится сюда, такъ какъ позже оказалось, что оба соответственныхъ тѣла тождественны, а именно рацемическія.

Хлоридъ камфоросульфоновой кислоты $C_{10}H_{15}O.SO_2Cl$ кристаллизуется изъ смѣси обоихъ антиподовъ въ не вполне поддающихся измѣренію ромбически-бипирамидальныхъ кристаллахъ съ подобными же осевыми отношеніями и оптическими свойствами, какъ и оба компонента, кристаллизующіеся въ ромбическихъ бисфеноидахъ. Болѣе низкая точка плавленія первыхъ кристалловъ обусловливается несомнѣнно превращеніемъ въ рацемическое вещество (Kipping и Pope, J. chem. Soc. 1893, 554; Zeitschr. f. Kryst. 25, 230 и сл.; 30, 467).

г-Ангидридъ камфотрикарбоновой кислоты $C_{10}H_{12}O_5$ обнаруживаетъ въ дѣятельномъ и недѣятельномъ состояніяхъ моноклиническіе кристаллы съ одинаковымъ видомъ, одинаковой спайностью и столь сходными углами, какъ въ изоморфныхъ тѣлахъ; однако кристаллы недѣятельнаго вещества развиты менѣе совершенно, и въ нихъ видны явственныя нарушенія образованія. Удѣльный вѣсъ и точка плавленія въ точности одинаковы (Kipping и Pope, Zeitschr. f. Kryst. 1899, 30, 456 и сл.). Относительно этого примѣра, такъ же какъ и относительно другого, приведеннаго въ другомъ мѣстѣ, слѣдуетъ замѣтить, что кристаллическая форма недѣятельнаго вещества не можетъ быть произведена черезъ двойниковое образованіе изъ кристаллической формы дѣятельнаго вещества.

Какъ явствуетъ изъ предыдущихъ примѣровъ, пока еще не достаесть строгаго доказательства, что строеніе такъ называемыхъ псевдорацемическихъ тѣлъ есть правильное субмикроскопическое срастаніе обоихъ дѣятельныхъ компонентовъ, хотя во многихъ случаяхъ это очень вѣроятно. Такъ какъ и несомнѣнно рацемическія тѣла, какъ показано на стр. 98, могутъ имѣть въ кристаллической формѣ извѣстное сходство съ дѣятельными, то для принятія въ этомъ пунктѣ окончательнаго рѣшенія необходимо очень подробное изслѣдованіе всѣхъ обстоятельствъ кристаллизаціи подобныхъ веществъ; прежде всего требуется также точное изученіе явленій перехода ихъ, которыя могутъ здѣсь быть совершенно различныхъ родовъ: возможны явленія перехода, обусловливаемая существованіемъ полиморфныхъ модификацій, а также такія, которыя происходятъ вслѣдствіе перехода смѣси d-тѣла и l-тѣла въ г-тѣло или обратно. Здѣсь слѣдуетъ имѣть въ виду выведеніе Рузебумомъ (Zeitschr. f. physik. Chem. 1899, 28, 494 и сл.) изъ ученія о фазахъ критеріи для отличія рацемическихъ или псевдорацемическихъ соединеній отъ механическихъ конгломератовъ оптическихъ антиподовъ съ помощью растворимости и точки плавленія (см. также Adriani, die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden. Ibidem 1900, 33, 453 и сл.).

Число хорошо кристаллизованныхъ веществъ, которыя, какъ установлено съ несомнѣнностью, стоятъ другъ къ другу въ отношеніи рацемическаго соединенія и его оптическихъ компонентовъ, непрерывно растетъ, въ особенности благодаря успѣхамъ химіи терпеновъ; поэтому нѣтъ недостатка въ матеріалѣ для изслѣдованій, которыя, будучи систематически проведены на большемъ числѣ тѣлъ вышенамѣченнымъ путемъ, могли бы окончательно выяснитъ соотношенія между кристаллической структурой оптическихъ антиподовъ съ одной стороны и ихъ рацемическихъ и псевдорацемическихъ соединеній съ другой.



УКАЗАТЕЛЬ

- p-Азоксіанізолъ 23
Азотнокислый аммоній 18, 26
Азотно-серебряная соль, ея соедин. съ нитриломъ янтарн. кисл. 92
Алюминій, изоморфизмъ 66
Амидофрністая кислота 55
Аммоніеволитіевый сульфатъ 9
Аммоній 63, 79
w-Ангидридъ бромкамфоровой кислоты 99
tr-Ангидридъ камфотрикарбоновой кислоты 100
Аспарагиновая кислота 98
Атомныя группы, изоморфная замѣстимость 70
Ацетанилидъ 48, 51
Ацетилтетрабромидъ 39
- Бензилиденкамфора 98
Бензоилтетрагидрохиналинъ 98
Бензофенонъ 20, 22
Бензойная кислота 48
Бериллій, изоморфная замѣстимость 63
Борацитъ 8, 27
Бромбензилиденкамфора 99
Бромнитрофеноль 47
— , галоидныя производныя 58
- Винная кислота 97
Виннокалиевая соль 97
Виннокислый антимоилцинхонинъ 95
Виннокислый рубидій 95
Виноградная кислота 97
- Вращеніе плоскости поляризаціи кристаллическое 95
— — молекулярное 95
- Галоидныя соли ртути, изотриморфизмъ 84
Галоиды, изоморфизмъ 68
— морфотропическое дѣйствіе 47
Гептапараллелоедръ 36, 37
Гексапараллелоедръ 36, 37
Гексахлоркетодигидробензолъ 15, 24
Гидраты 91
Гидроксильная группа, морфотропическое дѣйствіе 53
Глазеритъ 7
Глутаминовая кислота 55
Гомологичныя тѣла 46
Горькая соль 78
Группа нитро, морфотропическое дѣйствіе 50
— пироксеновъ 8
- Двойныя соли 89, 90
Диметилмочевина 45
Диморфизмъ см. полиморфизмъ
m. Динитродифенилкарбамидъ 25
Динитрофеноль 53
m-Діаминбензолсульфоновая кислота 26
Дюпсидъ 90
Доломитъ 65, 89
- Желѣзный купоросъ 78
- Изодиморфизмъ 60, 81
Изомерія, отличіе отъ химической 2, 3, 4

- Изомерія химическая, отличие отъ по-
 лиморфизма 3, 12
 — физическая 2
 Изоморфизмъ 32, 57
 Изоморфный ростъ 73
 Изоморфныя смѣси 75
 — — , кривая отвердѣванія 82
 — — , кристал. формы 85
 — — , оптическія свойства 87
 — — , полиморфные переходы 84
 — — , удѣльный вѣсъ 77
 — — , упругость паровъ 83
 Изополиморфизмъ 81
- Иодное серебро 26
 Иодидъ ртути 17
 Иодистый аммоній 41
 — метиленъ 39
 — тетраэтиламмоній 41
 Иодистыя соединенія, диморфизмъ 61
- К**алиеволитіевый сульфатъ 9
 Калиевонатріевый сульфатъ 7
 Калиевонатріевый хроматъ 7
 Калиевый полевой шпатъ 7
 Кальціевокалиевый хроматъ 27
 Камфора 95, 96, 98
 Камфора лавровыхъ деревьевъ 96
 Карвоксимъ 98
 Кварцъ 26, 29
 Кислородъ, изоморфн. замѣстимость 67
 Кислый яблочнокислый кальцій 99
 Кислый яблочнокислый цинкъ 95
 Кремнефтористый аммоній 24
 Кремнецеріевый вольфраматъ 26
 Кремній, изоморфизмъ 66
 Кристаллизационный микроскопъ 3
 Кристаллическ. молекула 10
 — структура, расширенная теорія 10
 Купоросъ 20
- Л**ейцитъ 8
 Лимонентетрабромидъ 98
Магній, изоморфизмъ 64, 78
 Маннитъ 26, 29
- Матикокамфора 95
 Металлы платиновой группы, изоморфн.
 замѣстимость 65, 66, 67
 Метастабильное состояніе 14
 Метилмочевина 44
 Метиль, морфотропическое дѣйствіе 46
 Молекулярныя соединенія 89
 Монотропныя тѣла 22
 Морфотропія 31
 Мочевина 44
 Мышьяковистый ангидридъ 27
 Мышьякъ 27
- Н**еустойчивое состояніе 15
 m-Нитранилинъ 45
 Нитроацетанилидъ 49
 Нитробензойная кислота 49, 51
 1-2-4-Нитротолуидинъ 45
 p-Нитрофеноль 28
- О**днонатріевая соль фосфорной кис-
 лоты 19
 Окись сурьмы 27
 Олово 27, 67
 — алкиловыя соединенія 71
 Оптически дѣятельныя соединенія 93
- П**аравольфраматъ аммонія 26
 Пачульная камфора 96
 Перхлорэтанъ 17
 Полиморфизмъ 2, 14
 — , отличие отъ хим. изомеріи 3, 12
 Полисимметрія 4
 Пространственныя единицы кристалл.
 структуры 33
 Псевдорацемическія соединенія 97
- Р**астворъ Клейна 39
 — Рорбаха 39
 — Тулѣ 39
 Рацематъ калия 97
 Рацемическія соединенія 93
 Рубидія дихроматъ 26
 Рѣдкія земли, изоморфн. замѣсти-
 мость 66

- Свинцовая соль дитіоновой кислоти 87
 Селенатъ калия 59
 Селень 81
 Серебряныя сульфосоли 92
 Скорость перехода полиморф. соединеній 16, 24
 Смѣшанныя кристаллы см. изоморф. смѣси
 Смѣшанныя кристаллы аномальныя 83
 Собероль 99
 Соединенія съ кристал. водою 91
 Стронціевая соль дитіоновой кислоти 87
 Сульфатъ рубидія 59
 Сульфатъ цезія 59
 Сѣра 15, 21, 22, 23, 81
 Сѣрнокалиевая соль 8, 11, 59

 Теллуровая кислота 24
 Температура индифферентнаго состоянія 15
 Тетраметиламинхлороплатинатъ 42
 Топическіе параметры 34
 Точка перехода полиморфныхъ модификацій 10, 14, 23
 Трибромтолуоль 49
 Тримитъ 26, 29
 Тринитробензолъ 50
 Тринитрофеноль 53, 56
 Трипараллелоедръ 36
 Тростниковый сахаръ 96

 Углекислый кальцій 15, 19, 27
 Углеродъ 27, 66
 Удельный вѣсъ, опредѣленіе 39
 Уранилмагніевонатріевый ацетатъ 6

 Фосфоръ 13, 27, 67
 Фталіевая кислота 57

 Фтористый натробериллій 25
 Фторъ 61, 68

 Хлорацетанилидъ 48
 Хлорбензойная кислота 49
 Хлоридъ камфоросульфоновои кислоты 100
 Хлористаго цинка и хлористаго калия двойная соль 90
 Хлороалюминатъ кальція 8, 27
 Хлорнитробензойная кислота 49
 Хлороплатинатъ аммонія 42
 -- бутиламмонія 44
 -- диметиламмонія 26
 -- дипропиламмонія 27
 -- изопропиламина 7
 -- метиламина 42
 -- пропиламмонія 43
 -- этиламмонія 43
 Хроматъ калия 60

 Цеолиты 92
 Цианистыя соединенія, изоморфн. замѣстимость 70

 Четырехбромистый углеродъ 23, 27, 28

 Щелочноземельные металлы, изоморфизмъ 64
 Щелочные металлы, изоморфизмъ 62

 Эквивалентные объемы 34
 Элементы, кристалл. структура 12
 Энантіоморфизмъ оптическихъ антиподовъ 93
 Энантіотропныя тѣла 23

 Яблочная кислота 98



Книгоиздательство научныхъ и популярно-научныхъ сочиненій изъ области физико-математическихъ наукъ.

Одесса, Новосельская, 66.

МАТЕМАТИКА.

АДЛЕРЪ, А. ТЕОРІЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХЪ ПОСТРОЕНІЙ. Перев. съ нѣмецкаго подъ ред. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. XXIV+325 стр. 8^о. Съ 177 рис. 1910. Ц. 2 р. 25 к.

Это качество... дѣлаетъ книгу единственной на русскомъ языкѣ въ данной отрасли геометріи. *Современный міръ.*

АРХИМЕДЪ, ГЮЙГЕНСЪ, ЛЕЖАНДРЪ, ЛАМБЕРТЪ. О КВАДРАТУРЪ КРУГА. Съ приложеніемъ исторіи вопроса, составленной проф. *Ф. Рудіо*. (*Библиотека классиковъ*). Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *С. Бернштейна*. VIII+155 стр. 8^о. Съ 21 черт. 1911 г. Ц. 1 р. 20 к.

БОЛЬЦАНО, Б. ПАРАДОКСЫ БЕЗКОНЕЧНАГО. (*Библиотека классиковъ*). Перев. съ нѣмецк. подъ редакц. проф. *И. В. Слешинскаго*. VIII+120 стр. 8^о. Съ 12 черт. 1911 г. Ц. 80 к.

БОРЕЛЬ, Э. проф. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ МАТЕМАТИКА. Ч. I. Ариметика и алгебра. Въ обработкѣ проф. *В. Штёккеля*. Пер. съ нѣмецк. подъ ред. прив.-доц. *В. Ф. Кагана* съ приложеніемъ его статьи "О реформѣ преподаванія математики" LXIV+434 стр. 8^о. 1911 г. Ц. 3 р.

WEBER H., Проф Унив. въ Страсбургѣ, и **WELLSTEIN J.,** Проф. Унив. въ Гиссенѣ. ЭНЦИКЛОПЕДІЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКИ. Руководство для преподающихъ и изучающихъ элементарную математику. Перев. съ нѣмецк. подъ редакц. и съ примѣч. прив.-доц. *В. Кагана*.

Томъ I. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ АЛГЕБРА и АНАЛИЗЪ, * обраб. проф. *Веберомъ*. XXIV+666 стр. больш. 8^о. Съ 38 черт. 2-е изд. 1911 г. Ц. 4 р.

Вы все время видите передъ собой мастера своего дѣла, который съ любовью показываетъ великія творенія человѣческой мысли, извѣстная ему до тончайшихъ подробностей. *Педагогическій Сборникъ.*

Томъ II. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ГЕОМЕТРІЯ, составленная *Веберомъ, Вельштейномъ и Якобсталемъ*.

Книга I. ОСНОВАНІЯ ГЕОМЕТРІИ. * Состав. *И. Вельштейнъ*. XII+362 стр., больш. 8^о. Съ 142 чертеж. и 5 рис. 1909. Ц. 3 р.

Особый интересъ представляетъ въ книгѣ г. Вельштейна своеобразное изложеніе не-евклидовой геометріи, а также изложеніе проективной геометріи. *Журн. Мин. Н. Пр.*

Книга II и III. ТРИГОНОМЕТРІЯ, АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГЕОМЕТРІЯ и СТЕРЕОМЕТРІЯ. Составили *Г. Веберъ и В. Якобсталъ*. VIII+321 стр. больш. 8^о. Съ 109 черт. 1910. Ц. 2 р. 50 к.

* Изданія, отмѣченныя звѣздочкой, признаны Учен. Ком. Мин. Нар. Просв. заслуживающими вниманія при пополненіи ученическихъ библиотекъ среднихъ учебныхъ заведеній.

ГЕЙБЕРГЪ, I. Проф. **НОВОЕ СОЧИНЕНИЕ АРХИМЕДА ***. Посланіе Архимеда къ Эратосѣену о нѣкоторыхъ вопросахъ механики. (*Библ. класс.*) Перев. съ нѣм. подъ ред. и съ предисл. прив.-доц. *И. Ю. Тимченко*. XV+27 стр. 8^о. Съ 15 рис. 1909. Ц. 40 к.

Математикамъ... будетъ весьма интересно познакомиться съ новой драгоценной научной находкой... *Образованіе.*

ДЕДЕКИНДЪ, Р. проф. **НЕПРЕРЫВНОСТЬ и ИРРАЦИОНАЛЬНЫЯ ЧИСЛА. *** (*Библиотека классиковъ*). Пер. съ нѣм. съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*, съ присоединеніемъ его статьи: „Доказательство существованія трансцендентныхъ чиселъ“. 2-е изд. 40 стр. 8^о 1909. Ц. 40 к.
Небольшой по объему, но, такъ сказать, законодательный по содержанию трудъ... *Русская Школа.*

КАГАНЪ, В. прив.-доц. **ЗАДАЧА ОБОСНОВАНІЯ ГЕОМЕТРИИ ВЪ СОВРЕМЕННОЙ ПОСТАВКѢ.** Рѣчь, произнесенная при защитѣ диссертации на степень магистра чистой математики. 35 стр. 8^о. Съ 11 черт. 1908. Ц. 35 к.

КАГАНЪ, В. прив.-доц. **ЧТО ТАКОЕ АЛГЕБРА? *** 72 стр. 16^о 1910. Ц. 40 к

Книжка написана яснымъ простымъ языкомъ и, несомнѣнно, вызоветъ къ себѣ интересъ. *Русская Мысль.*

КОВАЛЕВСКІЙ, Г. проф. **ВВЕДЕНІЕ ВЪ ИСЧИСЛЕНІЕ БЕЗКО-НЕЧНО-МАЛЫХЪ. *** Пер. съ нѣмецк. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. VIII+140 стр. 8^о. Съ 18 черт. 1909. Ц. 1 р.

Книга проф. Ковалевскаго, несомнѣнно, прекрасное введеніе въ высшій анализъ *Русская Школа.*

КОВАЛЕВСКІЙ, Г. проф. **ОСНОВЫ ДИФФЕРЕНЦІАЛЬНАГО и ИНТЕГРАЛЬНАГО ИСЧИСЛЕНІЙ.** Пер. съ нѣмецк. подъ ред. прив.-доц. *С. Шатуновскаго*. VIII+496 стр. 8^о. 1911. Ц. 3 р. 50 к.

Курсъ профессора боннскаго университета, несомнѣнно, является однимъ изъ лучшихъ по ясности и чрезвычайной строгости обоснованія одного изъ могущественныхъ методовъ современнаго анализа. *Современный Мѣръ.*

КУТЮРА, Л. **АЛГЕБРА ЛОГИКИ.** Переводъ съ французскаго съ прибавленіями проф. *И. Слешинскаго*. IV+107+XIII стр. 8^о. 1909. Ц. 90 к.

КЭДЖОРИ, Ф. проф. **ИСТОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКИ** (съ указаніями на методы преподаванія) *. Перев. съ англійск. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *И. Ю. Тимченко*. VIII+368 стр. 8^о. Съ рис. 1910. Ц. 2 р. 50 к.

Книга читается съ большимъ интересомъ и весьма полезна... Мы настоятельно рекомендуемъ „Исторію элем. мат.“ Кэджори. *Вѣстн. Воспитанія.*

МАРКОВЪ, А. акад. **ИСЧИСЛЕНІЕ КОНЕЧНЫХЪ РАЗНОСТЕЙ.** Въ 2-хъ частяхъ. Изд. 2-е, исправлен. и дополнен. VIII+274 стр. 8^о 1911. Ц. 2 р. 25 к.

НЕТТО, Е. проф. **НАЧАЛА ТЕОРИИ ОПРЕДѢЛИТЕЛЕЙ.** Перев. съ нѣм. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*. VIII+156 стр. 8^о. 1912. Ц. 1 р. 20 к.

ПУАНКАРЕ, Г. проф. **НАУКА и МЕТОДЪ.** Пер. съ французскаго *И. Брусиловскаго* подъ ред. прив.-доц. *В. Кагана*. VIII+384 стр. 16^о 1910. Ц. 1 р. 50 к.

... книгу Пуанкаре можно рекомендовать особому вниманію преподавателей математики и естествознанія. *Вѣстникъ Воспитанія.*

РОУ, С. **ГЕОМЕТРИЧЕСКІЯ УПРАЖНЕНІЯ СЪ КУСКОМЪ БУМАГИ.** Пер. съ англ. XVI+173 стр. 16^о. Съ 87 рис. и чертежами. 1910. Ц. 90 к.
Производитъ впечатленіе гармоничнаго цѣлаго и читается съ большимъ интересомъ. *Русская Школа.*

РУССКАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ БИБЛИОГРАФИЯ. Вып. I. Списокъ сочиненій по чистой прикладной математикѣ, напечатанныхъ въ Россіи въ 1908 г. Подъ редакціей проф. *Д. М. Синцова*. 76 стр. 8°. 1911. Ц. 60 к.

ЦИММЕРМАНЪ, Б. проф. ОБЪЕМЪ ШАРА, ШАРОВОГО СЕГМЕНТА и ШАРОВОГО СЛОЯ. 34 стр. 16°. Съ 6 черт. 1908. Ц. 25 к.

Распространеніе подобнаго рода элементарныхъ монографій среди учащихся весьма желательно.
Русская Школа.

ШУБЕРТЪ, Г. проф. МАТЕМАТИЧЕСКІЯ РАЗВЛЕЧЕНІЯ и ИГРЫ. Пер. съ нѣмецк. *И. Левинтова*, подъ ред., съ прим. и добавл. „В. Оп. Физ. и Элемен. Матем.“ XIV+358 стр. 16°. Со многими таблицами 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. проф. *Б. П. Вейнберга*.

Часть I: XVI+272 стр. 8°. Свыше 300 рисунковъ. 2-е изданіе. 1909. Ц. 1 р. 50 к.

Систематически составленный сводъ наиболѣе удачныхъ, типичныхъ и поучительныхъ опытовъ.
Вѣстникъ и Библиотека Самообразованія.

Часть II: 434+LXXV стр. 8°. Свыше 400 рис. 2-е изданіе 1910 г. Ц. 2 р. 75 к.

Мы надѣемся, что разбираемый трудъ станетъ настольной книгой каждой физической лабораторіи въ Россіи.
Русская Мысль.

АУЭРБАХЪ, Ф. проф. ЦАРИЦА МІРА и ЕЯ ТѢНЬ. * Общедоступное изложеніе основаній ученія объ энергіи и энтропіи. Пер. съ нѣм. VIII+50 стр. 8°. 5-е изданіе 1911. Ц. 40 к.

Слѣдуетъ признать брошюру Ауэрбаха чрезвычайно интересн. *Ж. М. Н. Пр.*

БРАУНЪ, Ф. проф. МОИ РАБОТЫ ПО БЕЗПРОВОЛОЧНОЙ ТЕЛЕГРАФИИ и ПО ЭЛЕКТРООПТИКЪ. Рѣчь, произнесенная по случаю полученія Нобелевской преміи, съ дополн. автора. Пер. съ рукописи *Л. Мандельштама* и *Н. Папалекси*, со вступит. статьей переводчиковъ. XIV+92 стр. 16°. Съ 25 рис. и портретомъ автора 1911. Ц. 70 к.

БРУНИ, К. проф. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ *. Пер. съ итал. подъ ред. „*Вѣстн. Оп. Физики и Эл. Мат.*“ 37 стр. 16°. 1909. Ц. 25 к.

ВЕТГЭМЪ, В. проф. СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТІЕ ФИЗИКИ *. Пер. съ англ. подъ ред. проф. *Б. П. Вейнберга* и прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. Съ Прилож. рѣчи *А. Бальфура*. Нѣсколько мыслей о НОВОЙ ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА. VIII+319 стр. 8°. Съ 5 порт., 6 табл. и 33 рис. Ц. 2 р.

Старается представить въ стройной и глубокой системѣ всѣ явленія физическаго опыта и рисуетъ читателю дѣйствительно захватывающую картину грандіозныхъ завоеваній человѣческаго гениа.
Современный Миръ.

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. Н. 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.

КАЙЗЕРЪ, Г. проф. РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННОЙ СПЕКТРОСКОПИ. *
Пер. съ нѣм. подъ ред. „*Вѣст. Оп. Ф. и Эл. М.*“ 45 стр. 16°. 1910. Ц. 25 к.

Одинъ изъ лучшихъ обзоровъ... Онъ содержитъ, въ сжатомъ видѣ, исторію открытія спектральнаго анализа и дальнѣйшаго ея развитія до нашихъ дней.

Журн. Мин. Н. Пр.

КЛОССОВСКІЙ, А. проф. ОСНОВЫ МЕТЕОРОЛОГИИ. * XVI+527
стр. больш. 8°. Съ 199 рис., 2 цвѣтн. и 3 черн. табл. 1910. Ц. 4 р.

Честь и слава „Mathesis“ за изданіе этой прекрасной книги, которою можеть гордиться русская наука.

Ж. М. Н. 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.

Рѣдко можно встрѣтить изложеніе, въ которомъ въ такой степени соеди нялась бы высокая научная эрудиція съ картинностью и увлекательностью рѣчи

Педагогической Сборникъ.

КОНЪ, Э. проф. и **ПУАНКАРЕ Г.**, акад. ПРОСТРАНСТВО И ВРЕМЯ СЪ ТОЧКИ ЗРѢНІЯ ФИЗИКИ. Пер. подъ ред. „*Вѣстн. Оп. Физ. и Эл. Мат.*“ 81 стр. 16°. Съ 11 рис. 1912. Ц. 40 к.

ЛАКУРЪ П. и **АППЕЛЬ Я.** ИСТОРИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. * Перев. съ нѣм. подъ ред. „*Вѣстн. Оп. Физики и Эл. Мат.*“. Въ 2-хъ томахъ большого формата, 892 стр. Съ 799 рисун. и 6 отдѣльными цвѣтными таблицами. 1908. Ц. 7 р. 50 к.

Нельзя не привѣтствовать этого интереснаго изданія... Книга читается легко; содержитъ весьма удачно подобранный матеріаль и обильно снабжена хорошо выполненными рисунками. Переводъ никакихъ замѣчаній не вызываетъ...

Ж. М. Н. Пр.

ЛЕМАНЪ, О. проф. ЖИДКІЕ КРИСТАЛЛЫ И ТЕОРИИ ЖИЗНИ Пер. съ нѣм. *П. В. Казанецкаго.* VIII+43 стр. 8. Съ 30 рис. 1908. Ц. 40 к.

...весьма кстати является краткая сводка главныхъ фактовъ, слѣдланная проф. Леманомъ.

Педагогической Сборникъ.

ЛИНДЕМАНЪ, Ф. проф. СПЕКТРЪ И ФОРМА АТОМОВЪ. Рѣчь ректора Мюнхенскаго университета. 23 стр. 16°. 2-е изданіе. Ц. 15 к.

ЛОДЖЪ, О. проф. МИРОВОЙ ЭЭИРЪ. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *Д. Д. Хмырова.* VI+216 стр. 16°. Съ 19 рис. 1911. Ц. 80 к.

ЛОРЕНЦЪ, Г. проф. КУРСЪ ФИЗИКИ. * Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *Н. П. Кастерина.* Съ добавленіями автора къ русскому изданію.

T. I. VIII+248 стр. больш. 8°. Съ 236 рис. 1910. Ц. 2 р. 75 к.

T. II. VIII+466 стр. больш. 8°. Съ 257 рис. 1910. Ц. 3 р. 75 к.

Съ появленіемъ этого перевода русская литература обогатилась превосходнымъ курсомъ физики.

Ж. М. Н. Пр.

ПЕРРИ, ДЖ. проф. ВРАЩАЮЩИЙСЯ ВОЛЧОКЪ. * Публичная лекція. Пер. съ англ. VIII+96 стр. 8°. Съ 63 рис. 3-е изданіе. 1912. Ц. 60 к.

Книжка, воочію показывающая, какъ люди истиннаго знанія, не цеховой только науки, умѣютъ распоряжаться научнымъ матеріаломъ при его популяризаціи.

Русская Школа.

ПЛАНКЪ, М. проф. ОТНОШЕНІЕ НОВѢЙШЕЙ ФИЗИКИ КЪ МЕХАНИСТИЧЕСКОМУ МИРОВОЗЗРѢНІЮ. Пер. съ нѣм. *Г. Левинтова,* подъ ред. „*Вѣст. Оп. Физ. и Эл. Мат.*“ 42 стр. 16°. 1911. Ц. 25 к.

РАМЗАЙ, В. проф. БЛАГОРОДНЫЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ ГАЗЫ. Пер. подъ ред. „*Вѣст. О. Ф. и Эл. М.*“ 37 стр. 16°. Съ 16 рис. 1909. Ц. 25 к.

РИГИ, А. проф. **СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ФИЗИЧЕСКИХЪ ЯВЛЕНІЙ.** * (Лоны, электроны, радиоактивность). Пер. съ 3 итальян. изданія. VIII+146 стр. 8°. Съ 21 рис. 1910. 2-е изданіе. Ц. 90 к.

Книгу Риги можно смѣло рекомендовать образованному человѣку, какъ лучшее имѣющееся у насъ изложеніе новѣйшихъ взглядовъ на обширную область физическихъ явленій. *Педагогическій Сборникъ.*

РИГИ, А. проф. **ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАТЕРІИ.** * Вступительная лекція. Пер. съ итальян. подъ ред. „*Вѣст. Оп. Физ. и Эл. Мат.*“. 28 стр. 8°. 2-е изданіе. 1911. Ц. 30 к.

Эта прекрасная рѣчь обладаетъ всѣми преимуществами многочисленныхъ популярныхъ сочиненій знаменитаго профессора Болоньскаго универ. *Ж. М. Н. Пр.*

СЛАБИ, А. проф. **БЕЗПРОВОЛОЧНЫЙ ТЕЛЕФОНЪ.** Пер. съ нѣм. подъ ред. „*Вѣст. О. Ф. и Э. М.*“. 28 стр. 8°. Съ 23 рис. 1909. Ц. 30 к.

СЛАБИ, А. проф. **РЕЗОНАНСЪ и ЗАТУХАНІЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХЪ ВОЛНЪ.** Пер. съ нѣм. подъ ред. „*Вѣст. Оп. Физ. и Эл. Мат.*“. 41 стр. 8°. Съ 36 рис. Ц. 40 к.

Обѣ брошюры принадлежать перу большого знатока предмета и выдающаго самостоятельнаго работника въ области практическаго примѣненія электрическихъ волнъ. *Педагогическій Сборникъ.*

СОДДИ, Ф. проф. **РАДІИ и ЕГО РАЗГАДКА.** * Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *Д. Хмырова.* VII+190 стр. 8°. Съ 31 рис. 1910. Ц. 1 р. 25 к.

... авторъ въ увлекательномъ изложеніи вводитъ читателя въ необыкновенно заманчивую область... *Педагогическій Сборникъ,*

ТОМСОНЪ, Дж. Дж. проф. **КОРПУСКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ВЕЩЕСТВА,** Пер. съ англ. *И. Левитова,* подъ ред. „*Вѣст. Оп. Физ. и Эл. Мат.*“. VIII+162 стр. 8°. Съ 29 рис. 1910. Ц. 1 р. 20 к.

ТОМПСОНЪ, СИЛЬВАНУСЪ, проф. **ДОБЫВАНІЕ СВѢТА** * Общедоступная лекція для рабочихъ, прочит. на собраніи Британск. Ассоціаціи 1906. Перев. съ англ. VIII+88 стр. 16°. Съ 28 рис. 1909. Ц. 50 к.

Въ этой весьма интересно составленной рѣчи собранъ богатый матеріалъ по вопросу добыванія свѣта. *Ж. М. Н. Пр.*

УСПѢХИ ФИЗИКИ. Сборникъ статей подъ ред. „*Вѣстника Опытной Физики и Элементарной Математики*“.

Вып. I. * VIII+148 стр. 8°. Съ 41 рис. и 2 табл. изд. 3-е 1909. Ц. 75 к.

Изящно изданный и недорогой сборникъ прочтется каждымъ интересующимся съ большимъ интересомъ. *Вѣстникъ Знанія.*

Вып. 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. Меликова.* VIII+164 стр. 8°. Съ 58 рис. 1911. Ц. 1 р. 20 к.

РАМЗАЙ, В. проф. **ВВЕДЕНІЕ ВЪ ИЗУЧЕНІЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.** Перев. съ англ. подъ ред. проф. *П. Г. Меликова.* VIII+76 стр. 16°. 1910. Ц. 40 к.

Главный интересъ обзора конечно въ томъ, что онъ сдѣлаетъ крупнымъ самостоятельнымъ изслѣдователемъ въ этой области. *Педагогическій Сборникъ*

СМИТЬ, А. проф. **ВВЕДЕНІЕ ВЪ НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ.** Пер. англ. подъ ред. *П. Г. Меликова.* XVI+840 стр. 8°. Съ 107 рис. 1911. Ц. 3 р. 50 к.

Такіе первоклассные ученые, какъ Лѣбъ, Оствальдъ и др. признали, что „Введеніе въ неорганическую химию“ Смита обогащаетъ учебную литературу и въ ряду многочисленныхъ руководствъ по химии должно занять особое, значительное мѣсто. *Речь.*

ШЕЙДЪ, К. ХИМИЧЕСКІЕ ОПЫТЫ ДЛЯ ЮНОШЕСТВА. Пер. съ нѣмецк. подъ ред. лаборанта *Е. С. Ельчанинова*. IV+192 стр. 8°. Съ 79 рисунками. 1907. Ц. 1 р. 20 к.

ШТОКЪ, А. проф. и **ШТЕЛЛЕРЪ**, прив.-доц. ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ. Пер. съ нѣм. лабор. Новор. Унив. *А. І. Коншина* подъ ред. проф. *П. Г. Меликова*. Перев. съ нѣм. VIII+172 стр. 8°. Съ 37 рис. 1911. Ц. 1 р. 20 к.

А С Т Р О Н О М І Я.

АРРЕНИУСЪ, Св. проф. ОБРАЗОВАНИЕ МИРОВЪ *. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *К. Д. Покровскаго*. VIII+200 стр. 8°. Съ 60 рис. 2-е изд. 1912. Ц. 1 р. 75 к.

Книга чрезвычайно интересна и богата содержаниемъ. *Педагог. Сборн.*

АРРЕНИУСЪ, Св. проф. ФИЗИКА НЕБА *. Перев. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. VIII+250 стр. 8°. 66 черн. и 2 цвѣтн. рис. въ текстъ. Черная и спектр. таблицы. 1905. Изданіе распродано.

Научность содержанія, ясность и простота изложенія и превосходный переводъ соперничаютъ другъ съ другомъ. *Русская Мысль.*

БОЛЛЪ, Р. С. проф. ВѢКА И ПРИЛИВЫ. Перев. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. 104 стр. 8°. Съ 4 рис. и 1 табл. Ц. 75 к.

.....настоящее изданіе „Mathesis“ слѣдуетъ привѣтствовать наравнѣ съ прочими, какъ почтенный, заслуживающій распространенія и серьезнаго вниманія, вкладъ въ русскую науку. *Русская Школа.*

ВИХЕРТЪ, Э. проф. ВВЕДЕНИЕ ВЪ ГЕОДЕЗИЮ *. Перев. съ нѣм. 80 стр. 16°. Съ 14 рис. 2-е изд. 1912. Ц. 35 к.

Излагаетъ основы низшей геодезії, имѣя въ виду пользованіе ею въ школь въ качествѣ практическаго пособия... Изложенія очень сжато, по полно и послѣдовательно. *Вопросы Физики.*

ГРАФФЪ, К. КОМЕТА ГАЛЛЕЯ *. Пер. съ нѣм. VIII+71 стр. 16°. Съ 13 рис. и 2 отд. табл. Изд. второе исправл. и доп. 1910. Ц. 30 к.

Брошюра Граффа хорошо выполняетъ свое назначеніе. *Педагог. Сборникъ*

ГАЛЛЕЕВА КОМЕТА ВЪ 1910 ГОДУ *Общедоступное изданіе*. Содержаніе: О вселенной—О кометахъ—О кометѣ Галлея. 32 стр. 8°. Съ 12 иллюстраціями. 1910. Ц. 12 к.

ЛОВЕЛЛЪ, МАРСЪ и ЖИЗНЬ НА НЕМЪ. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. VI+272 стр. 8°. Со мн. рис. и 1 цвѣтн. табл. 1912. Ц. 2 р.

НЬЮКОМЪ, С. проф. АСТРОНОМІЯ ДЛЯ ВСѢХЪ *. Перев. съ англ. подъ ред. прив.-доц. *А. Р. Орбинскаго*. XX+288 стр. 8°. Съ портретомъ автора, 64 рис. и 1 табл. 2-е изданіе 1911. Ц. 1 р. 50 к.

И вполне научно, и совершенно доступно, и изящно написанная книга..* переведена и издана очень хорошо. *Вестникъ Воспитанія.*

НЬЮКОМЪ, С. проф. ТЕОРІЯ ДВИЖЕНІЯ ЛУНЫ. (Исторія и современное состояніе этого вопроса) 26 стр. 16°. Ц. 20 к.

ФУРНЬЕ ДАЛЬБЪ. ДВА НОВЫХЪ МИРА. 1. Инфра-міръ. 2. Супра-міръ. Пер. съ англ. VIII+119 стр. 8°. Съ 1 рис. и 1 табл. 1911. Ц. 80 к.

V A R I A.

ГАМПСОМЪ-ШЕФЕРЪ. ПАРАДОКСЫ ПРИРОДЫ *. Книга для юношества, объясняющая явленія, которыя находятся въ противорѣчій съ повседневымъ опытомъ. Пер. съ нѣм. VIII+193 стр. 8°. Съ 67 рис. Ц. 1 р. 20 к.

Матеріалъ подобранъ интересный.

Журн. М. Н. Пр.

ГАССЕРТЪ, К. проф. ИЗСЛѢДОВАНИЕ ПОЛЯРНЫХЪ СТРАНЪ. Исторія путешествій къ сѣверному и южному полюсамъ съ древнѣйшихъ временъ до настоящаго времени. Пер. съ нѣм. подъ ред. и съ дополн. проф. *Г. И. Танфильева*. XII+216 стр. 8°. Съ двумя цвѣтными картами. 1912. Ц. 1 р. 50 к.

ГРОТЪ, П. проф. ВВЕДЕНИЕ ВЪ ХИМИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЮ. Перев. съ нѣмц. *И. Левинтова* подъ ред. проф. *М. Д. Сидоренко*. VIII+112 стр. 8°. Съ 6 черт. 1912. Ц. 80 к.

ЛѢБЪ, Ж. проф. ДИНАМИКА ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА. Перев. съ нѣм. подъ ред. проф. *В. В. Завьялова*. VIII+352 стр. 8°. Съ 64 рис. 1910. Ц. 2 р. 50 к.

Классическая книга Лѣба, отъ чтенія которой трудно оторваться, устанавливаетъ вѣхи достигнутаго въ познаніи динамики живого вещества.

Русское Богатство

НИМФЮРЪ, Р. ВОЗДУХОПЛАВАНІЕ. * Научныя основы и техническое развитіе Пер. съ нѣм. VIII+161 стр. 8°. Съ 52 рис. 1910. Ц. 90 к.
Въ книгѣ собранъ весьма обширный описательный матеріаль.

Журн. Мин. Нар. Пр.

СНАЙДЕРЪ, К. проф. КАРТИНА МІРА ВЪ СВѢТѢ СОВРЕМЕННАГО ЕСТЕСТВОЗНАНІЯ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *В. В. Завьялова*. VIII+193 стр. 8°. Съ 16 отдѣльными портретами. 1909. Ц. 1 р. 50 к.

Книга касается интереснѣйшихъ вопросовъ о природѣ. *Педагог. Сборникъ.*

ТРОМГОЛЬТЪ, С. ИГРЫ СО СПИЧКАМИ. Задачи и развлеченія. Пер. съ нѣм. 146 стр. 16°. Свыше 250 рис. и черт. Изд. второе 1912. Ц. 50 к.

УШИНСКІЙ, Н. проф. ЛЕКЦИИ ПО БАКТЕРІОЛОГИИ. VIII+135 стр. 8°. Съ 34 черными и цвѣтными рисунками. 1908. Ц. 1 р. 50 к.

ШМИДЪ, Б. проф. ФИЛОСОФСКАЯ ХРЕСТОМАТІЯ. * Перев. съ нѣм. *Ю. А. Говстева*. подъ ред. и съ пред. проф. *Н. Н. Ланге*. VIII+172 стр. 8°. 1907. Ц. 1 р. —

...Для чловѣка, занятаго самообразованіемъ и немного знакомаго съ философій и наукой, она (книга) даетъ разнообразный и интересный матеріаль.

Вопросы философіи и психологіи.

Имѣются на складѣ:

МУЛЬТОНЪ Ф., проф. ЭВОЛЮЩА СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ. Пер. съ англійск. IV+82 стр. 16°. Съ 12 рис. 1908. Ц. 50 к.

Изложеніе гипотезы образованія солнечной системы изъ спиральной туманности съ попутной критикой космогонической теоріи Лапласа.

БИЛЬЦЪ Г. и В. УПРАЖНЕНІЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Пер. съ нѣм. *А. С. Комафовскаго*. съ предисловіемъ проф. *Л. В. Писаржевскаго*. XVI+272 стр. 8. Съ 24 рис. Ц. 1 р. 60 к.

Печатаются и готовятся къ печати:

АППЕЛЬ П. и ДОТЕВИЛЛЬ С. КУРСЪ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ. (Около 48 печатн. лист. въ двухъ выпускахъ). Пер. подъ ред. и съ прим. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*.

Книга по содержащемуся въ ней материалу соответствуетъ университетскому курсу теоретической механики и представляетъ собой сокращенную переработку обширнаго трехтомнаго трактата П. АППЕЛЯ по теоретической механикѣ.

БОРЕЛЬ - ШТЕККЕЛЬ. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ МАТЕМАТИКА. Ч. II. ГЕОМЕТРИЯ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *В. Кагана*.

БАХМАНЪ, проф. ОСНОВЫ НОВѢЙШЕЙ ТЕОРИИ ЧИСЕЛЬ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *С. О. Шатуновскаго*.

КЛЕЙНЪ, проф. ЛЕКЦИИ ПО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МАТЕМАТИКѢ ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *В. Кагана*.

АНДУАЙЕ, проф. КУРСЪ АСТРОНОМИИ. Пер. съ французскаго.

МОРЕНЪ, проф. ФИЗИЧЕСКІЯ СОСТОЯНІЯ ВЕЩЕСТВА. Пер. съ франц. подъ ред. проф. *Л. В. Писаржевскаго*.

ДЗЮБЕКЪ, проф. КУРСЪ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ Въ 2 част. Пер. съ нѣм. подъ ред. преподавательницы С.-П.-Б. высш. жен. курсовъ *В. Г. Шиффъ*.

КЛАРКЪ, А. ИСТОРИЯ АСТРОНОМИИ XIX СТОЛѢТІЯ. Пер. съ англ. подъ ред. прив.-доц. С.-П.-Б. универ. *В. Серафимова*.

ВЕРИГО, Б. Ф. проф. ОСНОВЫ ОБЩЕЙ БИОЛОГИИ. Около 40 печатныхъ листовъ, въ 2 томахъ.

ЛАГРАНЖЪ, Ж. ДОПОЛНЕНІЯ КЪ „ЭЛЕМЕНТАМЪ АЛГЕБРЫ“ ЭЙЛЕРА. Неопредѣленный анализъ. Переводъ съ франц. подъ редакц. прив.-доц. *С. Шатуновскаго*.

ЧЕЗАРО, Э. проф. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ УЧЕБНИКЪ АЛГЕБРАИЧЕСКАГО АНАЛИЗА и ИСЧИСЛЕНІЯ БЕЗКОНЕЧНОМАЛЫХЪ. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. С.-П.-Б. универс. *К. Поссе*.

МИ, Г. проф. КУРСЪ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА и МАГНЕТИЗМА. Пер. съ нѣм. подъ ред. проф. *О. Хвольсона*.

ЛАДЕНБУРГЪ, А. проф. ЛЕКЦИИ ПО ИСТОРИИ ХИМІИ ОТЪ ЛАВУАЗЬЕ ДО НАШИХЪ ДНЕЙ. Пер. съ нѣм. подъ ред. прив.-доц. *Е. С. Ельчанинова*.

ЦЕНТНЕРШВЕРЪ, М. ОЧЕРКИ ИСТОРИИ ХИМІИ.

МОРГАНЪ, проф. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМІЯ. Пер. съ нѣм.

МАЙКЕЛЬСОНЪ, проф. СВѢТОВЫЯ ВОЛНЫ и ИХЪ ПРИМѢНЕНІЯ. Пер. съ англ. подъ ред. проф. *О. Хвольсона*.

ШУЛЬЦЕ, д-ръ. ВЕЛИКІЕ ФИЗИКИ и ИХЪ ТВОРЕНІЯ. Пер. съ нѣмецкаго.

УСПѢХИ ХИМІИ. СБОРНИКЪ СТАТЕЙ. Вып. I.

УСПѢХИ БИОЛОГИИ. СБОРНИКЪ СТАТЕЙ. Вып. I.

Подробный каталогъ изданій высылается по требованію бесплатно.

Выписывающіе изъ главнаго склада „МАТЕЗИСЪ“ (Одесса, Новосельская, 66) на сумму 5 руб. и болѣе за пересылку не платятъ.

Съ требованіями обращаться
въ главный складъ изданій „МАТЕЗИСЪ“

Одесса, Новосельская бб.

Отдѣленія склада изданій „Mathesis“:

Въ Москвѣ—Книжный магазинъ „Образованіе“, Кузнецкій мостъ, 11.

Въ С.-Петербургѣ—Книжный магазинъ Г. С. Цукермана, Александровская площадь, 5.

Въ Варшавѣ—Книжный магазинъ „Орось“, Новый Свѣтъ, 70.

Въ Кіевѣ—Книжный магазинъ В. А. Просяниченко, Фундуклеевская.

Продажа изданій „МАТЕЗИСЪ“ съ разсрочкой платежа у Акціонернаго Общества „Лекторъ“ въ Вильнѣ.

ОБЪЯВЛЕНІЕ.

Вѣстникъ Опытной Физики

Элементарной Математики

Выходитъ 24 раза въ годъ
отд. вып. не меньше 24
стр. каждый

подъ ред. прив.-доц.
В. Ф. Кагана.

Подписная цѣна съ пер. за годъ 6 руб., за $\frac{1}{2}$ года 3 руб. Учащіе въ низшихъ училищахъ и всѣ учащіеся платять за годъ 4 руб. за $\frac{1}{2}$ года 2 руб.

ПРОБНЫЙ НОМЕРЪ БЕЗПЛАТНО.

Адресъ: ОДЕССА, въ редакцію „Вѣстника Опытной Физики и Элементарной Математики“.



Тяп. Акц. Южно-Русского
Общества Печатного Дѣла.
Одесса, Пушкинская, № 18.

<http://mathesis.ru>

Цѣна 80 коп.