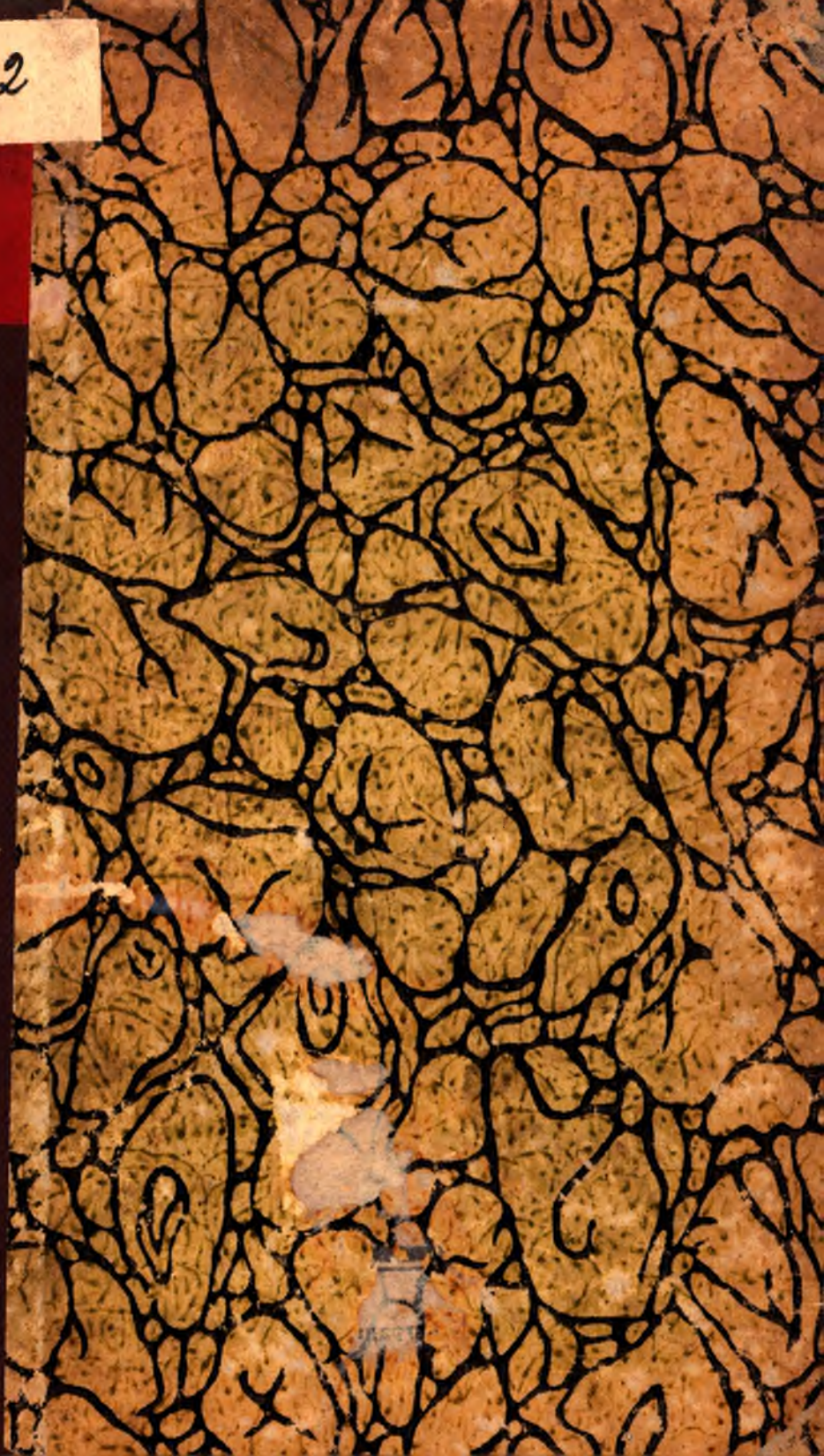


1662



ВНИМАНІЮ Г.Г. ЧИТАТЕЛЕЙ

1) Библиотека Общества взаимопомощи Торговых Агентовъ и Торговцевъ евреевъ г. Одессы обращается къ Г.Г. абонатамъ съ убѣдительною просьбой относиться къ получаемымъ для чтенія книгамъ бережно.

2) За всякаго рода пятна, помарки, пометки на книгѣ, вырванные изъ нея листы съ Г.Г. абонатовъ Библиотека будетъ взыскивать въ размѣрѣ оцѣнки порчи.

3) Г.Г. абонаты отвѣчаютъ также, какъ за совершенную утрату книги, такъ и за потерянные листы въ размѣрѣ полной стоимости книги.

4) Равнымъ образомъ вовсе *не разрѣшается* взятую въ библиотекѣ книгу давать другимъ лицамъ.

5) Новые Обще-литературные журналы и новыя книги выдаются, срокомъ на 6 дней, книги и старыя журналы на 15 дней.

Примѣчаніе. Журналы считаются новыми въ теченіе 6 мѣсяцевъ по выходѣ въ свѣтъ.

§ 1) Лица, невозвратившія журналовъ и книгъ своевременно платятъ штрафъ; за новый журналъ и новую книгу по 3 коп., за старый журналъ и старую книгу по 1 коп. за каждый просроченный день.

§ 2) Плата за абонементъ должна быть внесена **за 2 мѣсяца ВПЕРЕДЪ.**

35-
M79

53
M. 793

Ш. МОРЕНЪ
Профессоръ Университета въ Кань.

9705
21587

ФИЗИЧЕСКІЯ СОСТОЯНІЯ

МАТЕРІИ

Бібліотека
Станіславского
Университета
1922

Переводъ съ французскаго
І. Л. ЛЕВИНТОВА

подъ редакціей профессора
Л. В. ПИСАРЖЕВСКАГО

О. Д. О. Б.
им. Ленина
ПЕРЕИНВЕНТАРИЗАЦИЯ
1937 г.
№ 78046

16621* = 4 НОЯ 1941

С 21 рисунками въ текстѣ

НБ ПНУС
1662

Абонемент Д. О. Б.

№ 77705



ВИБЛІОТЕКА
Общество
Торговель АРЕНТОРЪ И ПАРТНЕРЪ
Екатерининская 35



О Д Е С С Я

Типографія „Техникъ“, Екатерининская ул., д. № 58.

1912.

СОДЕРЖАНІЕ.

ВВЕДЕНІЕ	Стр 3
--------------------	----------

ГЛАВА I

Газообразное состояніе. Ионы

Свойства газовъ	8
Движеніе газовыхъ молекулъ	11
Массы и размѣры молекулъ	13
Ионы газовъ	14

ГЛАВА II

Жидкое состояніе

Переходъ изъ газообразнаго состоянія въ жидкое	18
Свойства жидкостей	21
Сцѣпленіе жидкостей	21
Переходные слои. Свойства поверхностнаго слоя жидкостей и тонкихъ жидкихъ пленокъ	23
Испареніе	36
Вязкость	38
Паденіе шарообразныхъ частичекъ въ жидкости	40
Твердость жидкостей	45
Молекулярные вѣса. Ассоціаціи молекулъ	47
Молекулярные вѣса газовъ, жидкостей, растворенныхъ веществъ, твердыхъ тѣлъ	48

ГЛАВА III

Кристаллы и кристаллическое состояніе

Образованіе кристалловъ	60
Регенерація кристалловъ	65
Кристаллическія системы	66
Свойства кристалловъ, зависящія отъ направленія	68
Опредѣленіе симметріи кристаллическаго вещества	70
Примѣры свойствъ, зависящихъ отъ направленія. Термическое расширеніе	71

	Стр.
Теплопроводность	74
Электропроводность	75
Свойства упругости	76
Магнитныя свойства	79
Оптическія свойства	86
Строеніе кристалловъ	88

ГЛАВА IV

Строеніе твердыхъ веществъ

Кристаллическое строеніе твердыхъ тѣлъ	91
Изотропныя и псевдоизотропныя вещества	94
Ковка. Отжигъ	95
Истеченіе металловъ	99
Трудности точнаго опредѣленія свойствъ твердыхъ веществъ	101
Кристаллическая форма металловъ	103

ГЛАВА V

Измѣненія состоянія твердыхъ веществъ. Отвердѣваніе

Полиморфизмъ. Превращенія кристалловъ	105
Скорость перехода	109
Образованіе кристаллическихъ зародышей	112
Предѣлы кристаллическаго состоянія	114
Характеръ кристаллическихъ превращеній	117

ГЛАВА VI

Анизотропность, вызванная внѣшними дѣйствіями

Временная анизотропность въ чистыхъ тѣлахъ	123
Анизотропность системъ, состоящихъ изъ маленькихъ частичекъ, подвѣшенныхъ въ жидкости	127

ГЛАВА VII

Мягкіе кристаллы. Жидкіе кристаллы. Кристаллическія жидкости

ГЛАВА VIII

Свойства поверхностныхъ слоевъ и тонкихъ пластинокъ твердыхъ веществъ. Переходные слои

Переходные слои и радіусъ молекулярнаго дѣйствія	146
Электропроводность	147
Опыты Квинке	152

	Стр.
Электродвижушія силы при контактѣ	157
Магнитныя свойства	157

ГЛАВА IX

Однородныя смѣси

Смѣси жидкостей	162
Изоморфизмъ. Смѣшанные кристаллы. Твердые растворы . . .	163
Свойства смѣшанныхъ кристалловъ	173

ГЛАВА X

Гетерогенныя смѣси

Сплавы металловъ. Смѣси солей	175
Бинарныя смѣси	176
Смѣси, содержащія болѣе двухъ веществъ	191
Превращенія гетерогенныхъ смѣсей въ твердомъ состояніи. .	193
Закалка. Отжигъ. Отпусканіе	194
Сплавы желѣза съ углеродомъ	197

ГЛАВА XI

Коллоидальное состояніе

Коллоидальные растворы	204
Приготовленіе коллоидальныхъ растворовъ	206
Зернистая структура коллоидовъ	208
Соотношенія между коллоидальными растворами, обыкновенными растворами и суспензіями	211
Составъ коллоидальныхъ частицъ	213
Свойства поверхностныхъ слоевъ въ мѣстѣ соприкосновенія жидкости и частицъ	215
Переносъ электричества коллоидами	217
Коагуляція	219
Измѣненіе коллоидальныхъ растворовъ	222

Въ токетъ числа, стояція въ скобкахъ, указываютъ параграфы.

ФИЗИЧЕСКІЯ СОСТОЯНІЯ
МАТЕРІИ.

ВВЕДЕНИЕ.

1. — Составъ и строеніе большинства обыкновенныхъ твердыхъ веществъ очень сложны, но въ настоящее время они довольно хорошо извѣстны; здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, техника и теорія прогрессировали одновременно. Для промышленности важно было возможно лучше изучить матеріаль, которымъ она пользуется; благодаря этому произведено было множество различныхъ опытовъ, и, въ частности, значительно развилась металлографія, которая представляетъ собой микроскопическое изученіе твердыхъ веществъ, приложенное, главнымъ образомъ, къ металламъ и ихъ сплавамъ. Но относящіяся сюда явленія столь сложны, что намъ, безъ сомнѣнія, было бы почти невозможно разобраться въ нихъ, если бы мы не руководились и не пользовались постоянно законами, которые вытекаютъ изъ теоретическихъ изслѣдованій и управляютъ условіями равновѣсія нѣсколькихъ веществъ, находящихся въ соприкосновеніи другъ съ другомъ. Въ настоящее время извѣстно, что, за исключеніемъ органическихъ тканей, твердые вещества большей частью представляютъ собой аггломератъ маленькихъ кристалловъ; поэтому наука о кристаллахъ приобрѣла особенно важное значеніе.

Кристаллы представляютъ собой твердые тѣла съ наиболѣе определеннымъ характеромъ: кристаллы одного и того же вещества имѣютъ всегда одинаковыя свойства. Кромѣ того, свойства кристалловъ очень интересны, такъ какъ они вводятъ насъ въ область основныхъ понятій и соотношеній симметріи и свойствъ, зависящихъ отъ направленія¹⁾, которыя необходимо знать для того, чтобы получить точное представленіе о свойствахъ обыкновенныхъ твердыхъ веществъ. Я полагаю, что теперъ было бы полезно отвести въ элементарномъ

1) Объ этихъ свойствахъ авторъ говоритъ въ § 48.

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

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

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

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

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

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



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

Изоморфизмъ есть понятіе другого рода, которое тоже при-

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

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

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

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

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

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

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

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ. — ИОНЫ.

6. — Газы представляют собою самые простые вещества. Они однородны; это означает слѣдующее: если газообразное вещество нѣкоторое время заключено въ сосудѣ, всѣ стѣнки котораго имѣютъ одинаковую температуру, то равные объемы этого газа, расположенные въ разныхъ мѣстахъ внутри сосуда, совершенно тождественны, т. е. всѣ производятъ совершенно одинаковое дѣйствіе, какимъ бы способомъ наблюденія мы ни пользовались. Они имѣютъ одинаковое давленіе, одну и ту же температуру, массу, одинъ и тотъ же химическій составъ. Масса газа, введенная въ сосудѣ, занимаетъ все предоставленное ей пространство, и свойства ея одни и тѣ же во всѣхъ точкахъ этого пространства; свойства газообразной массы этимъ самымъ вполне опредѣляются.

Если въ сосудѣ ввести нѣсколько различныхъ газовъ, то черезъ нѣкоторое время они диффундируютъ, т. е. совершенно смѣшиваются между собой, такъ что если мы возьмемъ въ различныхъ мѣстахъ сосуда сколь угодно малые равные объемы смѣси, то мы найдемъ, что во всѣхъ ихъ газы находятся въ одной и той же пропорціи.

Свойства газовъ вполне объясняются съ помощью кинетической молекулярной теоріи, основанной на гипотезѣ, что газы состоятъ изъ молекулъ, находящихся въ непрерывномъ и очень быстромъ движеніи по всѣмъ направленіямъ; съ быстротой этого движенія связано понятіе температуры; чѣмъ быстрее движеніе, тѣмъ выше температура; молекулы сталкиваются другъ съ другомъ и ударяются также въ стѣнки сосуда; эти толчки во всей своей совокупности порождаютъ давленіе на стѣнки.

Понятно, теперь, какимъ образомъ можно, принявъ такое строеніе газовъ, объяснить только-что указанныя общія свойства ихъ: молекулы различныхъ газовъ, находящихся вмѣстѣ, смѣшиваются по

всѣмъ направлѣніямъ, и благодаря многократнымъ столкновѣніямъ между ними устанавливается нѣкоторое среднее состояніе равновѣсія. Впрочемъ, данное нами изложеніе свойствъ газовъ необходимо дополнить двумя ограниченіями, относящимися къ двумъ въ нѣкоторомъ родѣ крайнимъ случаямъ. Распредѣленіе молекулъ въ газообразной массѣ регулируется, главнымъ образомъ, ихъ движеніями и столкновѣніями, но, кромѣ того, оно зависитъ также и отъ другой силы — отъ вѣса; вліяніе послѣдняго фактора незначительно, если пространство, занимаемое газообразной массой, не больше, чѣмъ объемъ обыкновеннаго сосуда; но если мы имѣемъ дѣло съ массой очень большого объема, то вліяніемъ вѣса ужъ нельзя пренебречь; въ этомъ случаѣ молекулы скопляются въ нижней части въ гораздо большемъ количествѣ, чѣмъ въ верхней; это именно и имѣетъ мѣсто въ атмосферѣ, гдѣ воздухъ, какъ извѣстно, по мѣрѣ поднятія становится все рѣже. Очень большая газообразная масса уже не является однородной.

Однородность исчезаетъ также, если будемъ разсматривать въ различныхъ точкахъ газообразной массы все меньшіе и меньшіе объемы; ясно, что если разсматриваемый объемъ заключаетъ въ себѣ только очень маленькое количество молекулъ, то число это въ разныхъ мѣстахъ будетъ неодинаково, и вмѣстѣ съ тѣмъ средняя скорость соотвѣствующихъ молекулъ также будетъ различная; газообразная масса однородна только при томъ условіи, когда разсматриваемые объемы достаточно велики, чтобы вмѣщать нѣсколько тысячъ или, еще лучше, нѣсколько миллионовъ молекулъ; объемы, которые удовлетворяютъ этому условію, еще чрезвычайно малы въ сравненіи съ единицами обыкновенныхъ объемовъ. Мы поймемъ это, если дадимъ точное выраженіе приведеннымъ нами указаніямъ о строеніи газовъ; съ этой цѣлью мы ознакомимся съ нѣсколькими числами, но раньше всего изложимъ два закона¹⁾.

7. — Законъ Авогадро-Ампера и законъ равенства средних молекулярныхъ энергій. — Эти законы можно формулировать слѣдующимъ образомъ:

¹⁾ Я здѣсь укажу только то, что необходимо для сравненій, которыя я сдѣлаю ниже. См. Jean Perrin „Непрерывность матеріи“ (Revue du mois, 10 марта 1906 г., т. I., стр. 213) и статью „Можно ли съ точностью взвѣсить атомъ?“ (Ibid., 10 ноября 1908 г. т. VI, стр. 513).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

сколькихъ атомовъ простыхъ тѣлъ, а гипотеза сферичности, какъ замѣтилъ Пэрренъ (I. Perrin), имѣеть основаніе только въ примѣненіи къ молекуламъ, состоящимъ изъ одного лишь атома, подобно, на примѣръ, молекуламъ аргона или ртутныхъ паровъ. Молекуламъ же болѣе сложнымъ, на примѣръ, молекуламъ водорода или кислорода, состоящимъ изъ двухъ атомовъ, молекуламъ амміака NH_3 или ацетилену C_2H_2 , состоящимъ изъ 4 атомовъ, молекулъ спирта $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и еще болѣе сложнымъ органическимъ молекуламъ трудно приписать сферическую форму. Такъ какъ мы мало знаемъ о строеніи молекулъ, то трудно съ точностью опредѣлить, что подразумѣваютъ подъ ихъ размѣрами. Какъ бы то ни было, несомнѣнно заслуживаетъ вниманія, что различнаго рода соображенія побуждаютъ насъ приписывать размѣрамъ молекулъ (правильнѣе говоря, діаметрамъ предполагаемыхъ сферическихъ молекулъ) величины порядка нѣсколькихъ десятимилліонныхъ милліметра (нѣсколько десятыхъ μ). Такимъ образомъ діаметръ молекулы относится такъ къ одному милліметру, какъ милліметръ — къ длинѣ въ нѣсколько километровъ. Замѣчательно также, что значенія, полученныя для различныхъ газовъ, мало отличаются другъ отъ друга. Если принять $0,2 \mu$ за величину діаметра молекулы водорода, то діаметры молекулъ большинства газовъ будутъ заключаться между $0,2 \mu$ и $0,3 \mu$.

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

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

Эти положительныя и отрицательныя іоны участвуютъ въ общемъ движеніи молекулъ и пріобрѣтаютъ одинаковую среднюю кинетическую энергію; такъ какъ они тяжелѣе, чѣмъ молекулы, то движутся медленнѣе. Данный іонъ въ теченіе секунды очень много разъ встрѣчается съ молекулами; иногда онъ встрѣчаетъ іонъ противоположнаго знака, и при этомъ столкновеніи чаще всего оба іона исчезаютъ: два обломка молекулы соединяются, образуя новую нейтральную молекулу, а молекулы, сопровождавшія ихъ, отдѣляются отъ нихъ. Если іонизирующее вліяніе перестаетъ дѣйствовать, то іоны въ короткое время отъ частыхъ столкновеній между собою исчезаютъ. Если іонизирующее вліяніе дѣйствуетъ непрерывнымъ образомъ, то скоро устанавливается нѣкотораго рода равновѣсіе: число іоновъ, исчезающихъ въ данное время благодаря воссоединенію, становится равнымъ числу іоновъ, образующихся за это же время, и такимъ образомъ число іоновъ остается постояннымъ. Самыя сильныя іонизирующія дѣйствія могутъ поддерживать въ газахъ существованіе весьма малаго лишь числа іоновъ сравнительно съ числомъ молекулъ. Мы видѣли, что число молекулъ въ кубическомъ сантиметрѣ при нормальныхъ условіяхъ равно приблизительно $3 \cdot 10^{19}$; число же іоновъ въ томъ же объемѣ никогда не превышаетъ 10^7 , т. е. одинъ іонъ приходится на $3 \cdot 10^{12}$ молекулъ. Тѣмъ не менѣе присутствіе этого маленькаго числа іоновъ сильно измѣняетъ свойства газа. Онъ дѣлается проводникомъ электричества: если въ газъ помѣстить два наэлектризованныхъ электрода, то положительныя іоны будутъ притягиваться отрицательнымъ электродомъ и наоборотъ, такъ что черезъ газъ пойдетъ электрическій токъ. Скорость, которую такимъ образомъ пріобрѣтаютъ іоны подъ вліяніемъ электрическаго поля, т. е. въ области, въ которой дѣйствуютъ электрическія силы, была точно измѣрена; она порядка одного сантиметра въ секунду для электрическаго поля съ напряженіемъ въ 1 вольтъ на сантиметръ. Но я оставлю электрическія свойства іоновъ и перейду къ тому, что насъ здѣсь интересуетъ, — къ ихъ величинѣ.

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

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

Изученіе скорости диффузіи іоновъ, т. е. времени, въ теченіе котораго они успѣваютъ распространиться въ сосѣдней массѣ газа, подтверждаетъ, что они состоятъ изъ малаго числа молекулъ, примѣрно десяти. Одинаковыя свойства и, слѣдовательно, одна и та же величина найдены для іоновъ, образовавшихся различными способами, напримѣръ, въ газахъ, пронизанныхъ x -лучами или лучами радія, или другихъ радиоактивныхъ тѣлъ, или также въ сосѣдствѣ раскаленной металлической нити или металлической пластинки, на которую падаютъ ультрафіолетовые лучи.

Ислѣдователи открыли также и другіе гораздо болѣе крупныя іоны. Такъ, въ сухомъ воздухѣ, окружающемъ кусочекъ фосфора, іоны заряжены подобно предыдущимъ, одни — положительнымъ электричествомъ, другіе отрицательнымъ. Эти іоны, однако, гораздо менѣ подвижны; они медленнѣ диффундируютъ и съ меньшей скоростью перемѣщаются подъ дѣйствіемъ электрическаго поля (въ электрическомъ полѣ въ одинъ вольтъ на 1 сантиметръ ихъ скорость составляетъ всего лишь около $1/300$ миллиметра въ секунду, слѣдовательно, въ 3000 разъ меньше, чѣмъ скорость малыхъ іоновъ). Изъ этого различія въ свойствахъ можно вывести отношеніе соотвѣтственныхъ величинъ: эти большіе іоны имѣютъ діаметръ порядка 20 или 30 μ , т. е. круглымъ счетомъ въ 100 разъ большій, чѣмъ размѣры молекулъ, они образуются, слѣдовательно, изъ числа молекулъ порядка одного милліона¹⁾.

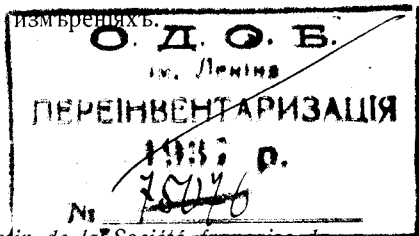
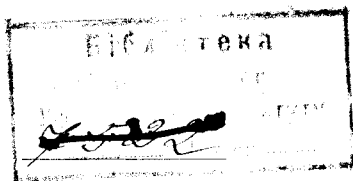
Большіе іоны мы встрѣчаемъ при разнообразныхъ условіяхъ; напримѣръ, они находятся въ газахъ, испускаемыхъ пламенемъ, въ свѣже приготовленныхъ газахъ, въ газахъ, пропущенныхъ ~~черезъ нѣкоторыя жидкости~~ ~~черезъ нѣкоторыя жидкости~~ черезъ нѣкоторыя жидкости, въ газахъ, черезъ которые были пропущены

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

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

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

1662
Эти малыя матеріальныя частицы бываютъ, смотря по обстоятельствамъ, твердыя или жидкія. При прохожденіи газа сквозь жидкость онъ уноситъ съ собою маленькія капельки; въ газахъ пламени сгущаются твердыя или жидкія вещества; газы, проходящія надъ искрой, уносятъ съ собою металлическія пылинки, оторванныя искрой отъ электродовъ, и если направить ихъ на безцвѣтное пламя, онѣ сообщаютъ ему окраску, характерную для данныхъ металлическихъ паровъ. Съ помощью ультрамикроскопическихъ методовъ можно видѣть эти частицы, а также крупныя іоны, прослѣдить движенія ихъ въ электрическомъ полѣ и такимъ образомъ провѣрить результаты опытовъ, основанныхъ на электрическихъ измѣреніяхъ.



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

ГЛАВА ВТОРАЯ.

ЖИДКОЕ СОСТОЯНІЕ.

12. — Переходъ изъ газообразнаго состоянія въ жидкое. —

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

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

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

гораздо болѣе похожей на обыкновенную жидкость, чѣмъ на газъ.

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

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

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

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

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

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

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

Разстояніе, соотвѣтствующее переходу между притяженіями и отталкиваніями, и кинетическая энергія молекулъ опредѣляютъ собою объемъ жидкости; силы притяженія обусловливаютъ сцѣпленіе жидкости.

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

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

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

вленіи, обратномъ тому, которое соотвѣтствуетъ сжатію: они свидѣтельствуютъ о натяженіи, которое въ случаѣ, напримѣръ, алкоголя, достигаетъ 17 атмосферъ.

Разсмотримъ теперъ опытъ, аналогичный съ опытами натяженія металлическихъ стержней¹⁾. Осторожно наполняютъ кипяченой водой сифонную барометрическую трубку, т. е. U-образную трубку съ колѣнами неодинаковой длины; большее колѣно закрыто; трубку держать въ вертикальномъ положеніи колѣнами вверхъ. Вода, поддерживаемая атмосфернымъ давленіемъ, дѣйствующимъ въ маломъ колѣнѣ, заполняетъ цѣликомъ длинное колѣно. Если мы теперь уменьшимъ давленіе въ маломъ колѣнѣ, напримѣръ, съ помощью тромпы (водяной насосъ), то увидимъ, что вода остается какъ бы прилипшей къ верхней части большого колѣна, хотя разность уровней въ колѣнахъ была бы тогда больше высоты столба жидкости, измѣряющаго давленіе на свободную поверхность воды въ маломъ колѣнѣ. Столбъ воды, наполняющій большое колѣно, поддерживается сцепленіемъ верхнихъ слоевъ, а также прилипаніемъ воды къ верхней стѣнкѣ трубки. Можно такимъ образомъ подвѣсить колонны воды, спирта или сѣрной кислоты въ нѣсколько метровъ длиною и столбы ртути, превышающіе по своей длинѣ барометрической.

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

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

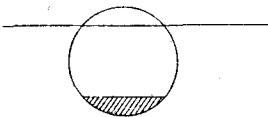
17.— Переходные слои.—Молекула, расположенная внутри жидкаго или твердаго тѣла, испытываетъ притяженія со стороны сосѣд-

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

нихъ молекулъ, заключенныхъ въ сферѣ, центромъ которой является данная молекула, а радіусъ равенъ радіусу молекулярнаго дѣйствія. Эта сфера есть такъ называемая сфера молекулярнаго дѣйствія. Если же молекула находится вблизи поверхности тѣла на разстояніи, меньшемъ радіуса молекулярнаго дѣйствія, то часть сферы находится внѣ самого тѣла; молекулярныя дѣйствія, слѣдовательно, для поверхностныхъ молекулъ не таковы же, какъ для глубокихъ. Понятно, что отсюда можетъ проистекать измѣненіе свойствъ тѣла въ его поверхностныхъ слояхъ; это измѣненіе можетъ, кромѣ того, зависѣть отъ природы сосѣдняго вещества, молекулярныя дѣйствія котораго проявляются черезъ раздѣляющую поверхность. Разнообразные опыты, къ которымъ я еще возвращусь, обнаружили, дѣйствительно, существованіе такихъ переходныхъ слоевъ на поверхности раздѣла различныхъ веществъ. Въ частности слои жидкости вблизи ея свободной поверхности обладаютъ особенными свойствами; рассмотримъ одно изъ проявленій этого состоянія, которое дастъ намъ методы для изученія переходныхъ слоевъ въ жидкостяхъ.

18. — Свойства поверхностнаго слоя жидкостей. Поверхностная энергія. Поверхностное натяженіе.

Молекула, расположенная внутри жидкости, подвержена притяженіямъ со стороны молекулъ, заключенныхъ въ сферѣ дѣйствія; эти притяженія, происходящія по всѣмъ направленіямъ, своимъ совокупнымъ дѣйствіемъ производяютъ нѣкоторое внутреннее давленіе, недоступное для опыта. Для молекулы по сосѣдству съ свободной поверхностью, часть сферы дѣйствія расположена поверхъ свободной поверхности и занята лишь гораздо менѣ многочисленными молекулами



Фиг. 1.

газа или пара, находящагося надъ жидкостью. Притяженія, исходящія отъ молекулъ жидкости въ той части сферы дѣйствія, которая симметрична съ предыдущей относительно центра, т. е. въ заштрихованной части (фиг. 1), уже не уравновѣшиваются и имѣютъ равнодѣйствующую, направленную внутрь жидкости. Эта равнодѣйствующая тѣмъ больше, чѣмъ ближе рассматриваемая молекула къ поверхности, и имѣетъ максимальную величину на самой поверхности. Отсюда слѣдуетъ, что для увеличенія свободной поверхности жидкости требуется извѣстная работа, извѣстное количество энер-

ги. Въ самомъ дѣлѣ, увеличить поверхность — значитъ приумножить число поверхностныхъ молекулъ, а для того, чтобы заставить молекулу перейти изнутри жидкости на поверхность, необходимо преодолѣть только-что упомянутую результирующую силу, т. е. совершить извѣстную работу. Есть возможность измѣрить эту работу, соотвѣтствующую приращенію поверхности; величина ея для опредѣленнаго приращенія, напримѣръ, въ одинъ квадратный сантиметръ, имѣетъ весьма важное значеніе при изученіи жидкостей.

Необходимость приложенія этой работы можетъ быть объяснена съ помощью гипотезы о существованіи натяженія на поверхности жидкости. Для бѣльшей простоты вычисленія вообразимъ, что свободная поверхность жидкости имѣетъ форму прямоугольника шириною въ одинъ сантиметръ и какой-либо длины; удлиняя послѣднюю на одинъ сантиметръ, мы увеличиваемъ поверхность на одинъ квадратный сантиметръ, для чего требуется затратить рассматриваемую работу. Эта работа равна той, которую пришлось бы приложить для удлиненія на одинъ сантиметръ упругой перепонки съ постояннымъ натяженіемъ и такой же точно формы, какую имѣетъ свободная поверхность. Сила, которую приходилось бы преодолевать каждый моментъ для полученія этого удлиненія, есть величина натяженія, приходящаяся на ширину перепонки, т. е. на одинъ сантиметръ. Такъ какъ работа силы измѣняется произведеніемъ силы на произведенное ею перемѣщеніе, то мы увидимъ, что работа на единицу поверхности и натяженіе на единицу длины выражаются однимъ и тѣмъ же числомъ.

Такимъ образомъ мы находимъ выраженіе работы приращенія поверхности, уподобляя поверхность жидкости упругой перепонкѣ съ постояннымъ натяженіемъ: поверхностное натяженіе на единицу длины имѣетъ такую же самую величину, какъ работа или энергія растяженія на единицу поверхности. Дѣйствительно, гипотеза поверхностнаго натяженія вполне согласуется съ результатами множества опытовъ различныхъ родовъ. Всѣмъ, напримѣръ, извѣстно, что стальная игла, слегка намащенная треніемъ о пальцы и осторожно помѣщенная на поверхность воды, плаваетъ на ней, какъ если бы окружающее ее углубленіе представляло собой вдавленіе въ нѣкоторой поддерживающей ее упругой перепонкѣ.

Изъ опытовъ, относящихся къ поверхностному натяженію, я приведу еще два другихъ, рассмотрѣніе которыхъ будетъ здѣсь для

насъ полезно: опытъ подвѣшиванія жидкости въ другой, имѣющей такую же самую плотность и не смѣшивающейся съ ней, и образование мыльныхъ пузырей.

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

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

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

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

принимають шаровую форму, которая при этихъ условіяхъ является устойчивой.

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

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

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

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

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

Избытокъ давленія зависитъ отъ природы взятой вязкой жидкости и отъ размѣровъ пузыря (онъ обратно пропорціоналенъ радіусу); онъ имѣетъ вполне опредѣленную величину для пузыря данныхъ размѣровъ. Основываясь на этомъ обстоятельстве, Плато произвелъ слѣдующій опытъ. На концѣ стеклянной трубки выдувають мыльный пузырь и послѣдній покрываютъ колоколомъ для предохраненія отъ воздушныхъ теченій. Если мыльная жидкость хорошаго качества¹⁾, то мыльный пузырь сохраняется весьма продолжительное время и уменьшается очень медленно, при чемъ жидкость мало-по-малу скользитъ къ нижней части. Скоро показываются красивые цвѣта интерференціи — такъ называемые цвѣта тонкихъ пластинокъ²⁾; по цвѣту, наблюдаемому при разсматриваніи точки пузыря въ направленіи, нормальномъ къ нему, можно опредѣлить толщину стѣнки пузыря, если допустить, что показатель преломленія имѣетъ въ тонкой перепонкѣ постоянную величину, равную той, которою обладаетъ жидкость въ большой массѣ. Спустя часъ или два лѣтученіе начинается совершаться съ такой медленностью, что стѣнка

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

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

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

Плато надѣялся вычислить изъ этого опыта радіусъ молекулярнаго дѣйствія¹⁾; онъ разсуждалъ слѣдующимъ образомъ. „Давленіе, которое производитъ пузырь на заключенный въ немъ воздухъ, представляетъ собой сумму дѣйствій, обусловленныхъ въ отдѣльности двумя его поверхностями. Съ другой стороны, въ случаѣ сплошной жидкой массы капиллярное давленіе, производимое жидкостью на самое себя (т. е. давленіе, о которомъ я говорилъ выше) исходитъ отъ всѣхъ точекъ поверхностнаго слоя толщиной въ радіусъ молекулярнаго дѣйствія. Если толщина пленки, образующей пузырь, вездѣ больше или равна удвоенной величинѣ этого радіуса²⁾ то въ каждой изъ двухъ поверхностей пленки поверхностный слой будетъ оставаться безъ измѣненія, и давленіе, производимое на воздухъ внутри пузыря, будетъ имѣть опредѣленную величину. Если же пленка во всѣхъ своихъ точкахъ имѣетъ толщину, меньшую удвоенной величины того же самаго радіуса, то два поверхностные слоя уже не имѣютъ своей полной толщины; слѣдовательно, число молекулъ, содержащихся въ каждомъ изъ нихъ, уменьшено, и эти два слоя должны по необходимости оказывать менѣе сильныя дѣйствія, вслѣдствіе чего сумма послѣднихъ, т. е. давленіе на внутренней воздухъ, должна быть меньше предыдущей опредѣленной величины“.

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

21. — Два англійскихъ физика — Рейнольдъ (Reinold) и Рёкеръ (Rucker), которые долго изучали тонкія жидкія пленки²⁾, получили пленки

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(а также съ помощью фотометрическаго метода, давшаго менѣе хорошіе результаты). Изслѣдуя тонкія пленки, состоящія изъ водныхъ растворовъ маслянокислаго калия или натрія, онъ нашель, что въ одномъ черномъ пятнѣ часто образуется другое, тоже имѣющее равномерную толщину, но меньшую; толщина перваго пятна, повидимому, мало зависитъ отъ концентраціи растворовъ, измѣнявшейся отъ $\frac{1}{100}$ до $\frac{1}{40}$, но колеблется въ довольно широкихъ предѣлахъ въ зависимости отъ другихъ условій, напримѣръ, отъ температуры; наиболѣе малыя толщины составляютъ около 12μ ; толщина втораго чернаго пятна болѣе постоянна, и равна приблизительно половинѣ предыдущей величины. Если прибавить къ раствору маслянокислой соли немного глицерина или азотнокалиевой соли, то втораго чернаго пятна уже не получится, и толщина перваго въ случаѣ глицерина немного больше, а въ случаѣ азотнокислой соли немного меньше той величины, которая соотвѣтствуетъ чистому раствору.

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

Рейнольдъ и Рёкефъ соглашаются съ разсужденіемъ Плато, но примѣняютъ его къ гораздо болѣе толщинѣ, начиная съ которой возникаетъ рѣзкое уменьшеніе толщины въ пленкахъ; согласно ихъ результатамъ радіусъ молекулярнаго дѣйствія въ этомъ случаѣ заключался бы между 23μ и 48μ . Для толщинъ, соотвѣтствующ-

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

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

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

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

или даже 6 μ ; оказалось возможнымъ получить еще болѣе тонкія пленки, но образованныя по поверхности другихъ тѣлъ.

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

Покельсъ (Packels) ³⁾ наблюдалъ аналогичныя явленія, относя-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

емѣ уже достаточно велико, число молекулъ, возвращающихся за опредѣленное время въ жидкость, становится равнымъ числу тѣхъ, которыя за это же время оставляютъ жидкость, и устанавливается равновѣсіе, характеризующееся при каждой температурѣ опредѣленнымъ числомъ молекулъ въ единицѣ объема, т. е. извѣстнымъ давленіемъ пара. Если же предоставленный молекуламъ объемъ неограниченъ, напримѣръ, когда свободная поверхность соприкасается съ атмосфернымъ воздухомъ, то большинство молекулъ, покинувшихъ жидкость, удаляется отъ нея, чтобы болѣе не возвращаться, и вся жидкость съ большей или меньшей скоростью превращается въ парь.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ругуть течеть по стеклянной трубкѣ¹⁾. Такимъ образомъ единственное треніе, которое приходится разсматривать въ этихъ опытахъ, есть треніе жидкости о самое себя, т. е. треніе между жидкимъ футляромъ, который остается неподвижнымъ въ соприкосновеніи со стѣнками, и центральной нитью, имѣющей бѣльшую скорость. Вещество стѣнокъ трубки не вліяеть на расходъ жидкости, соотвѣтствующій опредѣленной разности давленія.

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

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

28. — Сопротивленіе жидкостей движенію твердаго тѣла. Паденіе шарообразныхъ частицъ въ жидкости²⁾. Случай облаковъ. — Сопротивленіе, которое жидкость оказываетъ движенію тѣла, зависитъ отъ двухъ факторовъ, вліяніе которыхъ трудно установить съ точностью: отъ массы частей жидкости, перемѣщающихся одновременно съ тѣломъ, и отъ вязкости жидкости; вязкость проя-

¹⁾ Эти два случая можно довольно явственно отличить одинъ отъ другого слѣдующимъ образомъ: каплю жидкости помѣщаютъ на поверхность; если жидкость смачиваетъ поверхность, капля расплывается; если же она не смачиваетъ, то капля не расплывается и принимаетъ выпуклую форму; чѣмъ меньше капля, тѣмъ сильнѣе дѣйствіе поверхностнаго натяженія сравнительно съ дѣйствіемъ тяжести, и тѣмъ больше форма капли приближается къ шаровой.

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

вляется въ трені слоевъ жидкости, перемѣщающихся другъ относительно друга.

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

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

Мы займемся теперь лишь паденіемъ шаровъ подъ дѣйствіемъ силы тяжести. Вообразимъ сначала шаръ достаточно крупныхъ размѣровъ, падающій въ воздухѣ со скоростью V въ данный моментъ; сопротивленіе воздуха пропорціонально $4\pi R^2 \cdot V^2$ 1), гдѣ R радиусъ шара. Сверхъ того, на шаръ въ направленіи книзу дѣйствуетъ сила его вѣса (пренебрегая выталкивательной силой воздуха), т. е. $\frac{4}{3} R^3 \cdot P$, гдѣ P — вѣсъ единицы объема шара. Скорость паденія возрастаетъ до тѣхъ поръ, пока сопротивленіе воздуха не уравниваетъ силы тяжести, т. е. пока оно не достигнетъ величины, выражаемой равенствомъ вида $A \cdot 4\pi R^2 V^2 = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot P$, откуда $V^2 = \frac{RP}{3A}$. Эта предѣльная скорость тѣмъ меньше, чѣмъ меньше шаръ, такъ какъ она пропорціональна квадратному корню изъ длины радиуса.

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

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

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

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

гдѣ g ускореніе силы тяжести.

Предѣльная скорость паденія въ данномъ случаѣ опредѣляется равенствомъ

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

откуда

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

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

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

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

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

Капельки воды, изъ которыхъ состоятъ облака, имѣютъ величину такого порядка. Діаметръ ихъ можно вычислить либо путемъ непосредственныхъ микроскопическихъ наблюдений, либо же путемъ изученія вѣнцовъ, которые появляются вокругъ луны или солнца, когда между этими свѣтилами и наблюдателемъ находится не слишкомъ густое облако. Найдено, что величина діаметровъ колеблется между нѣсколькими μ и нѣсколькими десятками μ . Этимъ объясняется медленность паденія облаковъ въ спокойномъ воздухѣ (1 сантиметръ въ секунду или 36 метровъ въ часъ); перемѣщенія, вызванныя самыми слабыми вѣтрами, имѣютъ гораздо болѣшую скорость.

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

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

$$V = 18.000(D - 1)R^2.$$

Предположимъ, что вещество имѣеть вдвое бѣльшую плотность, чѣмъ вода; тогда

$$V = 18.000 R^2.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

со всѣми жидкостями, даже съ столь вязкими, какъ глицеринъ или сахарный сиропъ.

Однако, въ водномъ растворѣ желатина, даже весьма малой концентрации, движеніе цилиндра останавливается раньше, чѣмъ онъ повернется на уголъ, равный углу крученія, т. е. когда онъ повернется на уголъ β , меньшій, чѣмъ α ; жидкость оказываетъ, слѣдовательно, статическое сопротивленіе парѣ крученія, съ которой продолжаетъ дѣйствовать нить, закрученная на уголъ $\alpha - \beta$, она обладаетъ извѣстной твердостью.

Если бы эти два цилиндра были связаны твердымъ тѣломъ, которое занимало бы мѣсто жидкаго и было бы неподвижно скрѣплено съ ними, то для порожденія и поддержанія между цилиндрами угловой разности $\alpha - \beta$ потребовалась бы чрезвычайно большая сила крученія. Изъ свойствъ стали можно вывести, что требовалось бы произвести крученіе приблизительно въ $2 \cdot 10^{12}$ болѣе сильное, чѣмъ въ случаѣ раствора желатина (5:1000), изученнаго Шведовымъ. Такимъ образомъ, этотъ растворъ имѣетъ твердость приблизительно въ $2 \cdot 10^{12}$ разъ меньшую, чѣмъ сталь.

Къ этому явленію въ тѣхъ же самыхъ жидкостяхъ присоединяется еще другое. Предположимъ, что при конечныхъ условіяхъ предыдущаго опыта мы раскручиваемъ нить на уголъ $\alpha - \beta$, т. е. приводимъ ее къ положенію, когда крученіе равно нулю; тогда деформированная жидкость стремится вернуться къ своему первоначальному состоянію, закручивая подвѣсную нить въ противоположномъ направленіи; но если деформация, произведенная въ первомъ опытѣ, была достаточно сильна или продолжалась достаточно долгое время, то жидкость уже не раскручивается полностью: она сохраняетъ извѣстную остаточную, или длительную, деформацию.

Такимъ образомъ, твердость и длительная деформация являются тѣми обычными признаками твердаго состоянія, которые мы встречаемъ также, хотя и въ очень слабой степени, и въ нѣкоторыхъ жидкостяхъ. Слѣдуетъ, однако, замѣтить, что эти жидкости не принадлежатъ къ числу обыкновенныхъ: растворы желатина въ водѣ представляютъ собою не однородные растворы, но коллоидальные (глава XI), состоящіе изъ чрезвычайно малыхъ зеренъ, подвѣшенныхъ въ жидкости. Это зернистое строеніе, вѣроятно, оказываетъ вліяніе въ предыдущемъ опытѣ; отчасти имъ же обусловливается, несомнѣнно, двойное преломленіе, появляющееся въ нѣкоторыхъ жид-

костяхъ подѣ дѣйствіемъ давленій или натяженій, о чемъ рѣчь будетъ ниже (101). Впрочемъ, кромѣ водныхъ растворовъ желатина, ни въ одной другой жидкости не удалось обнаружить непосредственно этихъ явленій твердости и длительной деформациі.

31.— Молекулярные вѣса. Ассоціаціи молекулъ.— Чрезвычайно важно знать составъ молекулъ каждаго вещества въ его различныхъ состояніяхъ. Данныя, которыя мы имѣемъ относительно этого вопроса, добыты путемъ истолкованія результатовъ, полученныхъ при нахожденіи молекулярныхъ вѣсовъ; предварительно вспомнимъ опредѣленіе послѣднихъ.

Законы химическихъ соединеній показываютъ, что вещества взаимодействуютъ другъ съ другомъ не въ произвольныхъ отношеніяхъ. Каждому простому или сложному веществу соотвѣтствуетъ нѣкоторое опредѣленное число; массы вступающихъ въ реакцію веществъ пропорціональны либо этимъ числамъ, либо же ихъ простымъ кратнымъ. Вѣсовое изученіе химическихъ реакцій даетъ возможность опредѣлить эти числа съ большой точностью. Имѣя списокъ такихъ чиселъ, мы можемъ, очевидно, видоизмѣнить его цѣликомъ, во-первыхъ, путемъ умноженія всѣхъ чиселъ на одинъ и тотъ же множитель; но можно также замѣнить каждое изъ чиселъ какимъ-либо изъ его простыхъ дѣлителей. Въ самомъ дѣлѣ, если входящія въ реакцію массы вещества представлены, напримѣръ, простыми кратными 20, то онѣ могутъ, очевидно, быть представлены также въ видѣ простыхъ кратныхъ 10 или 5.

Въ частности, когда взаимодействуютъ газы, объемы этихъ газовъ, участвующіе въ реакціи, всегда находятся въ простомъ отношеніи между собой. Взявъ массы равныхъ объемовъ различныхъ газовъ, мы будемъ имѣть рядъ чиселъ, удовлетворяющихъ вышеуказаннымъ условіямъ; эти числа называются молекулярными вѣсами. Одна изъ массъ можетъ быть выбрана произвольно; по нѣкоторымъ соображеніямъ удобно взять для водорода 2 грамма. При такомъ выборѣ молекулярный вѣсъ газа выражается числомъ, измѣряющимъ въ граммахъ массу газа, которая занимаетъ такой же объемъ, какъ 2 грамма водорода при одинаковыхъ условіяхъ температуры и давленія. Это опредѣленіе примѣнимо въ равной степени какъ къ простымъ, такъ и къ сложнымъ веществамъ. Атомнымъ же вѣсомъ всякаго простого вещества называется число, представляющее наименьшую массу этого вещества, какая встрѣчается въ молекулярныхъ вѣсахъ

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

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

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

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

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

Аналогичныя явленія мы встрѣчаемъ у нѣкоторыхъ другихъ простыхъ и сложныхъ газовъ: у сѣры, двуокиси азота, уксусной кислоты, муравьиной и т. д. Напримѣръ, плотность паровъ сѣры остается постоянной лишь при температурахъ выше 1000° ; ей соотвѣтствуетъ тогда молекулярный вѣсъ 64, въ два раза больший, чѣмъ атомный вѣсъ сѣры 32, и, слѣдовательно, двухатомная молекула S_2 . Когда температура падаетъ до точки кипѣнія, то молекулярный вѣсъ, выведенный изъ плотности пара, возрастаетъ приблизительно до 230, что соотвѣтствовало бы почти молекулярному вѣсу S_7 ; однако, съ достиженіемъ точки кипѣнія плотность не становится постоянной, и пары несомнѣнно состоятъ изъ молекулъ различной сложности до S_7 включительно. Точно такъ же молекулярная формула двуокиси азота выше 150° равна NO_2 , а вблизи точки кипѣнія 22° она равна $(NO_2)_2$; измѣненіе плотности сопровождается здѣсь измѣненіемъ цвѣта паровъ.

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

34. — Можно опредѣлить нѣсколькими способами молекулярные вѣса растворенныхъ веществъ. Это объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что вещества въ разбавленномъ растворѣ находятся въ состояніи, которое можно сравнить съ газообразнымъ; молекулы ихъ разсѣяны въ растворителѣ подобно молекуламъ газа въ представленномъ ему объемѣ. Нетрудно понять, что отсюда вытекаетъ аналогія въ нѣкоторыхъ свойствахъ (Вантгоффа). Такъ, давленіе газа на стѣнки сосуда, въ которомъ онъ заключенъ, пропорціонально числу молекулъ, содержащихся въ сосудѣ; съ другой стороны, мы въ состояніи построить сосуды, стѣнки которыхъ свободно пропускаютъ растворитель, напримѣръ, воду, но задерживаютъ, напротивъ, молекулы тѣла, раствореннаго въ водѣ. При такихъ условіяхъ эти молекулы производятъ на стѣнки сосуда такъ называемое осмотическое давленіе, которое вполне сравнимо съ давленіемъ газа и равно давленію, которое производило бы растворенное вещество, если бы молекулы его занимали тотъ же самый объемъ въ газообразномъ состояніи. Измѣривъ тогда, какъ для газа, плотность раствореннаго вещества, т. е. измѣривъ массу, которая, будучи растворена въ данномъ объемѣ, производитъ данное осмотическое давленіе, мы можемъ опредѣлить молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Замѣчу также, что объясненіе результатовъ, полученныхъ для

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

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

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

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

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

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

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

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

Если пожелаемъ выразить эти факты, совершенно не прибѣгая къ гипотезамъ, то мы скажемъ, какъ во всѣхъ приведенныхъ раньше исключительныхъ случаяхъ, что молекулярный вѣсъ этихъ жидкостей имѣетъ величину выше нормальной. Если мы пожелаемъ истолковать эти факты по молекулярной теоріи, то мы скажемъ, что молекулы этихъ жидкостей — кратныя или сложныя, и число x указываетъ среднюю степень сложности. Мы найдемъ такимъ образомъ, что довольно большое число жидкостей состоитъ изъ сложныхъ молекулъ: вода, спирты, жирныя кислоты, фенолы, ацетонъ, нитрилы, сѣра и другія; мы замѣтимъ, что многія изъ этихъ жидкостей суть вещества, молекулы которыхъ въ растворенномъ состояніи, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ — въ газообразномъ, оказались сложными. Въ общемъ, средняя сложность, т. е. значеніе x , данное формулой, убываетъ для этихъ жидкостей съ возрастаніемъ температуры, какъ въ случаѣ газовъ со сложными молекулами; для воды, на примѣръ, средняя степень сложности или кратности при обыкновенной температурѣ равна 3,8, а выше 100° — 2,3; ассоціація молекулъ жидкой воды идетъ, слѣдовательно, по крайней мѣрѣ, до $(\text{H}_2\text{O})_4$; въ случаѣ же жидкой сѣры ассоціація доходитъ до S_{12} .

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

1) Въ дѣйствительности вычисленіе отличается большей сложностью.

стояніи сложныя молекулы, напрымѣръ, азотъ, кислородъ, хлористо-водородная кислота, фосфористый водородъ.

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

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

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

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

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

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

кулярный вѣсъ, согласный съ простѣйшей формулой $C_6H_4Br_2$. Для твердыхъ растворовъ β -нафтола въ нафталинѣ полученный молекулярный вѣсъ занимаетъ промежуточное положеніе между тѣмъ вѣсомъ, который соотвѣтствовалъ бы простой формулѣ $C_{10}H_8O$, и тѣмъ, который соотвѣтствовалъ бы удвоенной формулѣ $(C_{10}H_8O)_2$; другими словами, β -нафтоль въ твердомъ растворѣ въ нафталинѣ имѣлъ, повидимому, частью двойныя молекулы и частью простыя.

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

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

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

¹⁾ См. цитированную статью.

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

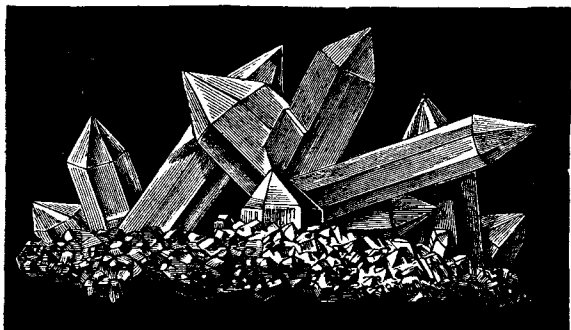
ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

КРИСТАЛЛЫ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНІЕ.

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

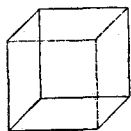
Въ природѣ встрѣчается множество минераловъ въ болѣе или менѣе крупныхъ (рѣдко очень большихъ) массахъ, ограниченныхъ плоскими гранями, т. е. имѣющихъ геометрическую форму, главные черты которой повторяются во всѣхъ экземплярахъ одной и той же природы: эти твердыя геометрическія тѣла называются кристаллами.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

подъ прямымъ угломъ и ничѣмъ не отличаются другъ отъ друга. Характерной операціей кристаллографическихъ изысканій является измѣреніе угловъ граней.



Фиг. 2.

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



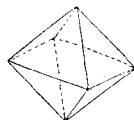
Фиг. 3.

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

Здѣсь я разсмотрю лишь въ видѣ примѣра образованіе кристалловъ изъ растворовъ, отличающееся большой легкостью.

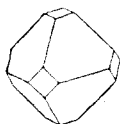
43. — Образованіе кристалловъ въ растворѣ. — Можно поступать слѣдующимъ образомъ. Изъ вещества, которое желаемъ получить въ кристаллахъ, готовятъ насыщенный растворъ въ водѣ или въ какой-нибудь другой жидкости и даютъ раствору медленно испаряться. Растворенное тѣло осѣдаетъ, образуя кристаллы. При обыкновенныхъ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

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



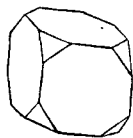
Фиг. 4.

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



Фиг. 5.

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



Фиг. 6.

небольшими гранями (октаэдрическими гранями (фиг. 6); если прибавить къ раствору мочевины, то кристаллы будут правильными октаэдрами. Я заимствую другой примѣръ изъ новой работы Гобера (Gaubert) ¹⁾, который много работалъ надъ этими вопросами: изъ чистаго раствора азотносвинцовая соль выкристаллизовывается въ правильныхъ октаэдрахъ; если растворъ содержитъ метиленовую синь, то образующіеся кристаллы суть кубы и содержатъ нѣкоторое количество этого красящаго вещества; достаточно присутствія въ растворѣ $\frac{1}{7000}$ части метиленовой сини, чтобы измѣнить правильную октаэдрическую форму кристалловъ. Очень часто кристаллы поглощаютъ такимъ образомъ небольшія количества постороннихъ веществъ, которыя обусловливаютъ собою, напримѣръ, цвѣтъ кристалла.

Быстро образовавшіеся кристаллы иногда бываютъ болѣе бѣдны гранями, чѣмъ кристаллы того же вещества, образовавшіеся медленно, т. е. послѣдніе могутъ быть богаче гранями, совокупность которыхъ совмѣстима съ общей симметріей кристалла.

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

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

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

имѣются три рода граней. Обозначимъ через $S_1S_2S_3$ ихъ полныя поверхности и черезъ $E_1E_2E_3$ поверхностную энергію, приходящуюся на единицу поверхности соприкосновенія между растворомъ и каждымъ изъ этихъ трехъ родовъ граней. Полная поверхностная энергія, т. е. выраженіе $S_1E_1 + S_2E_2 + S_3E_3$, должна имѣть величину минимумъ. Если бы кристаллъ имѣлъ бѣльшее число различныхъ родовъ граней, то пришлось бы разсматривать аналогичное выраженіе съ бѣльшимъ числомъ членовъ.

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

Поверхностное натяженіе можетъ имѣть неодинаковую величину по различнымъ направленіямъ въ кристаллической грани. Эти различія въ величинѣ, вообще, бываютъ малы. Въ тѣхъ случаяхъ, когда различія достаточно сильны, они вліяютъ на образованіе кристалла. Такимъ образомъ, грань получаетъ удлиненную форму въ томъ направленіи, въ которомъ поверхностное натяженіе сравнительно слабо. Повышеніе температуры, уменьшая всѣ поверхностныя натяженія, очень часто увеличиваетъ различія въ ихъ величинѣ, и такимъ путемъ иногда влечетъ за собой различія въ развитіи, напримѣръ, кристаллизацию въ длинныхъ иглахъ ¹⁾.

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

45.— Когда говорятъ о скорости роста граней, необходимо различать между ростомъ грани въ ширь и ростомъ въ толщину перпендикулярно къ этой грани. Эти два роста нѣкоторымъ образомъ противоположны другъ другу: если кристаллическое вещество на одной грани отлагается медленно, чѣмъ на сосѣднихъ граняхъ, то относительная величина этой грани возрастаетъ; напротивъ, грань, на которой вещество отлагается быстро, стремится исчезнуть, потому что благодаря этому отложенію возрастаетъ величина прилежащихъ граней; послѣднія стремятся такимъ образомъ соединиться, вслѣдствіе чего грань съ быстрымъ ростомъ въ толщину замѣняется ребромъ или вершиной. Такимъ образомъ, грани съ сравнительно медленнымъ ростомъ въ толщину растутъ въ стороны и образуютъ господствующія грани кристалла. Онѣ являются тѣми именно гранями, для которыхъ поверхностная энергія имѣетъ наименьшую величину; мы можемъ, слѣдовательно, сравнивать энергію поверхности, соответствующую различнымъ гранямъ, путемъ измѣренія скорости роста перпендикулярно къ этимъ гранямъ.

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

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

аммоніевожелѣзныхъ квасцахъ, принадлежащихъ къ кубической системѣ (47), скорости роста перпендикулярно къ гранямъ октаэдра или гранямъ куба находятся приблизительно въ отношеніи 1 къ 4, а для другого рода граней (перпендикулярныхъ къ діагоналямъ граней куба) скорость роста еще въ два раза больше, чѣмъ для граней куба. Въ двойной желѣзноаммоніевой сѣрнокислой соли (орторомбической) скорости роста перпендикулярно къ шести родамъ граней мѣняются пропорціонально числамъ отъ 1 до 2,77 ¹⁾).

Скорости растворенія различныхъ граней, наблюдаемая при погруженіи кристалла въ чистый или ненасыщенный растворитель, не находятся ни въ какомъ отношеніи со скоростями роста; эти явленія, повидимому, несравнимы другъ съ другомъ: во время роста кристалла грани сохраняютъ ровную и гладкую поверхность, тогда какъ при раствореніи грани теряютъ свою гладкость и усѣиваются маленькими впадинами ²⁾).

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

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

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

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

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

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

§ 47. — Кристаллическія системы. — Кристаллографы воспользовались внѣшней формой кристалловъ для опредѣленія характера ихъ симметріи и для классификаціи ихъ въ нѣсколько системъ. Я не буду приводить здѣсь всего того, что изложено въ курсахъ кристаллографіи ¹⁾. Я напому лишь въ весьма краткихъ чертахъ опредѣленіе

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

главныхъ элементовъ симметріи и отношеніе ихъ къ различнымъ кристаллическимъ системамъ.

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

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

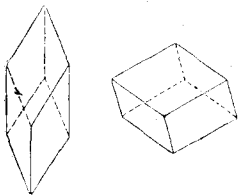
Триклиническая или анортическая система: нѣтъ ни одной плоскости и ни одной оси симметріи; наклонный параллелопипедъ.



Фиг. 7.

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

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



Фиг. 8.

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

Ромбоэдрическая система: тройная ось симметріи; ромбоэдръ ²⁾ (фиг. 8).

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

Кубическая система: три четверныя взаимноперпендикулярныя оси симметріи; кубъ.

Во всякой системѣ всѣ формы могутъ быть выведены изъ ука-

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

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

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

48. — Свойства кристалловъ, зависящія отъ направленія. —

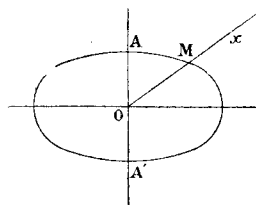
Классификація кристалловъ производится на основаніи ихъ внѣшней формы. Но и самое вещество, изъ котораго они образовались, имѣетъ особенныя свойства. Если вырѣзать изъ кристалла шаръ возможно болѣе правильной формы, то а ргіогі онъ ничѣмъ не будетъ отличаться отъ шара, вырѣзаннаго изъ другого некристаллическаго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

Свойствами вещества, зависящими отъ направленія, или векторіальными свойствами, называются такія, которыя имѣютъ опредѣленное значеніе для даннаго направленія. Плотность не есть векторіальное свойство: она опредѣляется путемъ взвѣшиванія нѣкотораго объема вещества. Линейное расширеніе отъ нагрѣванія, наоборотъ, — векторіальное свойство: оно измѣряется, напримѣръ, путемъ наблюденія удлиненія стержня, который подвергается нагрѣванію; въ этомъ случаѣ расширеніе опредѣляется для направленія этого стержня. Можно также измѣрить его, наблюдая удлиненіе нѣкотораго прямолинейнаго направленія тѣла; въ такомъ случаѣ расширеніе будетъ опредѣлено для даннаго направленія.

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

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

Эти измѣненія удобно представить слѣдующимъ способомъ. Изъ одной и той же точки проводимъ по всѣмъ направленіямъ прямолинейные отрѣзки, при чемъ длина каждаго пропорціональна величинѣ коэффициента расширенія въ параллельномъ направленіи кристалла; концы этихъ векторовъ опредѣляютъ собой нѣкоторую поверхность. Въ случаѣ кварца, напримѣръ, получится поверхность вращенія вокругъ направленія AA' , параллельнаго оси (фиг. 9); коэффициентъ расширенія въ направленіи Ox представленъ векторомъ OM . Въ случаѣ стекла получится просто шаровая поверхность. Замѣтимъ, что форма такой поверхности для кварца находится въ соотношеніи съ родомъ симметріи геометрической формы кристалла. Подобно послѣдней, она имѣетъ ось, но она болѣе симметрична. Ось ея, которая представляетъ собою ось вращенія, можно назвать осью симметріи порядка безконечности: вращеніе поверхности вокругъ этой оси на любой уголъ приводитъ поверхность къ точному совпаденію съ ея первоначальнымъ положеніемъ.



Фиг. 9.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

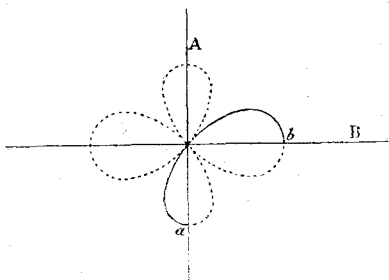
Для многихъ кристалловъ внѣшняя форма является или являлась въ теченіе долгаго времени наиболѣе диссиметричнымъ свойствомъ; она играла поэтому рѣшающую роль при установленіи симметріи, приписываемой кристаллу. Однако, при обзорѣ главныхъ векторіальныхъ свойствъ мы увидимъ, что новѣйшія изысканія отводятъ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

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

ной и ромбоэдрической системъ, имѣющіе соотвѣтственно ось четверной, шестерной или тройной симметріи; 3) кристаллы трехъ остальныхъ системъ (орторомбической, триклинической и анортической (моноклинической), не имѣющіе ни одной оси симметріи.

Во всѣхъ кристаллахъ кубической системы расширение одинаково по всѣмъ направленіямъ (конечно, въ предѣлахъ точности измѣреній; эта оговорка относится и ко всему послѣдующему).

Въ кристаллахъ съ главной осью поверхность, изображающая измѣненія коэффициента расширения (см. выше), есть поверхность вращения вокругъ этой оси, но она



Фиг. 10.

не всегда имѣетъ форму, которую мы указали выше для кварца. Часто бываетъ, что расширение имѣетъ не одинъ и тотъ же смыслъ для направленія оси и для перпендикулярнаго къ ней направленія, и для промежуточнаго направленія сводится къ нулю. Въ этомъ случаѣ сѣченіе этой поверхности плоско

стью, проходящей черезъ ось, представляетъ собой фигуру, аналогичную той, которая изображена на рис. 10. Последняя очень мало отличается отъ той, которая соотвѣтствуетъ изумруду (силикатъ алюминія и бериллія, гексагональной системы), сокращающемуся при нагрѣваніи по главной оси и расширяющемуся по перпендикулярнымъ къ ней направленіямъ. Для направленій, заключающихся между направленіемъ OA оси и перпендикулярнымъ къ ней направленіемъ OB коэффициентъ расширения мѣняется, какъ показываетъ радіусъ-векторъ, отъ отрицательнаго значенія, представленнаго отрѣзкомъ Oa ($-0,00000106$) до положительнаго значенія, представленнаго отрѣзкомъ Ob ($+0,00000137$). Кальцитъ, или исландскій шпатъ, (углекислый кальцій, ромбоэдрической системы) обнаруживаетъ противоположное измѣненіе: его коэффициентъ расширения имѣетъ положительную величину по оси ($+0,0000262$) и отрицательную въ перпендикулярномъ къ оси направленіи ($-0,0000054$).

Въ кристаллахъ третьей группы поверхность, представляющая измѣненія коэффициента расширения, уже не есть поверхность вращения; она имѣетъ болѣе или менѣе сложную форму, смотря по тому, имѣютъ ли всѣ коэффициенты расширения положительную вели-

чину (напримѣръ, гидратъ сѣрноокислаго кальція — гипсъ, моноклинической системы) или же частью положительную, частью отрицательную (напримѣръ, силикатъ калия и алюминія — полевои шпатъ, моноклинической системы).

52. — Общая теорія эллипсоида. — Здѣсь уместно будетъ сдѣлать замѣчаніе общаго характера о томъ, какимъ образомъ теоретически представить измѣненіе векторіальныхъ свойствъ кристалла. При установленіи относящихся къ этому вопросу теорій исходили изъ предположенія, что вещество непрерывно, такъ какъ трудно было вывести теорію изъ гипотезъ о строеніи кристалловъ. Кромѣ того, для большей простоты вычисленій были приняты нѣкоторыя упрощающія гипотезы. Возьмемъ, напримѣръ, случай термическаго расширенія. Разсмотримъ точки, расположенныя при данной температурѣ на одной и той же сферѣ. Послѣ нѣ котораго измѣненія температуры одна изъ этихъ точекъ M переносится въ точку M' . Аналитически координаты точки M' суть функции координатъ точки M ; если мы допустимъ, что эти функции линейныя, то изъ того обстоятельства, что точки M лежатъ на сферѣ, вытекаетъ, что точки M' находятся на эллипсоидѣ. При изученіи векторіальнаго свойства кристалла приходится разсматривать два ряда векторовъ, изъ которыхъ одинъ зависитъ отъ другого, какъ векторъ OM' отъ OM въ предыдущемъ случаѣ (обозначая черезъ O центръ шара), и съ помощью той же самой гипотезы мы будемъ получать каждый разъ эллипсоидъ, изъ котораго можно затѣмъ вывести все, что касается измѣненія изучаемаго свойства.

Ясно, что подобная гипотеза можетъ быть оправдана лишь согласіемъ вытекающихъ изъ нея слѣдствій съ опытомъ. Термическое расширеніе и есть именно одно изъ свойствъ, для которыхъ это согласіе вполне удовлетворительно. Въ подобномъ случаѣ достаточно знать указываемый теоріей эллипсоидъ, чтобы вывести изъ него путемъ вычисленія величину, соответствующую изучаемому свойству въ любомъ направленіи. Эллипсоидъ вполне опредѣленъ, когда извѣстны три оси его, или, въ случаѣ эллипсоида вращенія, когда извѣстны его ось и діаметръ экватора. Такимъ образомъ, въ этихъ случаяхъ достаточно двухъ или трехъ измѣреній, чтобы знать полностью измѣненія изучаемаго векторіальнаго свойства.

Въ случаѣ кристалла кубической системы эллипсоиды, получаю-

щіея по этой теоріи, переходятъ въ сферы, а въ случаѣ кристалла съ главной осью — въ эллипсоидъ вращенія вокругъ оси. Для кристалловъ остальныхъ системъ получаются эллипсоиды съ тремя неравными осями.

Такимъ образомъ, при нагрѣваніи шара, выточенного изъ кристалла, онъ превращается въ концентрической шаръ, если кристаллъ кубической системы; въ эллипсоидъ вращенія, — если кристаллъ обладаетъ главной осью, и въ эллипсоидъ съ неравными осями — во всѣхъ другихъ случаяхъ. Легко показать, что коэффициентъ расширения въ какомъ-нибудь данномъ направленіи выражается единицей, дѣленной на квадратъ радіуса-вектора поверхности второго порядка, которая представляетъ собой эллипсоидъ, если расширение имѣетъ положительное значеніе для всѣхъ направленій, и гиперболоидъ, если расширение имѣетъ въ однихъ направленіяхъ положительное значеніе, а въ другихъ — отрицательное. Зная главные коэффициенты расширения, т. е. коэффициенты, соотвѣтствующіе направленіямъ осей этой поверхности второго порядка, можно вычислить коэффициентъ расширения въ какомъ угодно направленіи. Для кристалла кубической системы достаточно, слѣдовательно, произвести одно измѣреніе, какъ и для изотропнаго вещества. Для кристалла съ главной осью необходимы два измѣренія; выше я привелъ уже два главныхъ коэффициента расширения кварца и шпата. Для всякаго другого кристалла необходимы три измѣренія; напримѣръ, главные

коэффициенты расширения гипса слѣдующіе: $\left\{ \begin{array}{l} + 0,00004163 \\ + 0,00000157 \\ + 0,00002933 \end{array} \right\}$, а для

полевого шпата соотвѣтствующія числа: $\left\{ \begin{array}{l} - 0,00000203 \\ + 0,00001905 \\ - 0,00000151 \end{array} \right\}$.

53. — Теплопроводность. — Опыты надъ теплопроводностью, хотя и менѣ точные, чѣмъ опыты относительно термического расширения, тоже дали результаты, удовлетворительно согласующіеся съ результатами, къ которымъ приводитъ теорія эллипсоида. Она и здѣсь также служила полезнымъ руководствомъ и позволяетъ дать полную картину явленій на основаніи результатовъ небольшого числа измѣреній. Если нагрѣвать кристаллъ въ одной точкѣ (предполагая размѣры кристалла настолько большими, чтобы форма по-

верхности его не затемняла явленія), то изотермическія поверхности представляют собой эллипсоиды, при чемъ въ кристаллахъ съ главной осью онѣ суть эллипсоиды вращения, а въ кристаллахъ кубической системы эллипсоидъ переходитъ въ шаръ. Въ частности, если нагрѣвать точку пластинки достаточно большихъ размѣровъ, вырѣзанной изъ кристалла (большей частью опыты производились именно такимъ способомъ), то изотермическія линіи суть эллипсы, которые въ нѣкоторыхъ случаяхъ переходятъ въ окружности, на примѣръ, во всякой пластинкѣ, вырѣзанной изъ кристалла кубической системы, или въ пластинкахъ, вырѣзанныхъ изъ кристалловъ съ главной осью перпендикулярно къ послѣдней.

Приведемъ для нѣкоторыхъ кристалловъ съ главной осью числа, выражающія отношеніе между теплопроводностями по главной оси и перпендикулярно къ ней: сурьма (ромбоэдрической системы) 0,63; желѣзный блескъ (окись желѣза Fe_2O_3 , ромбоэдрической системы) 0,91; изумрудъ 1,1; кварцъ 1,31. Приведемъ еще для нѣсколькихъ кристалловъ безъ главной оси отношенія трехъ главныхъ теплопроводностей: гипсъ 1 — 0,8 — 0,65; слюда (гидратъ алюминіевого силиката калия и натрія, моноклинической системы) 1 — 2,42 — 2,5.

54. — Электропроводность. — Относительно хорошо проводящихъ кристалловъ, т. е. металлическихъ кристалловъ или аналогичныхъ имъ, имѣется мало свѣдѣній, потому что для измѣреній необходимо располагать довольно крупными кристаллами, а такіе встрѣчаются рѣдко. Удалось сдѣлать нѣсколько измѣреній съ висмутомъ; кристаллы его ромбоэдрической системы; агломераты ихъ, окрашенные въ радужные цвѣта благодаря тонкому слою окисла, можно часто видѣть у продавцевъ химическихъ продуктовъ; эти кристаллическія образованія получены путемъ медленнаго отвердѣванія. Ромбоэдры висмута мало отличаются отъ куба: уголь между гранями составляетъ $87^\circ 40'$ вмѣсто 90° ; отношеніе электропроводностей въ направленіи, перпендикулярномъ къ оси и параллельномъ ей, равно около 1,7.

Желѣзный блескъ имѣетъ въ направленіи оси электропроводность $1,24 \cdot 10^{-5}$ (въ единицахъ С. G. S.) и $2,41 \cdot 10^{-5}$ въ перпендикулярномъ направленіи (ртуть $1,063 \cdot 10^{-5}$).

Относительно плохо проводящихъ кристалловъ свѣдѣнія наши столь же скудны, потому что проводимость ихъ, какъ и вообще

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

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

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

Когда же были произведены ¹⁾ точные опыты, то они оказались въ полномъ противорѣчїи съ результатами этой теорїи; допущенныя гипотезы, которыя для нѣкоторыхъ свойствъ достаточно близки къ дѣйствительности, оказываются неправильными по отношенію къ свойствамъ упругости, и такимъ образомъ приходится отказаться отъ этой теорїи. Фойхтъ (Voigt) пытался установить другую теорїю, но послѣдняя слишкомъ сложна, чтобы я могъ здѣсь дать представленіе о ней.

Впрочемъ, съ точки зрѣнія симметріи результаты опытовъ относительно свойствъ упругости кристалловъ вполне согласуются съ данными относительно другихъ векторіальныхъ свойствъ, и лишь диссиметрія свойствъ упругости болѣе выражена, чѣмъ для большинства свойствъ. Эта диссиметрія въ общемъ того же порядка сложности, какъ и та, которая опредѣляется наружной формой кристалловъ; въ нѣкоторыхъ случаяхъ свойства упругости обнаружили даже такіе признаки диссиметріи, которые не встрѣчаются въ формѣ кристалловъ.

56. — На нѣсколькихъ слѣдующихъ примѣрахъ я укажу лишь значенія коэффиціента упругости, соотвѣтствующія удлиненію стержня при растягиванїи; этотъ коэффиціентъ, который называется также модулемъ Юнга, ясно характеризуетъ векторіальное свойство; по своей численной величинѣ онъ равенъ растягивающей силѣ, которую необходимо приложить къ каждой единицѣ поверхности, чтобы получить удлиненіе стержня, равное его первоначальной длинѣ ²⁾.

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

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

²⁾ Въ дѣйствительности подобное удлиненіе неосуществимо, и коэффиціентъ опредѣляется формулой $\frac{l}{E} = \frac{\Delta l}{P}$, гдѣ E есть модуль Юнга, Δl небольшо-

шее обратимое удлиненіе, испытываемое стержнемъ, имѣющимъ длину l и поперечное сѣченіе S , подъ дѣйствіемъ растягивающей силы P .

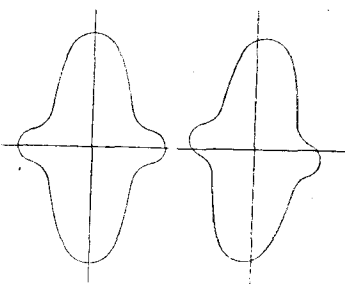
лограммовъ на квадратный миллиметръ, по тройной оси (т. е. по діагонали куба) 3030, а по двойной оси (прямой, соединяющей середины двухъ противоположныхъ реберъ) 3490. Такимъ образомъ, для этого кубическаго кристалла направленія явственно различаются по свойствамъ упругости, измѣненіе которыхъ, впрочемъ,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

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

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

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

Измѣренія свойствъ упругости приводятъ къ такому же самому результату¹⁾. Фигура 11 представляетъ измѣненіе коэффиціента упругости въ различныхъ направленіяхъ по грани ромбоэдра. Кривая справа, соответствующая кальциту, вполне симметрична относительно діагоналей; кривая слѣва, соответствующая доломиту, лишена этой симметричности.



Фиг. 11.

57. — Аналогичные результаты получили Осмондъ (Osmond) и Фремонъ (Frémont), изслѣдуя предѣлъ упругости (т. е. предѣлъ обратимыхъ деформаций) при сдавливаніи стержней, вырѣзанныхъ изъ желѣзныхъ кристалловъ кубической системы²⁾. Эти кристаллы представляютъ собою наиболѣе крупные изъ полученныхъ когда-либо кристалловъ желѣза; они образовались въ стальномъ рельсѣ, служившемъ 15 лѣтъ въ качествѣ арматуры печи; нѣкоторые изъ нихъ имѣли объемъ въ нѣсколько кубическихъ сантиметровъ. Оказалось, что предѣлъ упругости такъ же, какъ и твердость, измѣняется въ зависимости отъ направленія.

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

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

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

²⁾ Osmond и Frémont, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 7 авг. 1905.

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

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

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

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

Въ дѣйствительности діамагнетизмъ по своей природѣ совер-

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

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

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

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

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

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

тѣмъ, что Вейсъ вывелъ изъ нихъ цѣлую теорію желѣзомагнетизма. Ученики Вейса продолжали эти изслѣдованія; послѣднія относятся главнымъ образомъ къ двумъ единственнымъ желѣзомагнитнымъ кристалламъ, встрѣчающимся въ достаточно крупныхъ экземплярахъ: къ магнитному пириту и къ магнетиту ¹⁾.

61. — Магнитный пиритъ есть соединеніе желѣза съ сѣрой приблизительно состава FeS, но съ небольшимъ избыткомъ сѣры; по наружному виду кристаллы гексагональные. Первые опыты показали слѣдующее: въ направленіи гексагональной оси намагничиваніе равно нулю; въ перпендикулярной къ ней-плоскости, или въ магнитной плоскости, намагничиваніе измѣняется въ зависимости отъ направленія, но это измѣненіе не согласуется съ гексагональной симметрией. Анализъ этого измѣненія обнаружилъ, что кристаллъ магнитнаго пирита въ дѣйствительности образовался путемъ группировки трехъ кристаллическихъ элементовъ съ орторомбической симметрией, которые имѣютъ ось нулевого намагничиванія, и въ перпендикулярной плоскости, или магнитной плоскости, имѣютъ направленіе максимальнаго намагничиванія и перпендикулярное къ предыдущему направленіе минимальнаго намагничиванія; эти элементы связаны между собой такимъ образомъ, что ихъ магнитныя плоскости параллельны и смѣщены по отношенію другъ къ другу на 60° . Гипотеза подобной группировки была сдѣлана уже минералогомъ Штрэнгомъ (Streng) для объясненія нѣкоторыхъ кристаллографическихъ особенностей, но онъ самъ оставилъ эту гипотезу, такъ какъ вся совокупность свойствъ, включая спайность и фигуры травленія, указываетъ на гексагональную симметрію. Въ данномъ случаѣ строеніе кристалла ²⁾ было констатировано на осно-

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

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

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

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

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

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

Здѣсь намагничиваніе въ направленіи максимальнаго намагничиванія также возрастаетъ вмѣстѣ съ усиленіемъ поля, но достигаетъ насыщенія при довольно слабомъ напряженіи этого поля, и затѣмъ остается строго постояннымъ. Въ направленіи наименьшаго намагничиванія возрастаніе намагничиванія медленнѣе, и насыщеніе достигается лишь при довольно большомъ напряженіи магнитнаго поля. Степень этого насыщенія такова же, какъ и въ перпендикулярномъ направленіи, такъ что въ сильныхъ магнитныхъ поляхъ распредѣленіе намагничиванія становится почти равномернымъ въ магнитномъ полѣ. На основаніи различныхъ соображеній слѣдуетъ думать, что если бы можно было получить гораздо болѣе сильныя магнитныя поля, чѣмъ тѣ, которыми мы располагаемъ теперь, то по направленію, перпендикулярному къ магнитной плоскости, также получилось бы намагничиваніе, стремящееся къ тому же насыщенію, такъ что распредѣленіе намагничиванія оказалось бы тогда совершенно равномернымъ. Однако, въ тѣхъ магнитныхъ поляхъ, которыя мы въ настоящее время въ состояніи получать, намагничиваніе въ этомъ направленіи почти незамѣтно.

62. — Кристаллическій магнетитъ, или магнитная окись желѣза Fe_3O_4 , по наружному виду принадлежитъ къ кубической системѣ; теорія, основанная на простыхъ гипотезахъ, привела бы, слѣдовательно, къ заключенію, что магнетиту слѣдуетъ приписать магнитныя свойства изотропныхъ веществъ. Въ дѣйствительности же дѣло обстоитъ иначе, и притомъ явленіе отличается большой сложностью, такъ какъ измѣненіе магнитныхъ свойствъ неодинаково для различныхъ образцовъ. Мы сейчасъ видѣли то же самое на случаѣ аномальныхъ пирротиновъ, но въ пирротинѣ нѣсколько образчиковъ обнаружили одни и тѣ же сравнительно простыя свойства и дали возможность охарактеризовать нормальный типъ. Здѣсь же это не имѣетъ больше мѣста.

Разсмотримъ сперва сравнительно простой случай, но не очень часто встрѣчающійся. При малыхъ напряженіяхъ магнитнаго поля распредѣленіе намагничиванія равномерно; вещество въ этомъ отношеніи обнаруживаетъ такія свойства, какъ если бы оно было изотропно. То же самое происходитъ и при очень высокихъ напряженіяхъ магнитнаго поля. При среднихъ же напряженіяхъ распредѣленіе намагничиванія неравномерно: поверхность измѣненій намагни-

чиванія съ измѣненіемъ направленія имѣеть сложную форму, совмѣстимую, по крайней мѣрѣ, приблизительно, съ кубической симметрией, т. е. съ симметрией, указываемой другими свойствами магнетита. Напримѣръ, при опредѣленныхъ напряженіяхъ поля эта поверхность похожа на кубъ съ впавшими гранями и округленными ребрами.

Но бѣльшая часть образчиковъ обнаруживаютъ другія явленія. Правда, въ случаѣ сильныхъ полей мы снова видимъ равномерное распредѣленіе, но въ среднихъ или даже слабыхъ поляхъ распредѣленіе не только не бываетъ равномернымъ, но представляетъ даже болѣе слабую симметрію, чѣмъ кубическая система; отличіе отъ кубической симметріи переменное: иногда оно сильно, иногда мало, а иногда совсѣмъ исчезаетъ, какъ въ тѣхъ образцахъ, о которыхъ мы говорили вначалѣ.

Естественно попытаться объяснить эти факты группировкой кристаллическихъ элементовъ; пока еще недостаетъ данныхъ, чтобы произвести этотъ анализъ точнымъ и опредѣленнымъ образомъ, какъ въ случаѣ пирротина, но можно удовлетворительно объяснить всѣ эти факты, если прибѣгнуть къ элементамъ, аналогичнымъ тѣмъ, изъ которыхъ состоитъ пирротинъ. „Магнетитъ, какъ говоритъ Китнеръ (цитир. работа, стр. §82), по этому взгляду былъ бы составленъ изъ равныхъ количествъ трехъ элементовъ, магнитныя плоскости которыхъ взаимно перпендикулярны. Молекулы расположены такимъ образомъ, что образуютъ три системы равно отстоящихъ взаимно перпендикулярныхъ плоскостей, раздѣляющихъ пространство на кубическія клѣтки. Этотъ идеальный магнетитъ былъ бы разсѣченъ четырьмя системами плоскостей, параллельныхъ гранямъ октаэдра, на множество маленькихъ октаэдровъ, каждый изъ которыхъ содержитъ, вѣроятно, множество молекулярныхъ кубовъ. Если четыре системы плоскостей равны, то кристаллъ обладаетъ кубической симметрией; онъ, напротивъ, уклоняется отъ нея, если нѣкоторыя системы болѣе велики, чѣмъ другія“.

63. — Я прибавлю лишь нѣсколько словъ относительно гематита или желѣзнаго блеска Fe_2O_3 . Онъ обладаетъ гораздо болѣе слабой магнитностью, чѣмъ пирротинъ и магнетитъ, и потому его сложныя свойства еще труднѣе поддаются изученію. Удалось, однако, обнаружить существованіе магнитной плоскости и показать, что кристаллы его составлены изъ трехъ кристаллическихъ элементовъ, соединен-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁾ Когда дано направленіе, эллипсоидъ пересѣкаютъ плоскостью, перпендикулярной къ этому направленію; въ сѣченіи получается эллипсъ, оси котораго представляютъ двѣ скорости въ разсматриваемомъ направленіи.

и что теоретическое распределение согласуется съ экспериментально найденнымъ до четвертаго десятичнаго знака.

Мы не можемъ дать здѣсь представленіе о разнообразіи явленій, которыя основаны на двупреломленіи. Микроскопическое наблюденіе ихъ дало возможность изучить очень малые кристаллы. Въ дальнѣйшемъ изложеніи я буду имѣть случай указать на нѣкоторыя примѣненія оптическихъ наблюденій, напримѣръ, при изученіи кристаллическихъ преобразованій.

Нѣкоторые кристаллы обнаруживаютъ оптическія аномаліи, т. е. оптическія свойства ихъ отличаются отъ тѣхъ, которыя должны были бы, повидимому, соответствовать симметріи, проявляемой ихъ другими свойствами, въ особенности ихъ внѣшней формой. Такъ, кристаллы, принадлежащіе по наружному виду къ кубической системѣ, отличаются двойнымъ преломленіемъ (борацитъ, естественное соединеніе хлоробората магнія). Эти аномаліи обусловлены тѣмъ, что эти кристаллы въ дѣйствительности построены изъ комплексовъ кристаллическихъ индивидуумовъ съ меньшей симметріей, чѣмъ видимая симметрія комплекса. Я уже указала, что группировки такого рода встрѣчаются довольно часто (61, примѣчаніе).

Кристаллы не являются единственными двупреломляющими тѣлами: тѣ же самыя явленія наблюдаются въ веществахъ, которыя нормально являются изотропными, и становятся двупреломляющими при извѣстныхъ условіяхъ, напримѣръ, при деформированіи подѣ дѣйствіемъ давленій, или же когда имъ даютъ особенную структуру; въ этомъ послѣднемъ случаѣ наблюденіе оптическихъ явленій даетъ важныя свѣдѣнія о строеніи этихъ веществъ. Ниже мы рассмотримъ нѣсколько примѣровъ.

66. — Строеніе кристалловъ. — Стремленія объяснить свойства спайности и внѣшней формы кристалловъ привели кристаллографовъ къ весьма правдоподобнымъ гипотезамъ о строеніи кристалловъ. Эти гипотезы, кромѣ того, удовлетворительно объясняютъ измѣненіе другихъ свойствъ въ зависимости отъ направленія. Сущность этихъ гипотезъ можно изложить вкратцѣ слѣдующимъ образомъ: кристаллъ построенъ изъ сходныхъ между собой частицъ, имѣющихъ всѣ одну и ту же ориентировку, при чемъ каждая занимаетъ одинъ изъ узловъ сѣти, т. е. одну изъ точекъ, въ которыхъ пересѣкаются три системы правильно размѣщенныхъ параллельныхъ плоскостей. Пло-

скость, содержащая три узла сѣти, вмѣщаетъ вслѣдствіе правильности пространственнаго распредѣленія безконечное множество такихъ узловъ. Такими именно плоскостями являются между прочими плоскости спайности и плоскости граней кристалла. Такимъ образомъ, симметрія наружной формы кристалла связана съ симметріей сѣти, и изученіе этой зависимости составляетъ основаніе кристаллографіи; здѣсь я не буду останавливаться на этомъ вопросѣ. Понятно, кромѣ того, что такому строенію соотвѣтствуетъ правильное измѣненіе векторіальныхъ свойствъ въ зависимости отъ разсматриваемаго направленія въ кристаллѣ, и измѣненіе находится въ связи съ симметріей сѣти.

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

68. — Какова природа этихъ частицъ, которыя, согласно допущенію, будучи распредѣлены съ равномерной ориентировкой въ узлахъ сѣти, образуютъ кристаллы? Прежде всего изъ самого факта кристаллизаціи съ необходимостью вытекаетъ, что эти частицы отличаются нѣкоторой диссимметричностью: если бы онѣ были столь же симметричны, какъ шаръ, то нельзя было бы понять, какимъ образомъ между ними могутъ возникнуть тѣ дѣйствія, которыя даютъ имъ опредѣленную ориентировку. Именно характеръ симметріи этихъ частицъ влечетъ за собой образованіе сѣти, которая между всѣми возможными сѣтями наилучшимъ образомъ согласуется съ этой симметрией. Но элементы симметріи частицы и сѣти не должны быть непременно одинаковы; слѣдующіе факты, повидимому, доказываютъ, что эти элементы въ извѣстныхъ случаяхъ бываютъ различны.

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

Каковы же эти частицы, опредѣляющія симметрію? Проще всего была бы гипотеза, что онѣ представляютъ собою химическія молекулы. Но послѣднія, повидимому, не могутъ обладать той степенью симметріи, которая совмѣстима съ образованіемъ сѣти, и, повидимому, цѣлесообразно допустить, что кристаллическія молекулы составлены изъ нѣкотораго, безъ сомнѣнія, достаточно большого числа молекулъ, соединенныхъ между собой такимъ образомъ, что получается маленькое зданіе, надѣленное нѣкоторыми элементами симметріи. Мы не имѣемъ надобности распространяться здѣсь далѣе о возможномъ строеніи этихъ кристаллическихъ частицъ ¹⁾.

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

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВЪ.

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

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

мы дадимъ образоваться сколько-нибудь значительной компактной массѣ, то она будетъ состоять изъ скопленія неправильныхъ кристалловъ разныхъ ориентировокъ. При отвердѣваніи же, происходящемъ гораздо быстрѣе, кристаллы не успѣваютъ вырастать, они перемѣшиваются и размежевываются между собой гораздо болѣе запутаннымъ образомъ.

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

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

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

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

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

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

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

молекулы сохраняютъ, повидимому, почти тѣ же самыя относительныя положенія, что и въ жидкомъ состояніи. Если сопоставить это послѣдовательное возрастаніе вязкости съ тѣмъ, которое мы выше описали для переохлажденныхъ жидкостей (29), то придется разсматривать эти твердыя вещества, какъ примѣръ предѣльнаго состоянія переохлажденныхъ жидкостей. Это — вещества въ такъ называемомъ стеклообразномъ состояніи; они имѣютъ изломъ совершенно другого вида, чѣмъ вещества съ кристаллическимъ строеніемъ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

однородныя и изотропныя вещества, при опредѣленныхъ условіяхъ температуры и давленія имѣють вполнѣ опредѣленныя свойства. Совѣмъ не то мы находимъ въ твердыхъ веществахъ съ кристаллическимъ строеніемъ. Строеніе такого вещества, а также, слѣдовательно, его свойства сильно зависятъ отъ механической и тепловой обработки, которымъ оно было подвергнуто. Эти дѣйствія могутъ вызвать въ векторіальныхъ свойствахъ нѣкоторую дифференціацію. Напримѣръ, если охлажденіе расплавленной металлической массы, а также, слѣдовательно, отвердѣваніе ея совершается въ опредѣленномъ направленіи, то въ результатѣ можетъ оказаться, что ориентировка малыхъ кристалловъ не распределена совершенно случайно, и въ общей своей совокупности находится въ связи съ направлениемъ охлаждения; точно такъ же, если металлъ былъ прокатанъ, то зерна удлинены и сплющены въ опредѣленномъ направленіи, и вслѣдствіе этого получаютъ, очевидно, различія въ векторіальныхъ свойствахъ.

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

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

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

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

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

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

75. — Бильби (Beilby) изучалъ, главнымъ образомъ, превращенія въ строеніи и свойствахъ, обусловленныя ковкою и отжигомъ въ поверхностныхъ слояхъ металловъ, а также въ тонкихъ металлическихъ пластинкахъ. Строеніе поверхностнаго слоя металла представляется ему отличнымъ отъ кристаллическаго строенія внутренней массы; оно, повидимому, „обусловлено въ большей степени дѣйствіемъ поверхностнаго натяженія, чѣмъ силами кристаллизаціи“. Когда эту поверхность подвергаютъ сильному механическому дѣйствіямъ путемъ повторнаго дѣйствія гладила, наблюдаются явленія, аналогичныя тѣмъ,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Въ этихъ опытахъ металлы слегка были прижаты другъ къ другу. Подвергая ихъ сильнымъ давленіямъ, облегчаютъ процессъ спаиванія. Металлическій порошокъ подѣйствіемъ очень сильнаго давленія даетъ компактный кусокъ, и если порошокъ представлялъ собой смѣсь, то при этомъ получится сплавъ (мѣдь-олово, мѣдь-цинкъ и др.).

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

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

много углерода. Желая изучить очень чистые образцы металловъ, Кальбаумъ получилъ ихъ посредствомъ перегонки въ пустотѣ.

Что касается обыкновенныхъ металловъ, приготовляемыхъ изъ нечистыхъ рудъ, то они сами всегда болѣе или менѣе нечисты. Но малыя количества постороннихъ веществъ могутъ сильно измѣнять свойства металла; напримѣръ, чистая золотая проволока сѣченіемъ въ квадратный миллиметръ разрывается подѣ дѣйствіемъ груза въ 11 кг. послѣ удлиненія на 30%, тогда какъ золотая проволока, содержащая около $\frac{2}{1000}$ свинца, разрывается грузомъ въ 6,5 кг., послѣ удлиненія на 5%. Электропроводность также очень чувствительно измѣняется въ зависимости отъ примѣсей; электропроводность мѣди уменьшается почти въ три раза отъ прибавленія 1% алюминія. Мѣдь, полученная путемъ электролиза, содержитъ всего лишь нѣсколько десятитысячныхъ частей примѣсей, а иногда и того менѣе.

81. — Весьма нелегко устранить совершенно всѣ эти трудности, обусловленныя различіями въ составѣ и строеніи; если приготовимъ два образчика одного и того же металла, стараясь сдѣлать ихъ возможно болѣе тождественными, то, измѣряя ихъ свойства, мы почти всегда обнаружимъ различія, выходящія изъ предѣловъ погрѣшности опыта. Такъ, величины, полученныя для электропроводности очищеннаго серебра и прокаленнаго, колеблются между $64,9 \cdot 10^{-5}$ и $68 \cdot 10^{-5}$, и отклоненія еще болѣе велики въ случаѣ платины. По этой именно причинѣ для установленія единицы электропроводности пользуются жидкимъ металломъ — ртутью, такъ какъ эталоны должны имѣть электропроводность, вполне опредѣляемую ихъ размѣрами.

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

Поэтому изученіе свойствъ кристалловъ имѣетъ очень важное значеніе. Къ несчастью, что касается металловъ, то изученіе ихъ кристалловъ пока еще мало подвинулось впередъ, такъ какъ для боль-

шинства металловъ мы не умѣемъ получить сколько-нибудь крупныхъ кристалловъ. Только висмутъ и сурьма дали достаточно большіе кристаллы, позволившіе произвести тѣ измѣренія, примѣры которыхъ я привелъ выше.

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

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

Можетъ явиться мысль, что въ многочисленныхъ кристаллахъ ме-

1) Замѣчательно, что вещества съ простѣйшими молекулами кристаллизуются чаще всего въ кубической системѣ, тогда какъ вещества съ многоатомными молекулами кристаллизуются чаще всего въ системахъ съ менѣе высокой симметріей. Такъ, большинство металловъ (одноатомныхъ въ состояніи пара или въ растворѣ, см. § 41) относится къ кубической системѣ; между неорганическими соединениями, состоящими изъ двухъ атомовъ, почти 70% относится къ кубической системѣ; между трехатомными соединениями 40% кристаллизуется въ кубической системѣ; между многочисленными соединениями, содержащими больше трехъ атомовъ, всего 6% относится къ кубической системѣ, а между органическими соединениями 2½%. Полная статистика дана Ретжерсомъ (Retgers, *Zeitschrift für physikalische Chemie* т. XIV, стр. 1, 1894).

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

ГЛАВА ПЯТАЯ.

ИЗМѢНЕНИЯ СОСТОЯНІЯ ТВЕРДЫХЪ ВЕЩЕСТВЪ.

Аллотропическія состоянія. — Полиморфизмъ. — Превращенія кристалловъ. — Отвердѣваніе.

83. — Превращенія кристалловъ. — О веществѣ говорятъ вообще, что оно представляетъ различныя аллотропическія состоянія, если оно существуетъ въ твердомъ состояніи въ нѣсколькихъ видахъ, отличающихся одинъ отъ другого совокупностью своихъ свойствъ. Особенно явственно различіе, которое можетъ быть основано на кристаллическомъ состояніи. Если вещество можетъ образовать кристаллы нѣсколькихъ родовъ, то говорятъ часто, что оно полиморфно; коротко говоря, полиморфизмъ есть одна изъ точекъ зрѣнія, на которую можно стать, рассматривая явленіе аллотропизма.

Изученіе многочисленныхъ полиморфныхъ веществъ раскрыло слѣдующій фактъ: каждая кристаллическая разновидность устойчива въ извѣстномъ промежуткѣ температуры, вполне опредѣленномъ для даннаго давленія; одна изъ разновидностей устойчива при обыкновенной температурѣ; если нагрѣвать эту разновидность, то при нѣкоторой температурѣ она начинаетъ переходить въ разновидность, устойчивую при болѣе высокой температурѣ, и переходъ становится полнымъ, если поддерживать эту температуру достаточно продолжительное время, а при еще болѣе высокой температурѣ остается лишь вторая разновидность; при пониженіи температуры происходитъ переходъ въ обратномъ направленіи при той же предѣльной температурѣ.

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

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

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

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

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

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

85. — Неустойчивыя состоянія. — Кристаллическая разновидность можетъ существовать при температурѣ, не содержащейся въ интервалѣ ея устойчивости. Разсмотримъ примѣръ, хорошо извѣстный со времени работъ Гернеца (Gernez): сѣра при обыкновенныхъ условіяхъ встрѣчается въ двухъ кристаллическихъ формахъ: въ октаэдрической (орторомбической системы) и въ призматической формѣ (моноклинической системы); предѣлъ устойчивости ихъ — около 96° . Явленія, которыми сопровождается переходъ первой формы въ другую, совершенно аналогичны явленіямъ, указаннымъ для іодистаго серебра. На примѣръ, при этомъ происходитъ поглощеніе теплоты, увеличеніе объема, и въ соотвѣтствіи съ этимъ послѣднимъ обстоятельствомъ температура перехода возрастаетъ съ давленіемъ приблизительно на $\frac{1}{20}$ градуса при повышеніи давленія на одну атмосферу. При обыкновенной температурѣ могутъ существовать двѣ разновидности; призматическая разновидность, которая, какъ извѣстно, получается обыкновенно путемъ плавленія и декантировки, существуетъ, начиная съ точки плавленія ($119,5^{\circ}$), при пониженіи температуры до обыкновенной; точно такъ же октаэдрическую сѣру (которая обычно получается посредствомъ выпариванія раствора сѣры въ сѣроуглеродѣ) можно нагрѣвать выше 96° , при чемъ она не будетъ переходить въ

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

Эти замедления перехода вполне сравнимы съ замедлениями отвердѣванія, происходящими въ очень большомъ числѣ жидкостей, которыя можно сохранять болѣе или менѣе продолжительное время въ состояніи переохлажденія. Они могутъ прекратиться сами собой. Такъ, по истеченіи нѣкотораго времени призматическіе кристаллы сѣры, сохранившіеся при обыкновенной температурѣ, раздѣляются, не мѣняя своей внѣшней формы, на множество маленькихъ октаэдрическихъ кристалловъ, а октаэдры при долгомъ нагрѣваніи выше 96° испытываютъ аналогичную девитрификацію и превращаются въ призмы.

Эти замедленія могутъ быть устранены тѣмъ же способомъ, какъ и замедленіе отвердѣванія: нужно лишь ввести въ разновидность, которую желаютъ образовать, частицу той разновидности, которая должна получиться; именно такимъ способомъ былъ установленъ предѣлъ областей устойчивости октаэдрической и призматической разновидностей сѣры.

86. — Пользуясь этими замедлениями, можно получить при одной и той же температурѣ различныя кристаллическія разновидности одного и того же вещества; это можно использовать съ цѣлью обнаружить другого рода различія свойствъ, отличныя отъ тѣхъ, которыя мы указали выше: упругости паровъ бываютъ въ общемъ неодинаковы при одной и той же температурѣ такъ же, какъ и коэффициенты растворимости въ одномъ и томъ же растворителѣ; наконецъ, точки плавленія обыкновенно бываютъ неодинаковы, какъ это имѣетъ мѣсто, на примѣръ, въ двухъ разновидностяхъ сѣры, о которыхъ мы сейчасъ говорили. Изъ того обстоятельства, что упругости паровъ различны, выводятъ заключеніе, что двѣ кристаллическія разновидности вообще не находятся въ равновѣсїи въ присутствіи своего пара: паръ и той и другой разновидности одинъ и тотъ же ¹⁾; разновидность, упругость паровъ которой болѣе велика, непрерывно стремится испариться, а пары ея, напротивъ, стремятся сгуститься, чтобы образовать разновидность со слабой упругостью паровъ; такимъ образомъ получается чрезвычайно медленная перегонка, превращающая одну разновидность въ другую; лишь при той температурѣ, при которой упругости пара имѣютъ одну и ту же величину для обѣихъ

¹⁾ По крайней мѣрѣ, въ огромномъ большинствѣ случаевъ. См. 96.

разновидностей, послѣднія могутъ находиться въ равновѣсїи въ присутствїи своихъ паровъ.

87. — Скорость перехода. — Для объясненія различныхъ видовъ этихъ кристаллическихъ превращеній чрезвычайно важно понятіе о скорости перехода. Предположимъ, что нѣкоторая кристаллическая разновидность находится въ неустойчивомъ состоянїи, т. е. при температурѣ, которая не содержится въ температурномъ промежуткѣ устойчивости; эту разновидность приводятъ въ соприкосновеніе съ частицей разновидности, устойчивой при этой температурѣ; переходъ начинается вокругъ точекъ соприкосновенія и распространяется съ нѣкоторой скоростью все дальше и дальше. Эта скорость зависитъ отъ температуры.

Укажемъ сперва, какъ мѣняется скорость перехода ниже нормальной температуры перехода, т. е. когда разновидность находится при температурѣ, находящейся ниже интервала температуры, въ которомъ она устойчива, и переходитъ въ разновидность, устойчивую при этой температурѣ, послѣ соприкосновенія съ частицей этой послѣдней разновидности. Если производить опытъ при различныхъ температурахъ, то оказывается, что скорость перехода сперва бываетъ тѣмъ большей, чѣмъ дальше отстоитъ температура отъ нормальной точки перехода, затѣмъ переходитъ черезъ максимумъ, въ общемъ довольно продолжительный, затѣмъ убываетъ для болѣе низкихъ температуръ и при достаточномъ пониженїи температуры становится малой, очень малой и даже равной нулю. Эти явленія особенно хорошо выражены въ двухъ разновидностяхъ сѣры — призматической и октаэдрической; если прикоснуться частицей октаэдрической сѣры къ призматической сѣрѣ, удерживаемой при температурахъ ниже 96° , то наблюдается скорость перехода, которая сперва вблизи 96° очень мала, затѣмъ растетъ съ пониженїемъ температуры, достигаетъ максимума вблизи 50° , затѣмъ убываетъ и становится нулемъ около температуры въ 23° , такъ что ниже этой температуры обѣ разновидности могутъ существовать въ соприкосновенїи другъ съ другомъ.

Совершенно аналогичныя явленія наблюдаются при изученїи распространенія кристаллизаціи, исходящей отъ кристаллическаго зародыша въ переохлажденной жидкости. Этой особенной скорости перехода обыкновенно даютъ названіе скорости кристаллизаціи; послѣ первыхъ опытовъ Гернеца надъ переохлажденїемъ сѣры и фос-

фора эта скорость составила предметъ многочисленныхъ работъ, въ особенности Тамманна и его учениковъ ¹⁾. Тамманнъ нашель, что измѣненіе скорости кристаллизаціи съ температурой сходно съ тѣмъ, которое мы указали выше, въ большомъ числѣ органическихъ переохлажденныхъ жидкостей, которыя могутъ быть поддерживаемы въ состояніи переохлажденія до температуры значительно низшей, чѣмъ ихъ точка плавленія, напримѣръ, на сто градусовъ (бензофенонъ, бетоль, салипиринъ и др.). Леенгардтъ доказаль то же самое для кристаллизаціи солей въ пересыщенномъ водномъ растворѣ (напримѣръ, для гипосульфита натрія).

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

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

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

Гернецъ привелъ недавно типичный примѣръ ¹⁾: іодистая ртуть даетъ двѣ разновидности: краснаго цвѣта квадратную, устойчивую при температурахъ ниже 126° , и желтую орторомбическую, устойчивую выше 126° . Найдено, что при сгущеніи паровъ этого вещества (все равно, какой разновидности) на поверхности, температура которой можетъ быть безразлично выше или ниже 126° , возникаетъ желтая разновидность, которая продолжаетъ существовать при обыкновенной температурѣ. Препараты желтой іодистой ртути, полученные такимъ образомъ въ 1899 г., сохранились въ теченіе 10 лѣтъ безъ превращенія.

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

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

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

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

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

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

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

Такую же самую роль здѣсь могутъ играть іоны, которые, какъ мы видѣли, состоятъ изъ маленькихъ группъ молекулъ; если дѣйствовать іонизирующимъ излученіемъ на газообразную массу, содержащую пары надлежащей насыщенности, то каждый изъ образу-

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

щихся іоновъ становится зародышемъ капельки. Прибавимъ, что именно этотъ опытъ далъ возможность сосчитать іоны: можно вычислить количество паровъ, сгустившихся въ воду, а изъ скорости паденія капелекъ въ воздухъ выводятъ ихъ величину (28); такимъ образомъ, мы имѣемъ элементы, необходимые для опредѣленія числа капель и, слѣдовательно, числа іоновъ, потому что каждый іонъ образуетъ капельку.

Были произведены опыты съ цѣлью изслѣдовать, имѣло ли бы іонизирующее излученіе аналогичное вліяніе на образованіе кристаллическихъ зародышей ¹⁾. Маленькія капли сѣры (отъ 54 до 90 μ въ діаметрѣ), сжатія между стеклянными пластинками, кристаллизуются самопроизвольно лишь спустя довольно долгое время. Изъ двухъ пробъ, приготовленныхъ одинаковымъ образомъ и содержащихъ каждая большое число этихъ маленькихъ капелекъ, одна выставляется подъ дѣйствіе лучей радія, другая же защищена отъ этого излученія; при этомъ оказывается, что число капель, кристаллизующихся въ данный промежутокъ времени, болѣе велико въ той пробѣ, которая была подвергнута дѣйствію радія, чѣмъ въ другой, и черезъ нѣсколько дней превышаетъ его въ три раза. Слѣдовательно, это излученіе благоприятствуетъ, повидимому, образованію кристаллическихъ зародышей.

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

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

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

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

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

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

При высокихъ давленіяхъ промежутокъ температуръ, соотвѣтствующій кристаллическому состоянію, по Тамманну сведется къ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Если бы двѣ кристаллическія разновидности одного и того же вещества давали жидкости, растворы или пары съ различными свойствами, и молекулярные вѣса ихъ (которые тогда могли бы быть опредѣлены) были различны между собой, то изъ этого можно было бы вывести съ нѣкоторой правдоподобностью, что молекулы этихъ двухъ кристаллическихъ разновидностей тоже различны. Но я не думаю, чтобы существовалъ хорошій примѣръ такого рода. Можно лишь привести примѣры, въ которыхъ установленное такимъ образомъ различіе можетъ быть сдѣлано между молекулами твердаго вещества и молекулами жидкости такого же состава. Такъ, плотность паровъ жидкаго хлористаго синерода въ три раза меньше плотности пара, получающагося отъ твердаго хлористаго синерода: молекула паровъ перваго выражается формулой CNCl , а второго — $(\text{CNCl})_3$; не лишено вѣроятности, что такое же различіе существуетъ между молекулами жидкости и молекулами твердаго вещества.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Этихъ нѣсколькихъ примѣровъ достаточно, чтобы показать разнообразіе явленій полиморфизма; какъ замѣтилъ Валлеранъ (Wallerant), надѣяться на удовлетворительное объясненіе ихъ можно будетъ лишь послѣ того, какъ мы будемъ имѣть хорошую теорію кристаллизаціи ¹⁾.

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

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

АНИЗОТРОПНОСТЬ, ВЫЗВАННАЯ ВНѢШНИМИ ДѢЙСТВИЯМИ.

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

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

Возьмемъ кусокъ изотропнаго стекла; подвергнемъ его сперва равномерному давленію черезъ газъ или жидкость, окружающую его со всѣхъ сторонъ; онъ остается изотропнымъ. Теперь подвергнемъ его механическому неравномерному дѣйствію, сгибанію, крученію, боковому давленію; кусокъ стекла перестаетъ быть изотропнымъ, и легко, напримѣръ, обнаружить, что онъ становится двупреломляющимъ. Въ томъ простомъ случаѣ, когда двѣ параллельныя плоскости куска стекла сдавливаются между сжимающими плитами тисковъ, стекло пріобрѣтаетъ оптическія свойства однооснаго кристалла, ось котораго перпендикулярна къ сдавленнымъ плоскостямъ. Вызванное такимъ способомъ двойное лучепреломленіе, впрочемъ, слабо; при давленіи въ 10 килограммовъ на квадратный миллиметръ разность между наибольшей и наименьшей скоростями свѣта въ сдавленномъ стеклѣ (или, что сводится къ тому же, разность между крайними показателями преломленія) составляетъ около $\frac{1}{4000}$ ихъ величины.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

шая, какая совмѣстима съ совокупностью его векторіальныхъ свойствъ, такъ же точно и симметрія, которую мы должны приписать, напри- мѣръ, электрическому полю, есть наибольшая, какая совмѣстима съ его свойствами. Элементы симметріи, которые мы должны такимъ образомъ считать характерными для электрическаго поля, таковы же, какими обладаетъ прямой усѣченный конусъ съ круговымъ основа- ніемъ, а элементы симметріи, характерные для магнитнаго поля, та- ковы же, какъ и системы, образуемой цилиндромъ вращенія, вра- щающимся вокругъ своей оси ¹⁾).

Поэтому система, образуемая изотропнымъ веществомъ, помѣ- щеннымъ, напри мѣръ, въ электрическомъ полѣ, уже неизотропна, но отличается диссиметричностью электрическаго поля, и опытъ по- казываетъ, что эта диссиметричность вліяетъ на нѣкоторыя его свой- ства. Такъ, кусокъ стекла, введенный въ электрическое поле, стано- вится двупреломляющимъ (явленіе Керра) и обнаруживаетъ сходство съ однооснымъ кристалломъ, имѣющимъ ось, параллельную электриче- скому полю, т. е. его оптическія свойства претерпѣли такое же измѣне- ніе, какое они получили бы подѣ дѣйствіемъ давленія или натяженія параллельно электрическому полю. Ясно, что дѣйствіе электрическаго поля здѣсь болѣе симметрично, чѣмъ самое электрическое поле, по- тому что направленіе, параллельное оси однооснаго кристалла, имѣетъ одинаковыя свойства въ обѣ стороны, что не имѣетъ мѣста для направленія оси усѣченнаго конуса; дѣйствіе болѣе симметрично, чѣмъ причина. Диссиметричность кристалла увеличивается дѣйствіемъ электрическаго поля въ тѣхъ же условіяхъ, что и отъ сжатія.

Эти дѣйствія, впрочемъ, столь слабы, что изъ векторіальныхъ свойствъ изучено было лишь измѣненіе оптическихъ свойствъ; обна- ружено было измѣненіе длины въ направленіи поля, и это явленіе представляетъ такую же диссиметричность, какъ и оптическія свойства.

Найдено также, что жидкости, помѣщенные въ электрическомъ полѣ, становятся двупреломляющими, какъ и стекло; одноосная опти- ческая симметрія характеризуетъ это явленіе для жидкостей такъ же, какъ и для твердыхъ веществъ. Подѣ дѣйствіемъ электрическаго поля становятся двупреломляющими тѣ жидкости, которыя предста- вляютъ собой дурные проводники электричества, и можно сказать,

¹⁾ P. Curie, *Journal de Physique*, 3-я серія, т. III, стр. 393, 1894. --- *Oeuvres*, изд. Французскаго Физическаго Общества, стр. 118, Paris, Gauthier-Villars, 1908.

что всѣ жидкости, отличающіяся дурной проводимостью, имѣютъ это свойство; весьма рѣдкія исключенія, на которыя указываютъ, не вполне доказаны. Напротивъ, жидкости, отличающіяся достаточной проводимостью, какъ водные растворы солей, нечувствительны къ дѣйствию электрическаго поля; чистая вода, которая представляетъ собой весьма дурной проводникъ, даетъ это явленіе.

103.— Что касается диссиметричности, которую магнитное поле сообщаетъ изотропному веществу, то Коттонъ и Мутонъ открыли недавно явленіе, относящееся къ жидкостямъ и даже къ переохлажденнымъ жидкостямъ съ вязкой консистенціей, доходящей почти до твердаго состоянія; подобно предыдущимъ явленіямъ, это послѣднее было открыто благодаря оптическимъ свойствамъ ¹⁾. Эти жидкости становятся двупреломляющими, если помѣстить ихъ въ сильномъ магнитномъ полѣ, какое получается между сближенными полюсами большого электромагнита. Всѣ изученныя органическія жидкости, принадлежащія къ такъ называемому ароматическому ряду, обнаруживаютъ это магнитное двупреломленіе; напротивъ, въ жидкостяхъ жирнаго ряда не было получено никакого двупреломленія. Магнитная двупреломляемость особенно велика въ нитробензолѣ, гдѣ разница между показателями преломленія составляетъ около $0,5 \cdot 10^{-7}$ для магнитнаго поля въ 18500 С.-Г.-С. единицъ.

Замѣчательно, что электрическое двупреломленіе нитробензола, которое также очень велико, обнаруживаетъ такія же свойства, какъ и магнитное преломленіе его, такъ что слѣдуетъ, повидимому, допустить для обоихъ явленій одинъ и тотъ же механизмъ, о которомъ рѣчь будетъ ниже (107,2°).

104.— Анизотропность, произведенная дѣйствіемъ электрическаго или магнитнаго поля на системы, состоящія изъ маленькихъ частичекъ, подвѣшенныхъ въ жидкости ²⁾.— Мы видѣли, что очень маленькія частицы въ жидкости менѣе плотной,

¹⁾ А. Cotton и Н. Mouton, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 22 іюля 1907, 20 іюля 1908 и 2 августа 1909.

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

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

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

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

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

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

Дѣйствуя на жидкости съ подвѣшенными частицами электрическимъ или магнитнымъ полемъ, можно получить также явленіе дихроизма¹⁾, которое особенно хорошо выражено, если подвѣшенныя частицы имѣють крупныя размѣры. Эти различныя оптическія свойства дають возможность познакомиться съ формой и возможной анизотропностью частиць, которыя ихъ обусловливають.

106. — Если подвѣшенныя въ жидкости частицы достаточно велики, и предыдущія оптическія явленія хорошо выражены, то такая смѣсь часто обнаруживаетъ въ слабой степени дихроизмъ и двупреломленіе при полномъ отсутствіи электрическаго или магнитнаго поля. Это объясняется дѣйствіемъ силы тяжести: эти довольно крупныя частицы падаютъ въ жидкости съ малой скоростью; онѣ стремятся размѣститься такимъ образомъ, чтобы жидкость оказывала возможно меньшее сопротивление ихъ движенію, т. е. онѣ стремятся получить оріентировку, аналогичную той, которая обусловливается электрическимъ или магнитнымъ полемъ.

Оптическія свойства, произведенныя оріентировкой подвѣшенныхъ частиць, можно фиксировать. Напримѣръ, къ коллоидальному раствору желѣзнаго гидрата прибавляютъ немного желатина и подвергаютъ его дѣйствію магнитнаго поля электромагнита; растворъ дѣлается двупреломляющимъ; затѣмъ ждутъ, чтобы масса во время дѣйствія магнитнаго поля сгустилась въ студень; получается двупреломляющій студень, который сохраняетъ двойное лучепреломленіе и послѣ устранения поля, такъ какъ частицы сохраняють въ студнѣ то расположеніе, которое онѣ получили подѣ дѣйствіемъ поля. Можно далѣе показать, что этотъ студень имѣетъ тогда сходство съ магнитомъ (слабо намагниченнымъ): желѣзосодержащія частицы намагничиваются подѣ дѣйствіемъ магнитнаго поля и, сохраняя свое расположеніе, образуютъ своей совокупностью магнитъ.

¹⁾ О веществѣ говорятъ, что оно отличается дихроизмомъ, если поглощательное дѣйствіе, которое оно оказываетъ на поляризованный свѣтъ, зависитъ отъ направленія колебанія свѣта по отношенію къ этому тѣлу. Допускають, что свѣтотвоя колебанія поляризованнаго луча совершаются въ вполне опредѣленномъ направленіи въ плоскости, перпендикулярной къ лучу. Можно поэтому обнаружить дихроизмъ, если направить поляризованный лучъ перпендикулярно на пластинку, ограниченную параллельными плоскостями, и разсмотрѣть, измѣняется ли яркость пропущеннаго луча при поворачиваніи пластинки вокругъ самой себя. Дихроизмъ есть одно изъ проявленій анизотропности вещества.

107. — Различные случаи оптической анизотропности можно сопоставить съ тѣми, которые мы только-что изучили.

1° Мы видѣли (101), что, подвергая жидкости извѣстнымъ механическимъ дѣйствіямъ, можно получить двупреломленіе лишь въ томъ случаѣ, когда жидкость отличается разнородностью; приходится, слѣдовательно, предположить, что полученіе двупреломленія зависитъ, какъ въ предыдущихъ явленіяхъ, отъ ориентировки частицъ находящихся въ жидкости. Въ самомъ дѣлѣ, нетрудно понять, что частицы стремятся расположиться такимъ образомъ, чтобы представить возможно меньше зацѣпокъ общимъ движеніямъ, вызваннымъ въ жидкости, и вслѣдствіе этого стремятся ориентироваться.

2° Мы видѣли также (102 и 103), что чистыя жидкости, на примѣръ, нитробензолъ, становятся двупреломляющими подѣ дѣйствіемъ электрическаго или магнитнаго поля; оба явленія имѣютъ одинъ и тотъ же характеръ, такой же, какъ и двупреломленіе, приобретаемое коллоидальными растворами подѣ дѣйствіемъ магнитнаго поля. Нужно, слѣдовательно, допустить, что двупреломленіе, приобретаемое чистыми жидкостями, также обусловливается ориентировкой извѣстныхъ элементовъ; такъ какъ въ этихъ жидкостяхъ нѣтъ подвѣшенныхъ частичекъ, то „гипотеза, согласно которой ориентируются сами молекулы, является наиболѣе простой и наилучшимъ образомъ согласуется съ всѣми данными опытовъ“¹⁾.

Тотъ фактъ, что магнитное двупреломленіе наблюдается также въ переохлажденных жидкостяхъ, вязкость которыхъ возрастаетъ какъ бы до твердаго состоянія (бетолъ, салолъ), повидимому, не подтверждаетъ этого взгляда; достаточно, однако, допустить, что въ стеклообразныхъ веществахъ молекулы обладаютъ еще извѣстной свободой ориентировки²⁾.

3° Съ помощью катоднаго распыленія можно получить металлическія пластинки, тонкія до прозрачности. Это явленіе состоитъ въ слѣдующемъ. Когда черезъ трубку съ весьма разрѣженнымъ газомъ пропускаютъ электрическіе разряды, то отъ катода отдѣляются очень маленькія металлическія частицы, которыя прикрѣпляются къ стѣнкамъ трубки или къ стекляннымъ пластинкамъ, расположеннымъ съ этой цѣлью въ трубкѣ, и образуютъ здѣсь прочно пристающія

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

2) Тамъ же, 2 авг. 1909.

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

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

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

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

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

МЯГКІЕ КРИСТАЛЛЫ. ЖИДКІЕ КРИСТАЛЛЫ. КРИСТАЛЛИЧЕСКІЯ ЖИДКОСТИ ¹⁾).

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

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

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

положеніе, промежуточное между твердой геометрической сѣтью и простой общей оріентировкой частицъ.

Опишемъ главные факты, и постараемся объяснить ихъ.

109.— Въ видѣ перваго примѣра рассмотримъ аммоніевую соль олеиновой кислоты. Если помѣстимъ на предметномъ стеклѣ микроскопа насыщенный при нагрѣваніи алкогольный растворъ этого вещества, то мы увидимъ, что при охлажденіи образуются маленькіе кристаллы, имѣющіе форму весьма удлинненной двойной пирамиды; ребра и вершины этихъ кристалловъ слегка округлены. Эти кристаллы имѣютъ оптическія свойства однооснаго кристалла, но въ округленныхъ частяхъ эти свойства слабо выражены или даже совершенно отсутствуютъ. Они мягки и легко деформируются: когда такой кристаллъ, уносимый движеніемъ жидкости, встрѣчаетъ препятствіе, хотя бы въ видѣ маленькаго пузырька воздуха, онъ деформируется, чтобы обогнуть препятствіе, и затѣмъ снова принимаетъ свою нормальную форму. Если разбить одинъ изъ этихъ кристалловъ, то каждый обломокъ мѣняетъ свою форму и принимаетъ нормальную форму; если вслѣдствіе движеній, которыя могутъ возникнуть въ жидкости, два кристалла сближаются до соприкосновенія, то эти кристаллы, оріентируясь, соединяются: если они сошлись въ параллельномъ положеніи или подъ небольшимъ угломъ, то они сливаются въ одинъ кристаллъ нормальнаго вида; если же они сошлись подъ угломъ, мало отличающимся отъ прямого, то они проникаютъ другъ въ друга, образуя крестъ, при чемъ каждый сохраняетъ въ соотвѣствующихъ вѣтвяхъ свои собственныя оптическія свойства.

110.— Всѣ эти интересные факты могутъ быть довольно легко объяснены на основаніи тѣхъ данныхъ, которыя мы изложили раньше: силы, отъ которыхъ зависитъ оріентировка частицъ во время образованія кристалла и которыя удерживаютъ кристаллическую сѣть въ неподвижно связанномъ видѣ, могутъ имѣть большую или меньшую величину; обыкновенные твердые кристаллы бываютъ весьма различной консистенціи; большей частью они совершенно твердые, но нѣкоторые бываютъ довольно мягкими и деформируются безъ большого усилія; таковы кристаллы камфоры, золота; таковы также кристаллы іодистаго серебра выше температуры перехода (146°), о которой мы говорили раньше (83): чѣмъ выше температура, тѣмъ больше возрастаетъ ихъ пластичность. Достаточно предположить,

что въ аммоніевой соли олеиновой кислоты эти силы особенно малы, благодаря чему кристаллическая сѣтъ особенно легко деформируется, и тогда свойства кристалловъ его объясняются очень хорошо; поверхностнаго натяженія въ мѣстѣ соприкосновенія съ жидкостью достаточно, чтобы округлить ребра и углы и видоизмѣнить въ этихъ точкахъ строеніе вещества; превращеніе различныхъ обломковъ кристалла въ нормальные кристаллы есть лишь частный случай регенерации кристалловъ (46): каждый обломокъ получаетъ устойчивую форму подъ дѣйствіемъ ориентирующихъ силъ и поверхностныхъ натяженій. Это явленіе протекаетъ довольно быстро, потому что кристаллы малы; соединеніе двухъ сосѣднихъ кристалловъ, которое здѣсь возможно по причинѣ пластичности вещества, обнаруживаетъ дѣйствіе направляющихъ силъ, и въ предѣльномъ случаѣ, когда одинъ изъ кристалловъ очень малъ по отношенію къ другому, можетъ иллюстрировать механизмъ роста кристалловъ.

111. — Обратимся теперь къ явленіямъ другого рода; разсматривая подъ микроскопомъ горячій насыщенный растворъ параазоксибенѳетолъ въ оливковомъ маслѣ, можно видѣть, какъ при охлажденіи отдѣляются капли, которыя отличаются двупреломленіемъ; въ этомъ случаѣ капли совершенно жидки и имѣютъ круглую форму. Эти капли прозрачны; однако, при наблюденіи въ обыкновенномъ свѣтѣ онѣ обнаруживаютъ особенное строеніе: въ одномъ опредѣленномъ направленіи онѣ представляются въ видѣ ядра, окруженнаго концентрическими поясами, а въ перпендикулярномъ направленіи — въ видѣ двухъ темныхъ пучковъ. Онѣ обнаруживаютъ (при наблюденіи въ поляризованномъ свѣтѣ) оптическія свойства, указывающія на симметрію вокругъ оси; онѣ измѣняютъ свою форму еще легче, чѣмъ кристаллы аммонійноолеиновой соли, столь же легко, какъ жидкія капельки, подвѣшенныя въ другой жидкости; двѣ встрѣчающіяся капли соединяются ¹⁾.

Если сравнить этотъ случай съ случаемъ аммонійноолеиновой соли,

¹⁾ Магнитное поле оказываетъ на эти капли ориентирующее дѣйствіе, которое стремится расположить ихъ ось симметріи параллельно полю. Когда условія таковы, что капля не можетъ получить движеніе, какъ цѣлое, то въ моментъ, когда мы заставляемъ дѣйствовать магнитное поле, въ оптическихъ свойствахъ капли возникаетъ измѣненіе, которое по Леману можетъ быть объяснено стремленіемъ молекулъ ориентироваться подъ дѣйствіемъ магнитнаго поля.

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

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

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

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

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

состоятъ изъ маленькихъ кристалловъ всевозможныхъ формъ и ориентировокъ; крупный кристаллъ можетъ быть очень прозрачнымъ, тогда какъ скопленіе мелкихъ кристалловъ того же вещества оказывается непрозрачнымъ; таковъ случай плотнаго кремнезема (халцедонъ, кремень, нѣкоторые опалы), состоящаго изъ маленькихъ кристалловъ кварца; другимъ примѣромъ можетъ служить мраморъ, состоящій изъ маленькихъ кристалловъ кальцита.

Эти жидкости, непрозрачныя въ массѣ, можно также разсматривать, какъ аггломераты прижатыхъ другъ къ другу маленькихъ мягкихъ или жидкихъ кристалловъ различныхъ размѣровъ любой формы и ориентировки; каждый изъ этихъ кристалликовъ можетъ сохранять свою индивидуальность, совсѣмъ какъ кристаллики твердыхъ тѣлъ; такъ какъ деформация ихъ совершается легко, то ничто не мѣшаетъ принять, что они постоянно деформируются или даже соединяются или разъединяются въ зависимости отъ движеній массы. Они не соединяются такимъ образомъ, чтобы образовать крупные кристаллы, но вѣдь, какъ мы видѣли, и въ металлахъ, напримѣръ, мы обыкновенно не находимъ крупныхъ кристалловъ, даже когда мы стараемся благоприятствовать ихъ образованію. Ничто не мѣшаетъ намъ также предположить, что между кристалликами находится жидкость изъ болѣе мелкаго зерна, которую можно уподобить аморфному состоянію металловъ (76). Словомъ, мы здѣсь имѣемъ жидкости съ кристаллическимъ строеніемъ, аналогичныя изученнымъ нами твердымъ веществамъ съ кристаллическимъ строеніемъ.

114. — Итакъ, невозможно изучать оптическихъ свойствъ этихъ двупреломляющихъ жидкихъ разновидностей въ сколько-нибудь крупныхъ массахъ; но эти свойства можно изучать на тонкихъ слояхъ чистой жидкости безъ всякой примѣси. Напримѣръ, на предметное стекло микроскопа кладутъ нѣсколько очень маленькихъ твердыхъ частицъ параазоксифенетола, нагрѣваютъ до плавленія, покрываютъ тонкимъ покровнымъ стеклышкомъ и даютъ веществу охладиться. Такимъ образомъ получатся зажатые между двумя пластинками маленькіе участки (plages) твердаго двупреломляющаго вещества, которые въ нѣкоторыхъ точкахъ могутъ соприкасаться другъ съ другомъ; эти участки имѣютъ какія-угодно ориентировки относительно своихъ оптическихъ осей (направленій, въ которыхъ скрещенные никбли даютъ темноту). Затѣмъ препаратъ нагрѣваютъ, и при температурѣ пер-

ваго перехода, въ данномъ случаѣ при 134° , эти маленькіе участки становятся жидкими, оставаясь сильно двупреломляющими и сохраняя форму и направленія оптическихъ осей твердыхъ участковъ, отъ которыхъ они происходятъ. Если затѣмъ желаютъ собрать вмѣстѣ эти маленькія жидкія массы, то подбавляютъ небольшое количество одного изъ указанныхъ выше веществъ — масла, канифоли и т. п., и тогда произойдетъ описанное уже образование маленькихъ шариковъ.

Этотъ опытъ можетъ быть произведенъ почти со всѣми указанными веществами, и большинство ихъ даетъ также слѣдующія явленія: очень тонкій слой чистаго вещества расплавляютъ и сильно сжимаютъ между предметнымъ стекломъ и покровнымъ, при чемъ участки, занимающіе бѣльшую часть препарата, пріобрѣтаютъ свойства двупреломленія однооснаго кристалла, ось котораго перпендикулярна къ двумъ поверхностямъ стекла; эти участки раздѣлены полосками, гдѣ характеръ двупреломленія болѣе или менѣе явственно соотвѣтствуетъ однооснымъ кристаллическимъ веществамъ съ осью, которая, напротивъ, параллельна этимъ поверхностямъ ¹⁾. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ островокъ съ осью, перпендикулярной поверхностямъ стекла, покрываетъ почти весь препаратъ, и лишь края его имѣютъ другія свойства ²⁾.

115. — Чтобы объяснить эти послѣднія явленія, Леманъ допускаетъ, что молекулы вещества испытываютъ со стороны стеклянныхъ пластинокъ ориентирующее дѣйствіе, которое стремится поставить одно опредѣленное направленіе ихъ, напримѣръ, направленіе бѣльшей длины, перпендикулярно къ поверхности стекла; это ориентирующее дѣйствіе стекла производится съ обѣихъ сторонъ на извѣстное разстояніе, и если жидкій слой, заключенный между пластинками, очень тонокъ, то всѣ молекулы слоя могутъ быть ориентированы одинаковымъ образомъ, чѣмъ обусловливается родъ оптической

¹⁾ Т. е. въ параллельномъ свѣтѣ широкіе участки кажутся изотропными и темнѣютъ между скрещенными никольями, полоски же, напротивъ, свѣтлѣютъ въ бѣльшей или меньшей степени; однако, въ сходящихся лучахъ участки обнаруживаютъ извѣстные признаки одноосныхъ пластинокъ, перпендикулярныхъ къ оси; напримѣръ, черный крестъ и кольцо.

²⁾ Измѣренія двупреломленія кристаллическихъ жидкостей показали, что для нѣкоторыхъ изъ нихъ оно превышаетъ двупреломленіе шпата, напримѣръ, слишкомъ въ два раза больше для двухъ солей, изученныхъ Дорномъ (Dorn) и Ломаномъ (Lohmann) (*Annalen der Physik*, т. XXIX, стр. 533, 1909).

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

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

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

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

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

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

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

0,7 кал. для переходовъ параазоксианизола; мы видимъ, что величины, соотвѣтствующія переходу одной жидкой разновидности въ другую, малы сравнительно съ другими. Наконецъ, было изучено измѣненіе точекъ перехода съ давленіемъ; двѣ точки перехода параазоксифенетола повышаются съ возрастаніемъ давленія, первая приблизительно на $0,037^\circ$ съ увеличеніемъ давленія на одну атмосферу, а вторая — на $0,048^\circ$; это измѣненіе происходитъ, конечно, въ направленіи, соотвѣтствующемъ измѣненіямъ плотности.

117.— Я старался сосредоточить описанія и численныя данныя на небольшомъ числѣ жидкокристаллическихъ веществъ, такъ чтобы возможно точнѣ представить ходъ явленій; но предметомъ аналогичныхъ опытовъ и измѣреній служило множество другихъ веществъ; соотвѣтствующія описанія читатель можетъ найти въ сочиненіяхъ, названныхъ въ началѣ этой главы.

Я прибавлю лишь нѣсколько словъ о тѣхъ изъ числа этихъ веществъ, переходы которыхъ совершаются не по тому наиболѣе часто встрѣчающемуся образцу, какъ у веществъ, взятыхъ нами въ качествѣ примѣровъ. Нѣкоторыя вещества представляютъ нѣсколько жидкихъ кристаллическихъ разновидностей и служатъ любопытными примѣрами разнообразія физическихъ состояній, въ которыхъ можетъ находиться одно и то же вещество.

Нѣкоторыя вещества переходятъ при плавленіи изъ твердаго состоянія въ изотропное жидкое, а при охлажденіи изотропная жидкость даетъ, смотря по условіямъ, либо твердую разновидность, либо же жидкую кристаллическую разновидность, которая переходитъ затѣмъ въ твердую; ихъ жидкая кристаллическая разновидность существуетъ, слѣдовательно, лишь въ неустойчивомъ состояніи (ацетилхолестеринъ, анизаланидинъ).

Другія вещества даютъ по двѣ кристаллическія твердыя разновидности съ различными точками плавленія, какъ сѣра, чѣмъ обусловливается возможность различныхъ превращеній (анизалфенетилгидроксиламинъ, бензойнокислый фенетолозофеноль).

Другія вещества даютъ по двѣ жидкія кристаллическія разновидности, т. е. являются примѣрами полиморфизма жидкостей; существованіе этихъ двухъ разновидностей можетъ, понятно, дать поводъ къ переходамъ разнаго рода. Напримѣръ, этиловый эфиръ анизалпарааминокоричной кислоты имѣетъ одну точку плавленія при 108° ,

переходя изъ твердаго состоянія въ первую кристаллическую разновидность, далѣе вторую точку перехода, отъ первой жидкой кристаллической разновидности къ второй, при 117° , и третью точку перехода, при 136° , отъ этой послѣдней разновидности къ изотропному жидкому состоянію; при охлажденіи онъ подвергается при тѣхъ же температурахъ обратнымъ превращеніямъ. То же явленіе наблюдается и въ многихъ другихъ эфирахъ, но иногда переходы совершаются иначе: плавленіе твердаго вещества даетъ первую жидкую кристаллическую разновидность, которая, въ свою очередь, даетъ изотропную жидкость; при охлажденіи изотропная жидкость даетъ первую жидкую кристаллическую разновидность, но эта послѣдняя можетъ давать либо непосредственно твердое вещество, либо же вторую жидкую кристаллическую разновидность, превращаясь послѣ переохлажденія этого рода въ твердое вещество. Таковъ случай каприновокислаго холестерина. Назовемъ еще этиловый эфиръ параазокоричной кислоты, который даетъ двѣ жидкія кристаллическія разновидности и три твердыя кристаллическія разновидности.

Слѣдуетъ, наконецъ, отмѣтить, что нѣкоторыя вещества, которыя въ чистомъ видѣ никогда не обнаруживали жидкой кристаллической разновидности, даютъ ее, напротивъ, когда они смѣшаны съ другой кристаллической жидкостью; иногда даже два вещества, которыя, будучи взяты въ отдѣльности, не даютъ вовсе жидкой кристаллической разновидности, становятся обѣ кристаллическими, если смѣшать ихъ въ жидкомъ состояніи.

118. Много вниманія было удѣлено молекулярному вѣсу кристаллическихъ жидкостей; дѣйствительно, располагая методами, дающими молекулярный вѣсъ жидкостей (38), мы получимъ, путемъ примѣненія этихъ методовъ къ кристаллическимъ жидкостямъ, молекулярный вѣсъ кристаллическихъ веществъ, т. е. величину, представляющую особенный интересъ.

Оказалось возможнымъ измѣрить поверхностное натяженіе двухъ жидкихъ разновидностей (кристаллической и изотропной) параазоксифенетолу и параазоксианизола, и изучить измѣненія его съ температурой; формула Этвеса-Рамзая примѣняется при одномъ и томъ же значеніи коэффиціента k къ двумъ разновидностямъ обоихъ тѣлъ; этотъ коэффиціентъ равенъ 2,1, т. е. величинѣ, соотвѣтствующей жидкостямъ, въ которыхъ молекулы не кратны. Отсюда вытекаетъ,

слѣдовательно, что молекулы обѣихъ разновидностей однѣ и тѣ же, и что эти молекулы простыя, т. е. соотвѣтствующія простѣйшей химической формулѣ: $C_{16}H_{18}N_2O_3$ для перваго изъ этихъ тѣлъ и $C_{14}H_{14}N_2O_3$ для втораго. Эти опыты показываютъ, слѣдовательно, какъ и описанные выше (40), что молекула кристаллическихъ веществъ можетъ быть такова же, какъ и молекула тѣхъ же веществъ въ жидкомъ или газообразномъ состояніи. Другія измѣренія такого же рода показываютъ, что иногда молекула бываетъ неодинакова: въ бензойнокисломъ холестеринѣ значеніе коэффиціента k , соотвѣтствующее кристаллической жидкости, гораздо меньше того, которое соотвѣтствуетъ изотропной жидкости; это доказываетъ, повидимому, что въ этомъ соединеніи молекулы кристаллической жидкости болѣе сложны, чѣмъ молекулы изотропной жидкости.

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

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

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

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

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Паттерсонъ¹⁾ изучилъ съ той же точки зрѣнія платиновыя пластинки на стеклѣ, изготовленныя съ помощью катоднаго распыленія (107); онъ получилъ аналогичные результаты, но толщина слоевъ меньшей проводимости вмѣстѣ взятыхъ гораздо меньше, чѣмъ въ серебряныхъ слояхъ Венсана; изъ различныхъ рядовъ опытовъ Паттерсонъ вывелъ величину, заключающуюся между 4 и 8 μ .

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

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

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

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

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

123. — Для объяснения своих опытовъ Г. Венсанъ допускаетъ, что толщина въ 50 мк, за которой въ пластинкахъ серебра существуетъ центральный слой съ опредѣленной проводимостью, представляетъ собой сумму толщинъ переходныхъ слоевъ серебра въ мѣстахъ соприкосновенія со стекломъ и воздухомъ; такъ какъ погруженіе этихъ пластинокъ въ спиртъ не измѣняетъ замѣтнымъ образомъ проводимости тѣхъ пластинокъ, которыя не испортились отъ погруженія ¹⁾, то онъ считаетъ вѣроятнымъ, что природа веществъ, съ которыми соприкасается серебро, не имѣетъ вліянія, и что переходные слои серебра въ соприкосновеніи со стекломъ или воздухомъ имѣютъ, слѣдовательно, въ толщину каждый около 25 мк. Новыя представленія о механизмѣ проводимости металловъ привели къ объясненію другого рода ²⁾, которое мы изложимъ въ слѣдующемъ параграфѣ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

²⁾ Эти пластинки образовались отъ превращенія серебряныхъ пластинокъ, о которыхъ рѣчь была выше, въ іодистое соединеніе: толщина серебра вычитывалась изъ толщины іодистаго серебра, которая превышаетъ приблизительно въ четыре раза толщину серебра, подвергнувшася превращенію.

значительное измѣненіе показателя преломленія въ тонкихъ жидкихъ пленкахъ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

130. — Магнитныя свойства. — Я изслѣдовалъ магнитныя свойства тонкихъ пластинокъ желѣза и никкеля, полученныхъ путемъ электролиза ³⁾; когда на различныхъ немагнитныхъ металлахъ осаждаютъ электролитическимъ способомъ желѣзо, то первые слои имѣютъ болѣе слабыя магнитныя свойства, чѣмъ слои, осаждающіеся потомъ; магнитныя свойства становятся вполне опредѣленными, лишь начиная съ толщины около 80 μ , и эта толщина почти не зависитъ, повидимому, отъ металла, на которомъ осаждено желѣзо. Напротивъ, когда осаждаютъ такимъ же образомъ никкель, то первые

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

2) Koenigsberger и Müller, *Physikalische Zeitschrift*, т. VI, $\frac{1}{2}$ стр. 847; 1905

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

слои имѣютъ болѣе сильныя магнитныя свойства, чѣмъ послѣдующіе, и, лишь начиная съ толщины около 200μ, осаждаются слои съ вполне опредѣленными магнитными свойствами.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

²⁾ См. Н. Le Chatelier, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 26 іюля 1909.

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

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

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

ОДНОРОДНЫЯ СМѢСИ.

Изоморфизмъ. Смѣшанные кристаллы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Такъ, квасцы представляютъ собой двойныя сѣрнокислыя соли, соответствующія формулѣ $(\text{SO}_4)_2 \text{MM}'$, $12\text{H}_2\text{O}$, гдѣ М можетъ обозначать какой-либо изъ одновалентныхъ металловъ — калий, цезій, рубидій, талій, а также аммоній NH_4 , и М' есть одинъ изъ трехвалентныхъ металловъ — алюминій, хромъ, желѣзо и марганецъ. Квасцы кристаллизуются изъ своихъ чистыхъ растворовъ въ правильныхъ октаэдрахъ; если смѣшать ихъ растворы, то получатся смѣшанные кристаллы той же формы и любого состава; наконецъ, если погрузить въ растворъ однихъ какихъ-нибудь квасцовъ кристаллъ другихъ, то кристаллъ будетъ увеличиваться путемъ присоединенія слоевъ вторыхъ квасцовъ. Квасцы представляютъ собой идеальный типъ изоморфныхъ веществъ.

Ромбоэдрическія природныя углекислыя соли, имѣющія формулу CO_3M , гдѣ М обозначаетъ одинъ изъ металловъ — кальцій, цинкъ, марганецъ, желѣзо, магній, тоже образуютъ изоморфный рядъ: химическое строеніе ихъ одинаково, и существуютъ смѣшанные кристаллы съ такой же кристаллической формой, анализъ которыхъ показываетъ, что металломъ М является не одинъ лишь какой-нибудь изъ перечисленныхъ металловъ, но нѣсколько такихъ металловъ, смѣшанные другъ съ другомъ въ различныхъ пропорціяхъ. Но, съ одной стороны, углы ромбоэдровъ не совсѣмъ одинаковы въ различныхъ чистыхъ (или почти чистыхъ) углекислыхъ соляхъ и колеблются отъ величины $107^\circ 34'$, которая соответствуетъ джобериту, или углекислому магнію, до величины $105^\circ 5'$, соответствующей кальциту, или углекислому кальцію; наиболѣе часто встрѣчающіяся грани, видоизмѣняющія типичную форму, бываютъ неодинаковы въ различныхъ углекислыхъ соляхъ. Съ другой стороны, тѣ смѣшанные кристаллы, которые встрѣчаются наиболѣе часто, имѣютъ составъ, мало отличающійся отъ нѣкотораго простаго типа, который соответствуетъ, по видимому, особенно большой устойчивости; таковы нистомезитъ, близкій по своему составу къ CO_3Mg , CO_3Fe , мезитинъ приблизительно состава $2\text{CO}_3\text{Mg}$, CO_3Fe , доломитъ CO_3Ca , CO_3Mg . Наконецъ, мы видѣли (56), что фигуры травленія и свойства упругости обнаруживаютъ между этими углекислыми солями различія въ дис-

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

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

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

140.—Извѣстны еще вещества, имѣющія сходныя кристаллическія формы и образующія смѣшанные кристаллы, но съ различнымъ химическимъ строеніемъ. Безводная сѣрнонатріевая соль SO_4Na_2 и гидратъ хромовонатріевой соли $\text{CrO}_4\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, оба орторомбической системы, кристаллизуются вмѣстѣ во всѣхъ количественныхъ отношеніяхъ. Въ полевыхъ шпатахъ мы находимъ кристаллическія смѣси альбита $\text{Si}_3\text{O}_8\text{NaAl}$ и анортита $\text{Si}_2\text{O}_8\text{CaAl}_2$; здѣсь слѣдуетъ замѣтить, что эти кристаллы принадлежатъ къ триклинической или анортической системѣ, диссиметрія которыхъ выражена наиболѣе ясно. Іодъ и бензолъ, орторомбической системы, образуютъ смѣшанные кристаллы.

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

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

142. — Существуютъ, наконецъ, вещества съ аналогичнымъ химическимъ составомъ, образующія смѣшанные кристаллы, хотя ихъ кристаллическія формы несходны между собой. Собственно говоря, образованіе смѣшанныхъ кристалловъ можно въ этомъ случаѣ объяснить тѣмъ, что одно или два изъ составляющихъ веществъ суть полиморфныя вещества, и что они могутъ получить кристаллическія формы, подобныя формамъ смѣшанныхъ кристалловъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ это объясненіе опирается на факты, въ другихъ оно имѣетъ чисто гипотетическій характеръ. Такъ, обыкновенные кристаллы сѣрнокислаго желѣза $SO_4Fe, 7H_2O$ принадлежатъ къ моноклинической системѣ, а сѣрнокислаго цинка $SO_4Zn, 7H_2O$ — къ орторомбической; эти двѣ сѣрнокислыя соли могутъ образовать смѣшанные кристаллы двухъ родовъ, одни моноклиническіе и другіе орторомбическіе. Если вызвать кристаллизацію насыщеннаго раствора сѣрнокислаго желѣза, введя въ него обыкновенный кристалль сѣрнокислаго цинка, орторомбической системы, то получатся орторомбическіе кристаллы сѣрнокислаго желѣза, имѣющіе такую же форму, какъ и кристаллы сѣрнокислаго цинка, и обратно, такимъ же самымъ образомъ можно получить моноклиническую разновидность сѣрноцинковой соли. Здѣсь можно, слѣдовательно, сказать, что въ орторомбическихъ смѣшанныхъ кристаллахъ смѣшаны другъ съ другомъ орторомбическія разновидности обоихъ сульфатовъ, а въ моноклиническихъ смѣшанныхъ кристаллахъ — моноклиническія разновидности, такъ что эти два сульфата оказываются двояко изоморфными. — Составъ обоихъ родовъ смѣшанныхъ кристалловъ можетъ, впрочемъ, измѣняться лишь въ опредѣленныхъ границахъ: составъ орторомбическихъ смѣшанныхъ кристалловъ колеблется между чистой сѣрноцинковой солью и приблизительно 10%-ной концен-

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

траціей сѣрножелѣзной соли, а составъ моноклиническихъ смѣшанныхъ кристалловъ—отъ чистой сѣрножелѣзной соли приблизительно до 75%-ной концентраціи сѣрноцинковой соли.

Въ предыдущемъ случаѣ можно было получить искусственнымъ путемъ кристаллическія разновидности двухъ составляющихъ веществъ, имѣющія кристаллическія формы, сходныя съ формами обоихъ родовъ смѣшанныхъ кристалловъ, но въ другихъ случаяхъ кристаллическія разновидности, сходныя съ смѣшанными кристаллами, неизвѣстны. Такъ, безводная хлорноватокаліевая соль ClO_3K и хлорноватонатріевая ClO_3Na образуютъ смѣшанные клиноромбическіе кристаллы во всѣхъ количественныхъ отношеніяхъ; между тѣмъ для первой соли извѣстна лишь кубическая разновидность, а для второй—клиноромбическая.

Трихроматы калия и аммонія даютъ другой примѣръ, интересный тѣмъ, что онъ соотвѣтствуетъ тремъ родамъ смѣшанныхъ кристалловъ ¹⁾; единственныя устойчивыя разновидности, извѣстныя для этихъ веществъ,—моноклиническая для первой и орторомбическая для второй; они образуютъ три рода смѣшанныхъ кристалловъ, составъ которыхъ мѣняется въ извѣстныхъ предѣлахъ: орторомбическіе кристаллы, аналогичные аммоніевой разновидности, моноклиническіе, аналогичные калиевой разновидности, а также гексагональные смѣшанные кристаллы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

147. — Кристаллографическія свойства смѣшанныхъ кристалловъ. — Смѣшанные кристаллы, образуемые двумя веществами съ сходными кристаллическими формами и немного отличными другъ отъ друга углами, имѣютъ углы промежуточной величины, которые можно вычислить съ приближеніемъ изъ ихъ состава по правилу пропорціональности. Таковъ случай карбонатовъ, занимающихъ промежуточное положеніе между ромбоэдрическими карбонатами (139).

Въ случаѣ смѣшанныхъ кристалловъ, состоящихъ изъ двухъ веществъ съ различными кристаллическими формами, чаще всего существуютъ двѣ разновидности смѣшанныхъ кристалловъ, при чемъ каждая изъ нихъ имѣетъ форму одного изъ составляющихъ веществъ и составъ, который колеблется между этимъ веществомъ въ чистомъ состояніи и смѣсью его съ нѣкоторымъ количествомъ другого; примѣры такихъ кристалловъ мы видѣли выше (сѣрноцинковая и сѣрножелезная соли, азотнокаліевая и азотнорубидіевая соли при обыкновенной температурѣ).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

ГЕТЕРОГЕННЫЯ (НЕОДНОРОДНЫЯ) СМѢСИ.

Сплавы металловъ.--- Смѣси солей.

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

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

150.—Чтобы выяснить составъ этихъ смѣсей, удобнѣе всего послѣдить явленія, происходящія при затвердѣваніи расплавленной смѣси. Такъ мы и сдѣлаемъ, и съ этой цѣлью мы будемъ выбирать наши примѣры либо между смѣсями солей, либо между металлическими сплавами, которые особенно легко поддаются объясненію, и изученіе которыхъ за послѣднее время сдѣлало большіе успѣхи ¹⁾.

151.— Возьмемъ сначала простой случай двухъ веществъ, которыя не образуютъ ни опредѣленныхъ соединеній, ни смѣшанныхъ кристалловъ. Примѣромъ могутъ служить олово и свинецъ, которые въ жидкомъ состояніи смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ ²⁾. При охлажденіи расплавленной смѣси олова и свинца частицы, переходящія въ твердое состояніе въ моментъ, когда начинается отвердѣваніе, образуются отъ одного изъ чистыхъ металловъ, олова или свинца, смотря по составу смѣси.

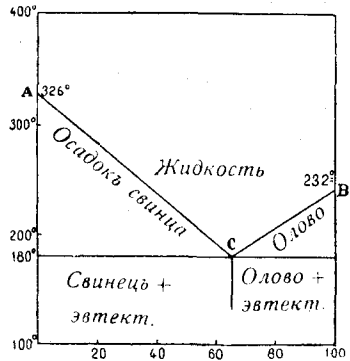
Будемъ исходить, напримѣръ, отъ чистаго свинца; онъ затвердѣваетъ при температурѣ около 326° , и отвердѣваніе совершается полностью при постоянной температурѣ. Сплавъ, содержащій немного олова, начинаетъ отвердѣвать при температурѣ ниже 326° ; чѣмъ больше олова, тѣмъ ниже температура, и это пониженіе происходитъ до тѣхъ поръ, пока количество олова не достигнетъ 64%, послѣ чего отвердѣваніе совершается полностью при температурѣ 180° . Можно представить температуру начала отвердѣванія посредствомъ линіи AC фигуры 12, въ которой ординаты выражаютъ температуру, а абсциссы—количество олова по отношенію ко всей массѣ жидкой смѣси (и, слѣдовательно, справа налѣво—относительное количество

¹⁾ См. о сплавахъ: „Contribution à l'étude des alliages“ (A. Carnot, Charpy, Le Chatelier, M-me Curie, Gautier, Goutal, Guillaume, Osmond, Roberts-Austen, Roozeboom), издана Обществомъ поощренія національной промышленности, Paris, Chamerot et Renard, 1901.—L. Guillet, „Les alliages métallique“ 2 т.; и „Traitements thermiques des Produits métallurgiques“ (1909), Paris, Dunod et Pinat.—J. Cavalier, „Leçons sur les alliages métalliques“, Paris, Vuibert et Nony, 1909.—G. Tammann, *Revue Générale des Sciences*, 15 мая 1909 г. Относительно этихъ вопросовъ въ *Revue de Métallurgie* можно найти помимо специальныхъ мемуаровъ еще и статьи общаго характера

²⁾ Для сплавовъ и смѣсей расплавленныхъ солей мы каждый разъ будемъ брать примѣры, удовлетворяющіе этому условію; это наиболѣе важныя примѣры, и ими можно ограничиться для пониманія конституціи твердыхъ смѣсей. Ниже я скажу нѣсколько словъ о смѣсяхъ, которыя не удовлетворяютъ этому условію.

свинца). Эта линия и аналогичная линия *BC* представлены прямыми; точный видъ ихъ мало извѣстенъ, хотя, впрочемъ, онъ мало отличается отъ прямой линіи.

Прослѣдимъ отвердѣваніе одного изъ такихъ сплавовъ, напри- мѣръ, того, который получается изъ жидкости, содержащей 90% свинца и 10% олова. Онъ начинаетъ плавиться приблизительно при 300° ; отъ жидкой смѣси отдѣляется чистый свинецъ, образуя маленькіе кристаллы, распределенные беспорядочно по всей массѣ; жидкая смѣсь обогащается такимъ образомъ оловомъ, и точка отвердѣванія ея понижается; отвердѣваніе свинца продолжается, при чемъ температура постепенно понижается; при 180° смѣсь содержитъ твердую часть, состоящую, смотря по скорости охлажденія, изъ болѣе или менѣе крупныхъ кристалловъ свинца, и изъ жидкой части, содержащей 36% свинца и 64% олова; что при этомъ происходитъ, мы вскорѣ увидимъ.



Фиг. 12.

Если мы займемся теперь изученіемъ отвердѣванія сплавовъ съ переменнымъ составомъ, исходя отъ чистаго олова, то найдемъ, что отвердѣваніе, которое у олова совершается при 232° , начинается при температурѣ, которая тѣмъ ниже, чѣмъ больше количество свинца (линія *BC*); въ одномъ изъ этихъ сплавовъ, богатыхъ оловомъ, сначала отвердѣваетъ олово, и это происходитъ до тѣхъ поръ, пока температура не понизится до 180° ; въ этотъ моментъ жидкость имѣетъ тотъ же составъ, какой мы только-что указали: 64% олова и 36% свинца.

Такимъ образомъ, въ этихъ сплавахъ какъ одного, такъ и другого рода, мы приходимъ къ точкѣ, которая принадлежитъ одновременно линіи *AC*, соотвѣтствующей выдѣленію въ твердомъ видѣ свинца, и линіи *BC*, соотвѣтствующей выдѣленію въ твердомъ видѣ олова; опытъ показываетъ, что вся жидкая масса переходитъ тогда въ твердое состояніе при постоянной температурѣ, включая въ себѣ образовавшіеся уже кристаллы олова или свинца.

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

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

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

Тотъ же случай мы встрѣчаемъ и въ бинарныхъ смѣсяхъ съ неметаллическими компонентами, напримѣръ, въ изученныхъ Г. Ле-Шателье ¹⁾ смѣсяхъ солей, полученныхъ путемъ сплавленія. Такъ, сплавленные смѣси хлористаго натрія NaCl съ углекислымъ натріемъ CO_3Na_2 въ отношеніи отвердѣванія проявляютъ такія же

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

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

Приведемъ нѣсколько другихъ примѣровъ того же рода, соотвѣтствующихъ другимъ, неметаллическимъ веществамъ смѣси бензола съ бензойной кислотой (эвтектическая смѣсь содержитъ 95% бензола, эвтектическая точка при $4,2^{\circ}$); смѣси уксусной кислоты съ бензоломъ (эвтектическая смѣсь содержитъ 64% бензола, эвтектическая точка — при 9°).

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

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

творимости выдѣляющагося вещества въ жидкости, отъ которой оно начинаетъ отдѣляться, или, что сводится къ тому же, какъ кривыя, представляющія измѣненіе условій равновѣсія между соприкасающимися другъ съ другомъ жидкостью и твердымъ тѣломъ.

Слѣдовало бы разсмотрѣть измѣненія, которыя могутъ совершаться въ смѣсяхъ ниже температуры полного отвердѣванія, но удобнѣе будетъ продолжать изученіе явленій, которыя совершаются при отвердѣваніи и даютъ возможность опредѣлить конституцію гетерогенныхъ смѣсей въ томъ состояніи, въ которомъ онѣ находятся послѣ отвердѣванія; ниже мы увидимъ, какія превращенія могутъ произойти вслѣдъ за тѣмъ.

Слѣдуетъ замѣтить еще, что условія отвердѣванія, какъ мы ихъ изложили, соотвѣтствуютъ обыкновенному давленію; при давленіяхъ же, весьма отличныхъ отъ обыкновеннаго, явленія нѣсколько измѣняются, такъ какъ температуры измѣненій состоянія измѣняются вмѣстѣ съ давленіемъ; мы здѣсь, однако, не будемъ заниматься этими измѣненіями, которыя для смѣсей, впрочемъ, мало изучены.

154. — Возвращаясь къ изученію бинарныхъ смѣсей, возьмемъ случай, когда вещества, которыя начинаютъ выдѣляться изъ жидкой смѣси, представляютъ собой либо одинъ изъ компонентовъ въ чистомъ видѣ, либо же соединеніе обоихъ компонентовъ. Предположимъ сначала, что мы имѣемъ дѣло съ однимъ лишь соединеніемъ. Кривая, представляющая начало отвердѣванія, состоитъ въ этомъ случаѣ изъ трехъ частей, соотвѣтствующихъ каждому изъ двухъ веществъ и соединенію; смотря по формѣ вѣтви, соотвѣтствующей соединенію, могутъ представиться нѣсколько случаевъ. Примѣры, изученные нами вначалѣ, относятся къ случаямъ растворовъ солей въ водѣ, которые могутъ въ началѣ отвердѣванія дать либо ледъ, либо безводную соль, либо же одну (или нѣсколько) гидратныхъ солей, представляющихъ собой соединенія воды съ солью¹⁾; но мы разсмотримъ здѣсь еще наши первые примѣры, взятые изъ области металлическихъ сплавовъ.

1) Собственно говоря, это соединенія особаго рода, въ которыхъ каждую молекулу можно разсматривать, какъ образовавшуюся путемъ соединенія нѣсколькихъ молекулъ, сохраняющихъ свой собственный составъ; эти соединенія часто называются молекулярными.

1) Кривая отвердѣванія сплавовъ магнія съ цинкомъ имѣеть форму, изображенную на фиг. 13; вѣтвь AB соотвѣтствуетъ осажденію магнія, BCD осажденію соединенія $MgZn_2$ и вѣтвь DE — цинка. Въ этомъ случаѣ максимумъ C соотвѣтствуетъ составу соединенія $MgZn_2$ (это было установлено теоретическимъ путемъ и провѣрено на опытѣ); поэтому, если жидкая смѣсь имѣеть въ точности такой составъ (около 16% магнія), то при охлажденіи образуется исключительно это со-

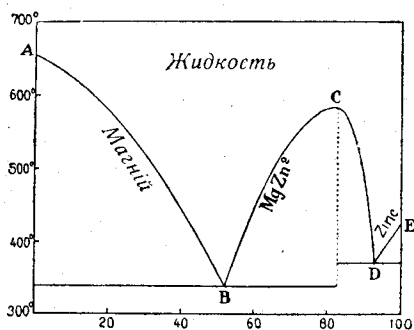
единеніе, приблизительно при 580° . Въ смѣсяхъ, содержащихъ болѣе 16% магнія, отвердѣваніе приводитъ къ явленіямъ, совершенно аналогичнымъ съ тѣми, которыя были описаны для сплавовъ олово-свинець съ той лишь разницей, что чистый металл олово замѣненъ соединеніемъ $MgZn_2$; температура понижается до 344° , при чемъ

въ случаѣ смѣсей, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ части AB , выдѣляется магній, а въ случаѣ смѣсей, соотвѣтствующихъ части BC , выдѣляется соединеніе $MgZn_2$. Отвердѣваніе заканчивается образованіемъ твердой эвтектической смѣси изъ магнія и $MgZn_2$, совершенно аналогичной по своимъ свойствамъ съ эвтектической смѣсью олово-свинець.

Въ смѣсяхъ, содержащихъ меньше 16% магнія, явленія тѣ же, но на этотъ разъ съ компонентами $MgZn_2$ и цинкомъ, и при 368° образуется эвтектическая смѣсь цинкъ- $MgZn_2$.

Такимъ образомъ сплавы магній-цинкъ могутъ послѣ отвердѣванія обладать, въ зависимости отъ состава, слѣдующимъ строеніемъ: кристаллы магнія, находящіеся въ видѣ включеній въ эвтектической смѣси $Mg-MgZn_2$, кристаллы $MgZn_2$, включенные въ ту же эвтектическую смѣсь, и кристаллы $MgZn_2$, или цинка, включенные въ эвтектическую смѣсь $Zn-MgZn_2$; въ частныхъ случаяхъ они могутъ состоять изъ одного изъ этихъ эвтектикумовъ или соединенія $MgZn_2$.

Дадимъ аналогичный примѣръ, соотвѣтствующій неметаллическимъ компонентамъ: изъ расплавленной смѣси углекалиевой соли съ углекислотной можетъ выдѣлиться либо одинъ изъ этихъ карбонатовъ,



Фиг. 13.

либо двойная углекислая соль калия и литія; вѣтвь кривой отвердѣванія, соотвѣтствующая послѣднему веществу имѣеть максимумъ, и строеніе твердой смѣси обнаруживаетъ такія же измѣненія, какъ и строеніе сплавовъ цинкъ-магній.

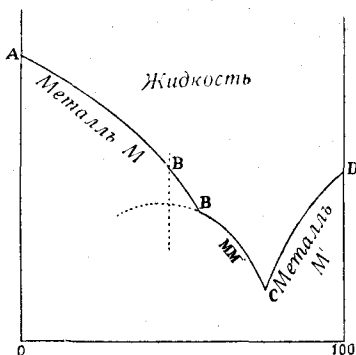
2) Можетъ случиться, что часть кривой отвердѣванія, соотвѣтствующая соединенію, не имѣеть максимума. Повидимому, примѣръ такого случая съ образованіемъ одного единственнаго соединенія, неизвѣстенъ (однако, быть можетъ, таковы сплавы калия и натрія); но это часто бываетъ въ бинарныхъ смѣсяхъ, которыя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

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

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

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

Разсмотримъ теперь сплавъ изъ области $B'B$, т. е. менѣе богатый металломъ M , чѣмъ соединеніе MM' . При отвердѣваніи вначалѣ имѣютъ мѣсто такія же явленія, какъ и для сплавовъ предыдущей области AB' ; выдѣляется въ твердомъ видѣ металлъ M , и, когда температура достигаетъ уровня, со-



Фиг. 14.

отвѣтствующаго точкѣ B , начинается образованіе соединенія MM' на счетъ жидкости и выдѣлившагося уже металла. Но такъ какъ здѣсь вся смѣсь менѣе богата металломъ M , чѣмъ соединеніе MM' , то наступаетъ моментъ, когда выдѣлившееся количество металла M истощается, и смѣсь содержитъ лишь соединеніе MM' и избытокъ жидкости. Температура снова начинаетъ падать въ то самое время, какъ соединеніе MM' продолжаетъ выдѣляться въ твердомъ видѣ (кривая BC), пока температура не достигнетъ эвтектической точки C ; при этой температурѣ отвердѣваніе заканчивается выдѣленіемъ твердой эвтектической смѣси $M'-MM'$, составъ которой получила жидкость.

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

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

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

понента образуютъ нѣсколько соединеній за исключеніемъ случая твердаго раствора; соотвѣтственныя явленія, отличающіяся бѣльшей сложностью, сводятся къ предыдущимъ. Дадимъ нѣсколько примѣровъ. Мѣдь и магній¹⁾ даютъ два соединенія Cu_2Mg и CuMg_2 , и каждому соединенію соотвѣтствуетъ вѣтвь съ максимумомъ для кривой отвердѣванія: здѣсь имѣются, слѣдовательно, три эвтектики $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{Mg}$, $\text{Cu}_2\text{Mg}-\text{CuMg}_2$ и CuMg_2-Mg , вслѣдствіе чего для твердыхъ сплавовъ мѣдь-магній число компонентовъ равно 7 (два металла, два соединенія и три эвтектики).

Магній и висмутъ²⁾ образуютъ одно лишь соединеніе Bi_2Mg_3 , и часть кривой отвердѣванія, соотвѣтствующая осажденію этого соединенія, имѣетъ максимумъ, какъ кривая на фиг. 13 (сплавы $\text{Mg}-\text{Zn}$); но здѣсь эта часть кривой простирается до чистаго висмута, такъ что для этихъ сплавовъ существуетъ только одна эвтектика $\text{Mg}-\text{Bi}_2\text{Mg}_3$, и въ сплавахъ магнія съ висмутомъ чистый висмутъ играетъ ту же самую роль, какую эвтектика $\text{Mg}-\text{Zn}_2-\text{Zn}$ играетъ въ сплавахъ магній-цинкъ.

Висмутъ и натрій³⁾ даютъ два соединенія NaBi и Na_2Bi ; первому соотвѣтствуетъ вѣтвь кривой отвердѣванія безъ максимума, а второму — вѣтвь съ максимумомъ, продолжающаяся до чистаго натрія. Эти сплавы могутъ поэтому дать слѣдующее: висмутъ или соединеніе NaBi , включенные въ эвтектику $\text{Bi}-\text{NaBi}$, смѣси NaBi съ Na_2Bi , смѣси Na_2Bi съ натріемъ, а также предѣльныя системы, соотвѣтствующія эвтектикѣ и двумъ соединеніямъ.

Дадимъ еще примѣръ, соотвѣтствующій неметаллическимъ веществамъ: жидкія смѣси іода и хлора (изученныя, начиная отъ чистаго іода до смѣсей, содержащихъ одинъ атомъ іода на три хлорныхъ) осаждаютъ при охлажденіи либо іодъ, либо соединеніе ICl , либо соединеніе ICl_3 ; вѣтвь кривой, соотвѣтствующая ICl , имѣетъ максимумъ, и кривая отвердѣванія въ цѣломъ совершенно аналогична кривой на фиг. 13. Въ этихъ смѣсяхъ находятся, слѣдовательно, двѣ эвтектики: іодъ- ICl и $\text{ICl}-\text{ICl}_3$.

156. — Наконецъ, водные растворы солей, кислотъ и оснований даютъ намъ многочисленныя примѣры явленій, аналогичныхъ съ только-

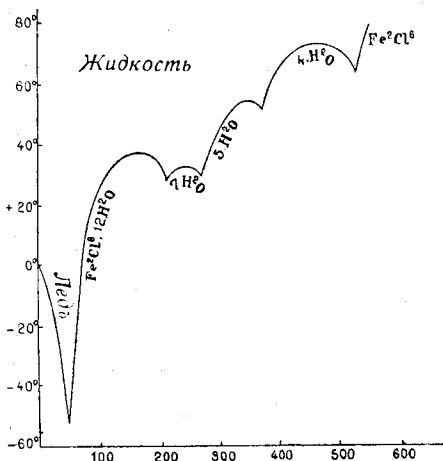
¹⁾ См. Cavalier, „Leçons sur les alliages métalliques“. Стр. 254.

²⁾ *Ibidem*, стр. 87.

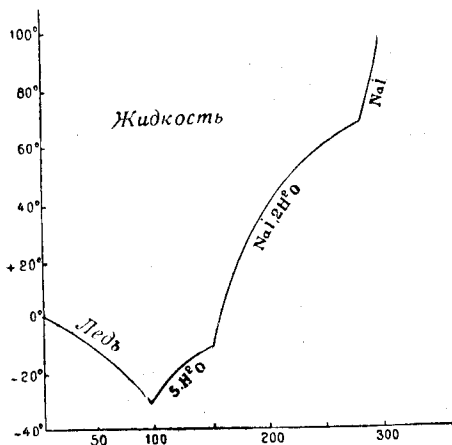
³⁾ *Ibidem*, стр. 94.

что изложенными. Смотря по концентрации раствора, могут выдѣлиться нѣсколько гидратовъ, а также ледъ и безводная соль, и каждому изъ этихъ веществъ соответствуетъ вѣтвь кривой. Приведемъ нѣсколько примѣровъ изъ числа наиболѣе интересныхъ.

Изъ растворовъ хлорнаго желѣза выдѣляется сперва либо ледъ, либо одинъ изъ гидратовъ Fe_2Cl_6 , $12\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{Cl}_6$, $7\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{Cl}_6$, $5\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{Cl}_6$, $4\text{H}_2\text{O}$, либо же безводный хлоридъ. Каждому изъ этихъ гидратовъ соответствуетъ вѣтвь кривой отвердѣванія (или растворимости), имѣющая максимумъ, и поэтому существуютъ пять эвтектикъ: одна изъ льда и гидрата съ $12\text{H}_2\text{O}$, другая—изъ безводной соли и гидрата съ $4\text{H}_2\text{O}$, а каждая изъ прочихъ—изъ двухъ гидратовъ (см. фиг. 15, на которой абсциссы выражаютъ въ граммахъ массы соли Fe_2Cl_6 , растворенныя въ 100 граммахъ воды). Мы имѣемъ здѣсь, слѣдовательно, многочисленныя примѣры перваго случая, рассмотрѣнные въ параграфѣ 154.



Фиг. 15.



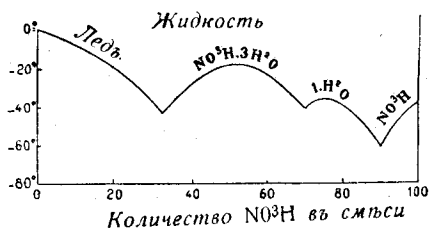
Фиг. 16.

Иодистый натрій можетъ дать два гидрата съ $5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{O}$, или безводную соль, и вѣтви, соответствующія двумъ гидратамъ, не имѣютъ максимума, такъ что тутъ мы имѣемъ примѣры, соответствующіе второму случаю того же самага параграфа (фиг. 16, абсциссы имѣютъ то же значеніе, какъ и на фиг. 15).

Я приведу еще случай растворовъ азотной кислоты; на фиг. 17 съ достаточной

ясностью указаны явленія, обусловливаемыя ихъ отвердѣваніемъ ¹⁾.

157. — Случай образованія смѣшанныхъ кристалловъ. — До сихъ поръ мы разсматривали случаи, въ которыхъ вещества, переходя



Фиг. 17.

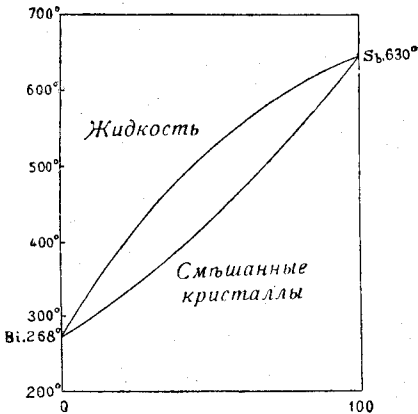
дѣнія въ твердое состояніе въ началѣ отвердѣванія бинарной смѣси, суть либо одно изъ этихъ двухъ веществъ, либо же опредѣленное соединеніе, т. е. вещества съ вполне опредѣленнымъ (постояннымъ) составомъ. Часто также два вещества могутъ образовать смѣшанные кристаллы или твердые растворы.

Особенно часто это происходитъ съ металлическими сплавами: металлы большей частью имѣютъ весьма близкія кристаллическія формы (82); многіе металлы бываютъ кубической системы, другіе — ромбоэдрической системы съ типичной формой, весьма мало отличающейся отъ куба; это обстоятельство благоприятствуетъ образованію металлическихъ смѣшанныхъ кристалловъ. По мѣрѣ болѣе глубокаго изученія металлическихъ сплавовъ все болѣе и болѣе выясняется важная роль смѣшанныхъ кристалловъ; такіе кристаллы были обнаружены въ сплавахъ, которые при первоначальномъ изслѣдованіи были отнесены къ одной изъ предшествующихъ категорій.

158. — Простѣйшій случай — тотъ, когда два вещества образуютъ непрерывный рядъ смѣшанныхъ кристалловъ всевозможныхъ составовъ. Отвердѣвшая смѣсь образуется въ этомъ случаѣ исключительно смѣшанными кристаллами, но отвердѣваніе не совершается сразу при постоянной температурѣ. Дѣйствительно, смѣшанные кристаллы, которые начинаютъ выдѣляться изъ расплавленной смѣси, не имѣютъ состава этой смѣси; по мѣрѣ дальнѣйшаго отвердѣванія составъ остающейся жидкости измѣняется, температура мѣняется, и составъ смѣшанныхъ кристалловъ, которые продолжаютъ осаждаться, тоже мѣняется. Если охлажденіе совершается съ доста-

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

точной медленностью, то смѣшанные кристаллы различныхъ составовъ, которые осаждаются во время отвердѣванія, стремятся, благодаря диффузіи, принять равномѣрный составъ, и къ моменту окончанія отвердѣванія масса состоитъ исключительно изъ смѣшанныхъ кристалловъ, имѣющихъ составъ смѣси. Такимъ образомъ, когда измѣненія температуры достаточно медленны, чтобы устойчивое состояніе могло установиться въ каждый моментъ, то отвердѣвая



Фиг. 18.

дыдущія, отвердѣваніе простирается въ области между двумя кривыми аналогичной формы, находящимися на большемъ или меньшемъ разстояніи одна отъ другой; эти двѣ кривыя сходятся въ точкахъ, соответствующихъ отвердѣванію каждаго изъ веществъ, составляющихъ смѣсь; форма ихъ бываетъ, впрочемъ, довольно разнообразна, но на этомъ пунктѣ я не буду останавливаться.

Подъ этотъ случай подходятъ сплавы золото-серебро, золото-мѣдь, золото-платина, сурьма-висмутъ, мѣдь-никкель, смѣси другихъ простыхъ веществъ, хлора съ бромомъ, іода съ бромомъ, смѣси солей, полученныхъ путемъ плавленія, бромистой ртути съ іодистой, сѣрноокислаго натрія съ сѣрноокислымъ калиемъ, сѣрнатріевой и хромовонатріевой солей и др.

Напримѣръ, на фиг. 18 представлена діаграмма отвердѣванія сплавовъ висмута съ сурьмой.

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

смѣсь состоитъ изъ одного только вещества—изъ смѣшанныхъ кристалловъ, имѣющихъ составъ смѣси. По своей структурѣ она аналогична съ чистыми веществами кристаллической структуры, которую мы рассмотрѣли выше, т. е. она представляетъ собой смѣсь кристалловъ, болѣе или менѣе дурно развитыхъ и расположенныхъ по всевозможнымъ направленіямъ.

Такимъ образомъ на діаграммѣ такого рода, какъ пред-

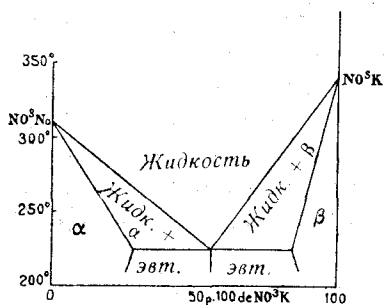
могутъ образоваться лишь въ извѣстныхъ количественныхъ отношеніяхъ. Тогда могутъ представиться два случая: либо имѣть мѣсто взаимная растворимость, т. е. могутъ образоваться два ряда смѣшанныхъ кристалловъ такимъ образомъ, что въ каждомъ изъ двухъ веществъ растворяется другое въ количествѣ отъ 0 до нѣкоторой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

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

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

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

То же самое можно сказать о другихъ смѣсяхъ солей, на примѣръ,



Фиг. 19.

объ азотнокислыхъ соляхъ калия и таллія и нѣкоторыхъ бинарныхъ сплавахъ, на примѣръ, сплавахъ серебра съ мѣдью; раньше полагали, что послѣдніе сплавы состоятъ изъ самихъ металловъ, но въ дѣйствительности мы имѣемъ здѣсь смѣшанные кристаллы, содержащіе отъ 0 до 2% мѣди или отъ 0 до 2% серебра.

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

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

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

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

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

дые растворы, содержащіе отъ 0 до 15% сурьмы, 2) соединеніе Ag_3Sb и 3) чистая сурьма. Соединеніе Ag_3Sb образуетъ съ чистой сурьмой эвтектическую смѣсь, а съ твердымъ растворомъ — смѣси максимальнаго содержанія, вслѣдствіе чего возможно слѣдующее: 1) смѣшанные кристаллы серебра и сурьмы переменнаго состава (можно было бы сказать также, что эти смѣшанные кристаллы представляютъ собою растворъ соединенія Ag_3Sb въ серебрѣ); 2) смѣси соединенія Ag_3Sb и смѣшанныхъ кристалловъ съ максимальнымъ содержаніемъ 3) кристаллы соединенія Ag_3Sb , включенные въ эвтектическую смѣсь $\text{Sb}-\text{Ag}_3\text{Sb}$; 4) кристаллы сурьмы, включенные въ эту эвтектическую смѣсь.

Сплавы мѣди съ оловомъ, т. е. обыкновенныя бронзы 1) выделяютъ въ началѣ отвердѣванія при возрастающемъ содержаніи олова: 1) богатые мѣдью смѣшанные кристаллы, которые по нѣкоторымъ различіямъ въ свойствахъ можно раздѣлить на три группы; 2) соединеніе Cu_3Sn ; 3) соединеніе CuSn ; 4) олово. Только эти два послѣдніе компонента образуютъ эвтектическую смѣсь, и эти сплавы могутъ имѣть составы, аналогичные тѣмъ, которые мы только-что видѣли въ сплавахъ серебра съ сурьмой, но сверхъ того сплавы эти могутъ представлять собой смѣси двухъ приведенныхъ только-что соединеній, или еще смѣси этихъ двухъ соединеній съ эвтектической смѣсью.

* * *

161. — Чтобы дать понятіе о сравнительной частотѣ разсмотрѣнныхъ нами различныхъ случаевъ, я заимствую изъ книги Г. Бруни²⁾ статистическій обзоръ результатовъ, полученныхъ Тамманномъ и его учениками при изученіи 143 паръ простыхъ веществъ; почти всѣ эти вещества — металлы (за исключеніемъ Cl, Br, I, S, Se, Te); въ 114 изъ этихъ паръ два расплавленныхъ вещества смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ, и эти пары подраздѣляются слѣдующимъ образомъ:

6 паръ веществъ, не образующихъ ни соединеній, ни смѣшанныхъ кристалловъ;

1) Ibidem, стр. 259. — Guillet, „Produit métallurgiques“, стр. 244. Paris, Dunod et Pinat, 1909.

2) „Feste Lösungen und Isomorphismus“, стр. 123. — Подробности см. въ статьѣ Тамманна въ *Revue Générale des Sciences*, 15 мая 1909. — Мемуары по этому вопросу появились главнымъ образомъ въ *Zeitschrift für anorganische Chemie*.

19 парь веществъ, образующихъ соединенія, но не дающихъ смѣшанныхъ кристалловъ;

23 пары веществъ, образующихъ смѣшанные кристаллы во всѣхъ пропорціяхъ;

пары веществъ, образующихъ смѣшанные кристаллы въ ограниченномъ количественномъ отношеніи: два ряда изъ 7, одинъ рядъ изъ 12 парь;

30 парь веществъ, образующихъ смѣшанные кристаллы и соединенія.

Относительно нѣкоторыхъ парь, не вошедшихъ въ предыдущій перечень, остается сомнѣніе, не существуютъ ли, можетъ быть, смѣшанные кристаллы съ очень малымъ содержаніемъ одного изъ веществъ; но даже не считая ихъ, мы видимъ, что 72 пары, т. е. наибольшее число, даютъ смѣшанные кристаллы.

Наконецъ, въ 29 изъ этихъ парь два расплавленныхъ вещества не смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ и образуютъ два жидкихъ слоя различныхъ составовъ (примѣры: Na Mg, Ag Fe, Zn Pb); явленія, обнаруживаемая этими парами, аналогичны тѣмъ, которыя были изложены; отвердѣваніе не происходитъ одновременно въ обоихъ слояхъ; оно начинается въ одномъ и, по исчезновеніи его, продолжается въ другомъ.

162. — Смѣси, содержащія болѣе двухъ веществъ. — Вышеизложеннаго достаточно, чтобы дать представленіе о конституціи бинарныхъ гетерогенныхъ смѣсей; понятно, какой сложностью могутъ отличаться смѣси, содержащія болѣе двухъ веществъ, и насколько трудно было бы изученіе ихъ безъ помощи правилъ, которыя даетъ термодинамика. Впрочемъ, даже съ ея помощью это изученіе представляетъ вообще очень большія трудности, и лишь для нѣсколькихъ простыхъ случаевъ оно можетъ считаться почти законченнымъ.

Однимъ изъ нихъ являются тройные сплавы висмутъ-олово-свинецъ Шарпи (Charpy). Эти металлы не образуютъ другъ съ другомъ ни соединеній, ни смѣшанныхъ кристалловъ, т. е. ихъ бинарные сплавы образуются подобно сплавамъ олова съ свинцомъ (151) и состоятъ изъ кристалловъ одного металла, включенныхъ въ эвтектическую смѣсь. При отвердѣваніи расплавленной смѣси этихъ трехъ металловъ сперва переходитъ въ твердое состояніе одинъ изъ металловъ, затѣмъ съ пониженіемъ температуры эвтектическая смѣсь

изъ двухъ металловъ, и во время выдѣленія ея температура продолжаетъ падать, пока жидкость не получитъ состава нѣкоторой эвтектической смѣси изъ трехъ металловъ, которая отвердѣваетъ полностью при постоянной температурѣ. Эта эвтектическая смѣсь содержитъ $52,5 \text{ Bi} + 32 \text{ Pb} + 15,5 \text{ Sn}$, и температура ея отвердѣванія равна 96° .

Но этотъ случай является исключительнымъ по своей простотѣ, и обыкновенно въ сплавахъ, содержащихъ болѣе двухъ металловъ, находятъ опредѣленные соединенія, эвтектическія смѣси и твердые растворы, смѣшанные другъ съ другомъ болѣе или менѣе сложнымъ образомъ.

163. — Другіе примѣры такихъ смѣсей, содержащихъ болѣе двухъ веществъ, мы находимъ въ растворахъ, содержащихъ два растворенныхъ вещества или болѣе.

Я приведу сперва примѣръ, относящійся къ смѣсямъ такъ называемыхъ сульфатовъ магніеваго ряда (сульфаты магнія, цинка, мѣди, желѣза, марганца, кадмія). Два сульфата мѣди и цинка, будучи растворены вмѣстѣ въ водѣ, могутъ дать, смотря по температурѣ, при которой начинается кристаллизація, и въ зависимости отъ относительнаго количества ихъ въ смѣси, три рода смѣшанныхъ кристалловъ: триклиническіе кристаллы, составъ которыхъ можетъ быть представленъ формулой $\text{SO}_4(\text{Cu}, \text{Zn}), 5\text{H}_2\text{O}$ съ переменнымъ содержаніемъ мѣди и цинка, клиноромбическіе кристаллы $\text{SO}_4(\text{Cu}, \text{Zn}), 7\text{H}_2\text{O}$ и орторомбическіе кристаллы, тоже съ 7 молекулами воды.

Приведемъ теперь случай, когда два растворенныя вещества, сульфаты калия и магнія, не образуютъ смѣшанныхъ кристалловъ, но даютъ двойныя соли, т. е. соединенія. Растворъ можетъ дать слѣдующія твердыя вещества: ледъ, безводный сульфатъ калия SO_4K_2 , гидраты сульфатовъ магнія $\text{SO}_4\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_4\text{Mg}, 7\text{H}_2\text{O}$, и двѣ двойныя соли $(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{Mg}, 4\text{H}_2\text{O}$.

Изучено множество аналогичныхъ системъ, или содержащихъ болѣе двухъ растворенныхъ солей, главнымъ образомъ Вантгоффомъ, Розебумомъ и ихъ учениками ¹⁾. Вантгоффъ и Мейергофферъ

¹⁾ Эти изслѣдованія большей частью опубликованы въ *Zeitschrift für physikalische Chemie*, изд. Вантгоффомъ и Оствальдомъ. Нѣсколько примѣровъ можно найти въ книгѣ: Duhem, „Thermodynamique et Chimie“, Paris, Hermann, 1902.

изслѣдовали главнымъ образомъ смѣси, образуемыя солями, находящимися въ растворенномъ состояніи въ морской водѣ; они дали полное объясненіе образованія морскихъ отложений, изъ которыхъ наибольшей извѣстностью пользуются такъ называемыя Стасфуртскія копи ¹⁾).

164. — Вліяніе скорости охлажденія. Превращенія гетерогенныхъ смѣсей въ твердомъ состояніи. — До сихъ поръ мы изучали лишь явленія, которыя имѣютъ мѣсто при отвердѣваніи смѣси; слѣдуетъ замѣтить, что нѣкоторыя изъ нихъ требуютъ участія веществъ, уже твердыхъ, напримѣръ, образованіе соединенія на счетъ жидкости и выдѣленнаго уже вещества (154, 2°), и въ особенности образованіе смѣшанныхъ кристалловъ опредѣленнаго состава (158). Устойчивыя состоянія могутъ тогда установиться лишь при достаточной медленности охлажденія, а быстрое охлажденіе можетъ привести смѣси къ другому твердому состоянію. Вліяніе скорости охлажденія еще болѣе велико, когда превращенія имѣютъ мѣсто въ смѣси, которая цѣликомъ находится въ твердомъ состояніи.

Подобныя превращенія часто происходятъ, когда смѣсь охлаждается отъ температуры своего полнаго отвердѣванія до обыкновенной температуры, и изученіе ихъ необходимо для пониманія состоянія смѣси при обыкновенной температурѣ. Эти переходы могутъ быть аллотропическими превращеніями одного изъ компонентовъ, простого вещества, соединенія или смѣшаннаго кристалла, или они могутъ представлять собой также образованіе или разложеніе даннаго компонента. Они совершаются съ большей или меньшей медленностью и могутъ вызвать замедленія, примѣры которыхъ мы видѣли при разсмотрѣніи превращеній чистыхъ веществъ.

Если мы желаемъ получить смѣсь, способную къ превращеніямъ въ твердомъ состояніи при обыкновенной температурѣ, то необходимо довести смѣсь весьма медленно до этой температуры такимъ образомъ, чтобы превращенія успѣли произойти.

Сказанное нами о скоростяхъ превращенія (87 — 90) примѣнимо также къ большей части превращеній, которыя возможны въ смѣсяхъ, и даетъ намъ возможность понять, что произойдетъ, когда какое-либо предыдущее условіе не выполняется. Данное превращеніе

¹⁾ Обзоръ этихъ работъ см. въ статьѣ Гобера (P. Gaubert, *Revue Générale des Sciences*, 1909, стр. 817.

въ общемъ возможно лишь въ опредѣленномъ промежуткѣ температуръ (скорость его, перейдя черезъ максимумъ, убываетъ по мѣрѣ пониженія температуры и становится равной или почти равной нулю); если этотъ промежутокъ былъ пройденъ во время охлажденія слишкомъ быстро, то превращеніе не успѣваетъ совершиться полностью, и смѣсь можетъ придти при обыкновенной температурѣ къ состоянію, которое не есть устойчивое состояніе, соотвѣтствующее этой температурѣ въ непрерывномъ послѣдовательномъ рядѣ устойчивыхъ состояній, но представляетъ собою другое состояніе, въ которомъ оказывается отчасти сохраненнымъ устойчивое состояніе при повышенной температурѣ. Это состояніе можетъ держаться неопредѣленное время, если обыкновенная температура находится внѣ промежутка температуръ, въ которомъ превращеніе можетъ имѣть мѣсто съ замѣтной скоростью. Смѣсь находится тогда, какъ принято говорить, въ метастабильномъ состояніи ¹⁾.

165. — Закалка. Отжигъ. Отпусканіе. — Подобное метастабильное состояніе хорошо извѣстно для стали. Полученіе его имѣло значеніе для приготовленія твердой стали, потому что компоненты стали, устойчивые при обыкновенной температурѣ, обладаютъ меньшей твердостью, чѣмъ компоненты, устойчивые при повышенной температурѣ; сохраненію ихъ благопріятствуетъ также быстрое охлажденіе стали, нагрѣтой до ярко краснаго каленія, — операция, которая называется закалкой. Но закалка можетъ имѣть мѣсто и для всякой другой смѣси, способной къ превращеніямъ въ твердомъ состояніи; наприкладъ, множество металлическихъ сплавовъ принимаютъ закалку: различные виды бронзы (мѣдь-олово), латуни (мѣдь-цинкъ) и другіе. Закалка не всегда, конечно, имѣетъ такое же дѣйствіе, какъ въ случаѣ стали: она сохраняетъ въ большей или меньшей степени при

¹⁾ Превращенія иногда отличаются такой медленностью, что невозможно сдѣлать охлажденіе достаточно медленнымъ, чтобы превращенія были полными: по этой именно причинѣ два рода смѣшанныхъ кристалловъ, предусматриваемые теоріей для сплавовъ желѣза съ никкелемъ, никогда не встрѣчаются въ изготовленныхъ сплавахъ, которые всегда (между опредѣленными границами (въ смыслѣ содержимыхъ количествъ) находятся въ метастабильномъ состояніи; но эти смѣшанные кристаллы встрѣчаются въ метеоритныхъ видахъ желѣза, охлажденіе которыхъ происходило несомнѣнно съ чрезвычайной медленностью (см. Guillet, „Produits métallurgiques“, стр. 300, ссылка на Осмона и Карто (Cartaud).

обыкновенной температурѣ свойства компонентовъ, устойчивыхъ при повышенной температурѣ.

Если вновь нагрѣвать смѣсь, взятую при обыкновенной температурѣ въ метастабильномъ состояніи, то превращеніе начинается при опредѣленной температурѣ и усиливается тѣмъ больше, чѣмъ выше поднимаютъ температуру, или чѣмъ дольше удерживаютъ данную температуру. Смотря по достигнутой температурѣ, можно либо совершенно уничтожить дѣйствіе закалки, и затѣмъ путемъ достаточно медленнаго охлажденія привести смѣсь въ устойчивое состояніе при обыкновенной температурѣ (эта операція называется отжигомъ), либо же только ослабить метастабильное состояніе, приобретенное вслѣдствіе закалки, напримѣръ, въ случаѣ стали уменьшить хрупкость (эта операція называется отпусканіемъ).

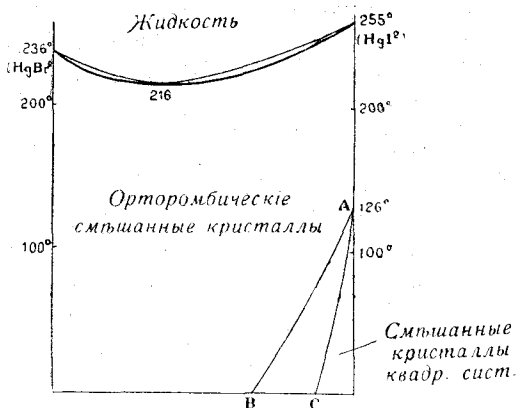
Чтобы объяснить всѣ дѣйствія отжига или отпуска, слѣдуетъ замѣтить, что немного продолженное нагрѣваніе можетъ измѣнить не только природу компонентовъ, но также и строеніе ихъ. Мы видѣли (73), что повышение температуры благопріятствуетъ увеличенію маленькихъ кристалловъ, составляющихъ металлъ (кристаллизація путемъ отжига), и что такимъ образомъ мы имѣемъ способъ возвратитъ кованому металлу разрушенное механической работой сравнительно крупнозернистое строеніе; то же самое происходитъ и съ различными компонентами смѣси: продолженный отжигъ въ общемъ увеличиваетъ размѣры зеренъ.

166.— Дадимъ теперь нѣсколько примѣровъ этихъ переходовъ въ твердомъ состояніи.

Возьмемъ первый примѣръ между смѣсями солей. О смѣсяхъ бромистой ртути съ іодистой мы уже упоминали выше, говоря о бинарныхъ смѣсяхъ, образующихъ непрерывный и полный рядъ смѣшанныхъ кристалловъ; двѣ кривыя, представляющія начало и конецъ отвердѣванія, имѣютъ форму, изображенную на фигурѣ 20; онѣ сходятся въ точкахъ плавленія 236° и 255° этихъ двухъ солей и имѣютъ еще одну общую точку при 216° . Эти смѣшанные кристаллы имѣютъ такую же кристаллическую форму, какъ и бромистая ртуть, принадлежащая къ орторомбической системѣ, и іодистая ртуть, которая при высокой температурѣ тоже даетъ орторомбическіе кристаллы (желтая іодистая ртуть); такимъ образомъ при высокой температурѣ эти двѣ соли обнаруживаютъ полный изоморфизмъ. Но іоди-

стое соединеніе при 126° испытываетъ превращеніе; ниже этой температуры она образуетъ кристаллы квадратной системы и имѣетъ красный цвѣтъ. Этотъ переходъ мы встрѣчаемъ и въ смѣшанныхъ кристаллахъ. Переходъ начинается при охлажденіи, при температурѣ, зависящей отъ состава смѣшанныхъ кристалловъ (кривая *AB*, фиг. 20); образуются смѣшанные кристаллы, имѣющіе такую же кристаллическую форму, какъ и іодистая соль квадратной системы. Подобно отвердѣванію этотъ переходъ не совершается сразу, но постепенно въ нѣкоторомъ температурномъ интервалѣ, вдоль котораго составъ смѣшанныхъ кристалловъ двухъ соприкасающихся разновидностей мѣняется непрерывнымъ образомъ; двѣ кривыя, ограничивающія переходъ *AB* и *AC*, выходятъ изъ точки перехода чистаго іодистаго соединенія; онѣ не тянутся черезъ всю діаграмму, такъ какъ переходъ не имѣетъ мѣста, когда относительное количество бромистой соли слишкомъ велико.

Въ видѣ второго примѣра рассмотримъ сплавы мѣди съ оловомъ, или различные виды бронзы. Мы видѣли (160), что бронза, богатая мѣдью, даетъ при отвердѣваніи смѣшанные кристаллы трехъ родовъ, смотря по пропорціямъ смѣси. Два рода смѣшанныхъ кристалловъ съ бѣльшимъ содержаніемъ олова подвергаются превращенію вблизи 500° , т. е. гораздо ниже температуры отвердѣванія соответствующихъ сплавовъ; они переходятъ въ другую разновидность смѣшанныхъ кристалловъ, болѣе твердую и болѣе хрупкую. Этому переходу подвержена бронза, содержащая приблизительно отъ 10% до 30% олова. Эти сплавы, достигшіе своего устойчиваго состоянія при обыкновенной температурѣ, оказываются, такимъ образомъ, довольно хрупкими. Если нагрѣть эти сплавы выше



Фиг. 20.

500° и быстро охладить, напримѣръ, погрузивъ ихъ въ воду, то переходъ почти не совершается, и сплавы приходятъ при обыкновенной температурѣ въ метастабильное состояніе, въ которомъ они отличаются большой ковкостью, чѣмъ въ первоначальномъ состояніи. Такимъ образомъ закаленная бронза въ противоположность закаленной стали отличается большей ковкостью, чѣмъ обыкновенная бронза.

167. — Сплавы желѣза съ углеродомъ. — Другимъ примѣромъ, имѣющимъ особенно важное значеніе, служатъ сплавы желѣза съ углеродомъ. Къ этимъ сплавамъ относятся различные виды стали и чугуна; точнѣе говоря, сталь — это сплавы, состоящіе главнымъ образомъ изъ желѣза и изъ углерода, количество котораго колеблется отъ 0 до 2% (рѣдко отъ 1 до 2%), и, кромѣ того, изъ неизбѣжной примѣси небольшого количества другихъ веществъ. Чугунъ содержитъ больше углерода, обыкновенно отъ 3 до 5%, но въ немъ всегда находится достаточно большое количество примѣсей, напримѣръ, марганца, кремнія, фосфора, сѣры, которыя могутъ, вмѣстѣ взятыя, составить нѣсколько сотыхъ частей смѣси; это тѣ самыя примѣси, которыя не вполне удаляются при техническихъ процессахъ, дающихъ возможность превращать чугунъ въ сталь, и которыя находятся въ послѣдней въ гораздо меньшемъ количествѣ.

Эти сорта желѣза, содержащіе углеродъ, хорошо изучены, такъ какъ они имѣютъ важное техническое значеніе; по своей конституціи они аналогичны другимъ сплавамъ, но отличаются особенной сложностью; эта конституція, впрочемъ, еще не вполне извѣстна. Я не буду излагать здѣсь вопроса во всей полнотѣ, но не безынтересно будетъ сказать нѣсколько словъ о сплавахъ желѣзо-углеродъ, содержащихъ менѣе 2% углерода, потому что они дадутъ намъ примѣры нѣсколькихъ явленій, аналогичныхъ тѣмъ, которыя мы рассматриваемъ, съ той особенностью, что эти явленія происходятъ въ твердомъ состояніи.

168. — Превращенія желѣза. — Превращенія сплавовъ желѣза съ углеродомъ находятся въ связи съ превращеніями самого желѣза. Въ настоящее время допускаютъ существованіе четырехъ твердыхъ аллотропическихъ состояній желѣза, которыя обозначаютъ черезъ α , β , γ и δ ; точки перехода ихъ приблизительно 760°, 890° и 1280°;

точка плавленія вблизи 1550° . Переходъ при 1280° характеризуется лишь измѣненіемъ парамагнитнаго состоянія желѣза (замѣтнымъ возрастаніемъ магнитной проницаемости ¹⁾); онъ мало изученъ и не имѣетъ вліянія на свойства сплавовъ; обыкновенно онъ не берется въ расчетъ, и принимаютъ, что область разновидности γ простирается отъ 890° до точки плавленія.

Остается, слѣдовательно, разсмотрѣть три разновидности α , β и γ ; кристаллографическія свойства ихъ изучены (Осмономъ и Карто) на небольшихъ кристаллахъ желѣза, которые можно было найти въ техническихъ продуктахъ, и на нѣсколькихъ малыхъ кристаллахъ, полученныхъ при химическихъ разложеніяхъ. Эти три разновидности принадлежатъ къ кубической системѣ; α и β имѣютъ формы, близкія къ кубу, съ видоизмѣняющими гранями на ребрахъ; съ кристаллографической точки зрѣнія онѣ совершенно сходны; разновидность γ имѣетъ формы, которыя представляютъ собой комбинаціи куба и октаэдра.

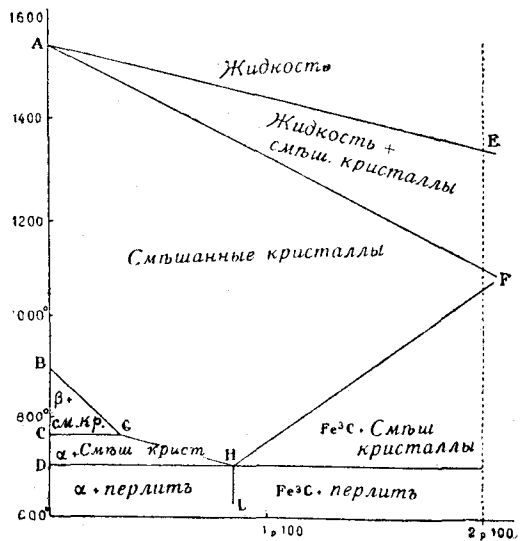
Переходъ при 890° , который служитъ границей областей устойчивости желѣза β и желѣза γ , характеризуется важнымъ измѣненіемъ нѣсколькихъ свойствъ. При переходѣ отъ разновидности β къ γ имѣетъ мѣсто сжатіе; электропроводность быстро понижается съ измѣненіемъ температуры ниже 890° , и медленно при температурахъ выше этой точки; термоэлектрическія свойства желѣза измѣняются у этой же температуры (Беллокъ (Bellok)). Переходъ отъ β къ γ вызываетъ явственное и рѣзкое поглощеніе теплоты; магнитныя свойства тоже обнаруживаютъ измѣненіе: выше 890° желѣзо явственно парамагнитно (58), и магнитная проницаемость его мѣняется съ температурой согласно закону Кюри (обратно пропорціоально абсолютной температурѣ); ниже 890° оно еще парамагнитно, но обнаруживаетъ спеціальныя особенности, которыя являются какъ бы остаткомъ желѣзомагнетизма, и измѣненіе магнитныхъ свойствъ съ температурой уже не слѣдуетъ закону Кюри. Здѣсь мы имѣемъ, слѣдовательно, точку перехода, характеризуемую явлениями, аналогичными тѣмъ, которыя имѣютъ мѣсто при измѣненіяхъ состоянія или обыкновенныхъ аллотропическихъ переходахъ.

Переходъ при 760° отмѣченъ двумя важными явлениями. Съ одной стороны, происходитъ потеря желѣзомагнитныхъ свойствъ: ниже 760°

¹⁾ Отношеніе намагничиванія къ производящему его магнитному полю.

железо может быть сильно намагничено, его магнитная проницаемость зависит от магнитного поля; выше же этой точки оно парамагнитно, магнитность его может быть обнаружена лишь с помощью тонких измерений, и магнитная проницаемость не зависит от магнитного поля. С другой стороны, при переходе от α к β имеет место поглощение теплоты, и изменение удельной теплоты с температурой весьма различно при температурах выше 760° и ниже этой температуры. Эта точка перехода не обнаруживается по изменению какого-либо из других свойств, термического расширения, электропроводности, термоэлектрических свойств. Однако, П. Вейс доказал ¹⁾ сверх того, что указанные термические явления, т. е. поглощение теплоты и изменение в ходе зависимости удельной теплоты от температуры, по его теории железомagnetизма суть следствия изменения магнитных свойств, так что в результате эта точка перехода обнаруживается лишь

по изменению магнитных свойств, чрезвычайно, впрочем, сильному. Следует заметить, что это изменение магнитных свойств не имеет рзкого характера, каким обыкновенно отличаются изменения свойства, сопровождающия аллотропический переход: оно растянуто на известном интервале температуры. Таким образом, переход при 760° кажется весьма отличным от перехода при 890° , и различия, существующия между разновидностями α и β , имеют, по видимому, специальную природу ²⁾.



Фиг. 21.

¹⁾ См. P. Weiss et Beck, *Journal de Physique*, 4-я серия, т. VII, стр. 249, 1908.

²⁾ См. P. Weiss, *Revue de metallurgie*, т. VI, стр. 680, июнь 1909.

169. — Превращенія сплавовъ желѣзо-углеродъ. — Мы будемъ разсматривать лишь сплавы, содержащіе менѣе 2% углерода; обзоръ превращеній представленъ діаграммой на фигурѣ 21.

Чистое желѣзо затвердѣваетъ вблизи 1550 (точка *A*) въ формѣ γ ; путемъ охлажденія оно превращается въ желѣзо β при 890° (*B*), и изъ разновидности β въ разновидность α при 760° (*C*).

Возьмемъ теперь смѣсь желѣзо-углеродъ въ жидкомъ состояніи; отвердѣваніе начинается, не доходя до 1550°, при тѣмъ болѣе низкой температурѣ, чѣмъ больше количество углерода, и изъ жидкости выдѣляются смѣшанные кристаллы желѣза-углерода (*AE*); отвердѣваніе идетъ между двумя линіями *AE* и *AF*, и, наконецъ, ниже линіи *AF* смѣсь состоитъ исключительно изъ смѣшанныхъ кристалловъ, имѣющихъ составъ смѣси.

170. — Но важныя превращенія происходятъ въ твердомъ состояніи; чтобы прослѣдить ихъ, мы будемъ различать два случая, смотря по тому, содержитъ ли сплавъ болѣе или менѣе 0,85% углерода (абсцисса линіи *HL*). Разсмотримъ сначала случай сплава, содержащаго очень мало углерода. Превращеніе желѣза γ въ β обнаруживается въ немъ, но при температурѣ ниже 890°, и тѣмъ болѣе низкой, чѣмъ больше сплавъ содержитъ углерода. Оказывается, однако, что желѣзо β не можетъ растворять углерода и отдѣляется отъ смѣшанныхъ кристалловъ, которые представляютъ собой растворъ углерода въ желѣзѣ γ . По мѣрѣ отдѣленія желѣза β твердый растворъ обогащается углеродомъ, и температура смѣси понижается (*BG*). При 760° желѣзо β , находящееся въ смѣси, превращается въ желѣзо α , которое также не растворяетъ углерода; температура превращенія его не измѣняется, потому что оно не содержитъ углерода въ растворѣ; начиная съ этой температуры, отъ твердаго раствора (*GH*) отдѣляется желѣзо α . Если бы сплавъ содержалъ углеродъ въ количествѣ большемъ того, которое соотвѣтствуетъ точкѣ *G*, то въ началѣ выдѣленія желѣза отдѣлилось бы желѣзо α , и начало освобожденія желѣза соотвѣтствуетъ тогда точкѣ линіи *GH*. Въ томъ и въ другомъ случаѣ сплавъ при 760° состоитъ изъ желѣза α и твердаго раствора, содержащаго 0,85% углерода.

Разсмотримъ теперь сплавъ, содержащій болѣе 0,85% углерода; послѣ отвердѣванія онъ состоитъ исключительно изъ твердаго раствора (часть *AF* кривой отвердѣванія заканчивается при количе-

ствѣ углерода, которое слегка превышаетъ 2%, и за которымъ явленія имѣють другой характеръ). Во время охлажденія при известной температурѣ отъ твердаго раствора начинается отдѣляться соединеніе Fe_3C , и явленія протекають аналогично только-что видѣнному нами; температура, при которой начинается образованіе Fe_3C , тѣмъ ниже, чѣмъ меньше количество углерода (FN); для даннаго сплава по мѣрѣ осажденія Fe_3C температура падаетъ, и количество углерода въ твердомъ растворѣ уменьшается; при 700° количество углерода въ твердомъ растворѣ падаетъ до 0,85%.

Мы приходимъ такимъ образомъ, какъ въ случаѣ, когда отъ жидкой смѣси двухъ металловъ можетъ отдѣлиться либо одинъ, либо другой изъ металловъ (151), къ общей точкѣ двухъ кривыхъ, соотвѣтствующей отдѣленію либо желѣза α , либо соединенія Fe_3C . Твердый растворъ превращается тогда, при постоянной температурѣ, въ эвтектическую смѣсь желѣза α и соединенія Fe_3C .

Такимъ образомъ ниже 700° устойчивое состояніе карбурированныхъ сортовъ желѣза, содержащихъ отъ 0 до 2% углерода, слѣдующее: при содержаніи углерода, меньшемъ 0,85%, смѣсь желѣза α съ эвтектикой α - Fe_3C ; при большемъ содержаніи — смѣсь изъ Fe_3C и эвтектики. Эти три компонента получили слѣдующія названія: ферритъ (желѣзо α), цементитъ (Fe_3C) и перлитъ (эвтектика).

Ниже 700° происходятъ, можетъ быть, другія превращенія; они во всякомъ случаѣ менѣе явственны; допускають, что предшествующее состояніе удерживается до обыкновенной температуры.

Эвтектика перлитъ совершенно аналогична двумъ эвтектикамъ, которыя образуются, исходя изъ жидкаго раствора: она состоитъ изъ чередующихся между собой очень тонкихъ слоевъ цементита и феррита; толщина слоевъ феррита въ общемъ равна около 0,6 μ - 0,7 μ , а цементита — отъ 0,3 μ до 0,4 μ .

171. Эти сплавы желѣза съ углеродомъ, обнаруживающіе важныя превращенія въ твердомъ состояніи, могутъ быть подвержены сильно выраженнымъ явленіямъ закалки. Твердый сплавъ, будучи нагрѣтъ выше температуръ, соотвѣтствующихъ линіи *BGHF*, превращается въ смѣшанные кристаллы, какова бы ни была его первоначальная конституція; если затѣмъ быстро охладить его, то превращенія не успѣвають совершиться, и при обыкновенной температурѣ продолжаютъ существовать въ болѣе или менѣе значительномъ ко-

лиществѣ смѣшанные кристаллы, болѣе твердые, чѣмъ устойчивыя составныя части; этимъ объясняется твердость закаленной стали. Отпусканіе или отжигъ приводитъ сталь болѣе или менѣе полнымъ образомъ въ устойчивое (стабильное) состояніе. Метастабильная сталь, нагрѣтая до 200° и поддерживаемая при этой температурѣ, подвергается видоизмѣненію; твердость ея и хрупкость уменьшаются, но эти измѣненія послѣ нѣсколькихъ часовъ нагрѣванія заканчиваются, и получается весьма неполная перемѣна; между 300° и 400° измѣненія болѣе быстры и болѣе замѣтны, но приостанавливаются еще передъ тѣмъ, какъ исчезаетъ дѣйствіе закалки; при болѣе высокихъ температурахъ достаточно продолжительное нагрѣваніе (за которымъ слѣдуетъ медленное охлажденіе) уничтожаетъ полностью дѣйствіе закалки.

Я указалъ здѣсь лишь въ общихъ чертахъ превращенія, которыя въ дѣйствительности отличаются болѣе сложностью и еще не вполне изучены; несомнѣнно, мы имѣемъ здѣсь нѣсколько родовъ смѣшанныхъ кристалловъ; кромѣ того,—это замѣчаніе имѣетъ общее значеніе,—измѣненія давленія совершаются, безъ сомнѣнія, въ массѣ вслѣдствіе объемныхъ измѣненій, обусловленныхъ превращеніями, и вліяютъ на самыя превращенія.

172. — Такимъ образомъ, твердые гетерогенныя смѣси образуются безпорядочнымъ скопленіемъ составныхъ частей, которыя могутъ быть простыми веществами, опредѣленными соединеніями, смѣшанными кристаллами или эвтектическими смѣсями. Эта конституція аналогична той, которую имѣютъ описанныя нами раньше чистыя твердые вещества съ кристаллической структурой, состоящія изъ конгломерата маленькихъ безпорядочно расположенныхъ кристалловъ. Но здѣсь составныя части различной природы, и обстоятельства, при которыхъ онѣ образуются, обуславливаютъ разнообразныя виды распредѣленія: либо простое безпорядочное скопленіе, либо болѣе или менѣе плотную сѣть, въ которой разбросаны включенные кристаллы, либо пластинчатую структуру и т. д. Состояніе этихъ смѣсей при обыкновенной температурѣ въ сильной степени зависитъ отъ совокупности ихъ предыдущихъ термическихъ состояній; кромѣ того, явленіяковки на холоду, которыя мы описали, когда рѣчь шла о чистыхъ металлахъ, совершаются равнымъ образомъ въ ихъ сплавахъ. Конституція и структура сплава данного состава и, слѣдовательно, его свойства

зависятъ въ значительной степени отъ способовъ обработки, которымъ онъ былъ подвергнутъ; понятна поэтому практическая важность общаго изученія превращеній, которое можетъ служить руководящей нитью при расположеніи техническихъ операций. Замѣтимъ, наконецъ, что составныя части сплавовъ чаще всего разсѣяны въ очень малыхъ массахъ или въ очень тонкихъ пластинкахъ, вслѣдствіе чего особенныя свойства поверхностныхъ слоевъ должны при этомъ играть извѣстную роль.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

КОЛЛОИДАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ¹⁾).

173.—Грэмъ (Graham) изучаль съ 1850 до 1860 года диффузію веществъ, растворенныхъ въ водѣ: онъ помѣщаль, напримѣръ, поверхъ раствора слой чистаго растворителя и изучаль скорость, съ которой растворенное вещество распространялось въ растворителѣ. Онъ констатироваль, что вещества могутъ быть раздѣлены на два класса: одни диффундируютъ съ бѣльшей или меньшей скоростью (минеральныя кислоты, напримѣръ, какъ хлористоводородная; соли металловъ, напримѣръ, морская соль, сахаръ и др.), а другія чрезвычайно медленно (бѣлковина, желатинъ, камедь, таннинъ и др.). Вещества перваго рода могутъ быть получены въ кристаллахъ посредствомъ выпариванія растворовъ, другія же вещества не даютъ кристалловъ, а только желатинообразныя массы на подобіе клейстера. Грэмъ назвалъ эти два класса веществъ кристаллоидами и коллоидами.

Неодинаковость въ отношеніи диффузіи выражена болѣе рѣзко въ случаѣ диффузіи черезъ нѣкоторыя перепонки, напримѣръ, изъ пергаментной бумаги. Если растворъ отдѣленъ подобной перепонкой отъ чистаго растворителя, то кристаллоиды проходятъ черезъ перепонку довольно быстро, коллоиды же лишь съ чрезвычайной медленностью. Если растворъ содержитъ одновременно кристаллоиды и коллоиды, и съ другой стороны перепонки возобновляютъ вещество растворителя, то кристаллоиды мало-по-малу уходятъ, а коллоиды остаются. Этотъ классическій способъ отдѣленія вещества одного класса отъ вещества другого класса, называется діализомъ.

¹⁾ См. Zsigmondy, „Zur Erkenntniss der Kolloide“, Jena, Fischer, 1906.—Cotton et Mouton, „Les § Ultramicroscopes, § les objets ultramicroscopiques“, Paris, Masson, 1903.—J. Duclaux, „Recherches sur les substances colloïdales“, *Thèse de Paris*, n° 1185; 1904.—J. Perrijn, „Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales“, *Journal de Chimie Physique*, т. II^е и т. III^е; 1904 и 1905.—V. Henri и A. Mayer, *Revue Générale des Sciences*, 1904, стр. 1015, 1066 и 1129.—Malfitano, *Revue Générale des Sciences*, 1908, стр. 614.

174. — Съ помощью діализа Грэмъ получилъ коллоидальныя смѣси, содержащія различныя вещества смоль и другихъ сложныхъ органическихъ веществъ, съ которыми онъ вначалѣ производилъ свои опыты. Напримѣръ, если влить хлористоводородную кислоту въ концентрированный растворъ силиката калия, то образуется желатинообразная масса кремнекислоты, но если растворы разбавлены, то они остаются прозрачными и послѣ ихъ смѣшенія. При діализѣ этой жидкости хлористоводородная кислота въ избыткѣ и образующіся хлористый калий довольно быстро диффундируютъ черезъ перепонку; остается прозрачная жидкость, заключающая въ себѣ, главнымъ образомъ, кремнекислоту. Эта жидкость по своимъ свойствамъ обнаруживаетъ аналогію съ растворами названныхъ выше коллоидовъ: кремнекислота диффундируетъ медленно, и если попытаться отдѣлить ее посредствомъ выпариванія отъ воды, то получаютъ не кристаллы, но желеобразная масса. Можно получить также большое число жидкостей съ аналогичными свойствами, содержащихъ вмѣсто кремнекислоты другія вещества, напримѣръ, метаоловянную кислоту, глиноземъ, гидратъ окиси желѣза, желѣзистосинеродистую мѣдь; подобныя жидкости принято называть коллоидальными растворами.

Эти коллоидальные растворы отличаются отъ обыкновенныхъ не только медленностью диффузіи и некристаллическимъ состояніемъ осадковъ, но еще и другими свойствами. Мы видѣли (34), что точки замерзанія и кипѣнія жидкости измѣняются отъ растворенія твердаго вещества, что измѣненія пропорціональны количеству раствореннаго вещества и удовлетворяютъ опредѣленнымъ законамъ, въ которые входитъ молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества. Но точки замерзанія или кипѣнія коллоидальныхъ растворовъ весьма мало отличаются отъ соотвѣтствующихъ температуръ для чистой жидкости, и эти чрезвычайно малыя измѣненія не пропорціональны количеству раствореннаго вещества. Электропроводность очищенныхъ коллоидальныхъ растворовъ всегда очень мала и близка по величинѣ къ электропроводности чистой жидкости. Кромѣ того, вещества, которыя заключены въ коллоидальныхъ растворахъ и могутъ, какъ мы увидимъ ниже, быть весьма разнообразными, не подаются химическимъ реакціямъ, какъ вещества, содержащіяся въ обыкновенныхъ растворахъ,

Такимъ образомъ разнообразные признаки согласно указываютъ, что мы имѣемъ предъ собой не обыкновенные растворы. Примѣненіе ультрамикроскопическихъ методовъ дало возможность установить съ

точностью конституцію коллоидальныхъ растворовъ; для большинства изъ нихъ удалось видѣть непосредственно частицы, плавающія въ жидкости, и измѣрить величину ихъ, которая въ нѣсколько десятковъ или нѣсколько сотъ разъ превышаетъ размѣры, приписываемые молекуламъ. На основаніи этого о коллоидальныхъ растворахъ сложилось слѣдующее представленіе: вещества, изъ которыхъ они образуются, нерастворимы въ жидкости, если понимать слово растворимость въ обыкновенномъ смыслѣ; подъ вліяніемъ дѣйствій, о которыхъ рѣчь будетъ ниже, эти вещества могутъ сохраниться въ жидкости въ частицахъ, которыя благодаря своей чрезвычайной малости, остаются въ взмученномъ состояніи. Относительная медленность диффузіи объясняется при этомъ различной степенью подвижности молекулъ обыкновенныхъ растворенныхъ веществъ и этихъ гораздо болѣе крупныхъ частицъ. Мы увидимъ, что эта концепція даетъ также возможность объяснить и прочія свойства коллоидовъ.

Итакъ, мы имѣемъ здѣсь не какой-нибудь опредѣленный классъ веществъ, но особенное физическое состояніе, — коллоидальное состояніе, — въ которое могутъ перейти весьма разнообразныя вещества, даже такія, которыя при другихъ условіяхъ способны кристаллизоваться; чтобы дать представленіе объ этомъ разнообразіи, я приведу нѣсколько примѣровъ, соотвѣтствующихъ наиболѣе общимъ способамъ приготовленія.

175. — Приготовленіе коллоидальныхъ растворовъ. — 1° Большое число органическихъ веществъ переходитъ въ коллоидальное состояніе непосредственно при тѣсномъ соприкосновеніи съ жидкостью; таковы первые коллоиды Грѣма, камеди, желатинъ и пр., или также мыльная вода, китайская тушь. Эти коллоидальные растворы весьма устойчивы, когда они не концентрированы. Если же сгущать ихъ путемъ выпариванія, то нѣкоторые изъ нихъ застываютъ (свертываются), когда концентрація достигаетъ извѣстнаго предѣла; большинство ихъ переходитъ черезъ рядъ желеобразныхъ состояній, приближаясь мало-по-малу къ твердому состоянію; полученные остатки могутъ быть снова растворены. Мы увидимъ, что свертываніе ихъ, когда они не слишкомъ концентрированы, достигается съ бѣльшимъ трудомъ сравнительно съ другими коллоидальными растворами.

2° Наиболѣе общій способъ полученія коллоидовъ состоитъ въ примѣненіи химической реакціи, при которой медленно образуется

нерастворимое вещество. Чтобы получить это вещество въ коллоидальномъ состояніи, необходимо въ общемъ работать съ разбавленными растворами; растворимыя вещества, которыя образуются одновременно или находятся въ избыткѣ, остаются въ жидкости; ихъ можно, однако, удалить, хотя никогда полностью, либо путемъ продолжительнаго діализа, либо же, если имѣемъ дѣло съ газами, ихъ увлекають токомъ мало растворимаго газа, напримѣръ, водорода. Примѣромъ можетъ служить описанный выше (174) способъ приготовления кремнекислоты. Полученные такимъ образомъ коллоиды устойчивы, если они не слишкомъ концентрированы. Грэмъ, напримѣръ, говоритъ о кремнекислотѣ: „Кремнекислота съ концентраціей въ 10 — 12 % при обыкновенной температурѣ свертывается въ нѣсколько часовъ, а при нагрѣваніи — быстро; 5%-ая кремнекислота можетъ сохраняться пять или шесть дней, 2%-ая два или три мѣсяца, а однопроцентная свертывается лишь по истеченіи двухъ лѣтъ; очень разбавленные растворы, вѣроятно, остаются, почти безъ измѣненія“.

Способы полученія, подходящіе подъ этотъ типъ, можно разнообразить до безконечности; напримѣръ, для полученія коллоидальнаго гидрата окиси желѣза достаточно подвергнуть діализу разбавленный растворъ хлорнаго желѣза: этотъ растворъ частью разлагается гидролитически на хлористоводородную кислоту и гидратъ окиси желѣза, переходящій въ коллоидальное состояніе; хлористоводородная кислота диффундируетъ черезъ перепонку; по мѣрѣ удаленія ея гидролизуются новыя количества хлорнаго желѣза, и, наконецъ, остается коллоидальный растворъ, содержащій, главнымъ образомъ, гидратъ окиси желѣза; эта жидкость темнокраснаго цвѣта, прозрачна въ тонкихъ слояхъ и очень устойчива.

Иногда получается сперва осадокъ, который вновь растворяють. Чтобы приготовить коллоидальную сѣрнистую мѣдь, „осаждаютъ сѣрнистую мѣдь изъ ацетата посредствомъ сѣрноводороднаго тока, промываютъ ее водой, насыщенной сѣрноводородомъ, и вновь растворяють, для чего взмучивають ее въ водѣ, пропуская продолжительный токъ сѣрноводорода, избытокъ котораго удаляють затѣмъ съ помощью тока водорода“ (J. Duclaux, цитир. работа, стр. 76).

Этотъ способъ можно примѣнить къ металламъ. Напримѣръ, „коллоидальный растворъ золота получается путемъ медленнаго возстановленія раствора хлорнаго золота муравьинымъ алдегидомъ.

Беруть 2,5 куб. см. 6%-аго раствора золотохлористоводородной кислоты, прибавляют 120 куб. см. воды, и посредством углекалиевой соли сообщают слабо щелочную реакцію. Вскипятивъ, приливаютъ отъ 3 до 5 куб. см. однопроцентнаго раствора муравьиного алдегида. Реакція продолжается около одной минуты; жидкость дѣлается яркокрасной". (Henri и Mayer, *Revue Générale des Sciences*, 1904, стр. 1018).

Для нѣкоторыхъ веществъ трудно получить коллоидальное состояніе; его можно достигнуть, вызывая сперва реакцію въ вязкой средѣ, при чемъ вязкость препятствуетъ соединенію частичекъ, которое влечетъ за собой осажденіе. Напримѣръ, Рекура ¹⁾ получаетъ коллоидальную сѣрнобаріевую соль посредствомъ нейтрализаціи глицериноваго раствора сѣрной кислоты этилатомъ барія; можно затѣмъ разбавить жидкость большимъ количествомъ воды, не вызывая осажденія сульфата.

Между этими всѣми коллоидами одни послѣ осажденія могутъ быть опять растворены, другіе же нерастворимы; можно даже достигнуть того, чтобы одинъ и тотъ же коллоидъ растворялся вновь или не растворялся въ зависимости отъ природы стѣнокъ сосуда, въ которомъ образовался осадокъ.

3° Наконецъ, отдѣльно стоитъ способъ Бредига, примѣнимый къ металламъ: внутри жидкости между двумя металлическими палочками пропускаютъ электрическую дугу; металлъ выбрасывается маленькими частичками, которыя разсѣиваются въ жидкости. Такимъ путемъ получаютъ коллоиды слабой концентраціи и весьма устойчивыя; они оказали большія услуги, напримѣръ, въ опытахъ съ ультрамикроскопомъ.

176. — Зернистая структура коллоидовъ. — Я только-что указалъ, что съ помощью ультрамикроскопа удалось у большого числа коллоидовъ различить частицы, разсѣяанныя въ жидкости, т. е. „разрѣшить“ коллоидальный растворъ. Оказалось даже возможнымъ считать частички, находящіяся въ данномъ объемѣ, и такимъ путемъ вывести приблизительно изъ процентнаго состава смѣси массу и размѣры частицъ. Эти опредѣленія весьма трудны и не очень точны; иногда при разбавленіи коллоидальнаго раствора можетъ случиться, что общее число зеренъ немного увеличивается; это происходитъ

¹⁾ Recoura, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 15 іюня 1908.

177. — Частицы, которыя удалось видѣть, не являются, конечно, самыми малыми изъ тѣхъ, которыя существуютъ въ коллоидальныхъ растворахъ: въ самомъ дѣлѣ, есть еще коллоиды, которые не могутъ быть разрѣшены, т. е. такіе, въ которыхъ съ помощью ультрамикроскопа нельзя различить частицъ, такъ какъ онѣ слишкомъ малы. Это обстоятельство нетрудно объяснить: когда пучокъ свѣта проходитъ черезъ прозрачное вещество, содержащее маленькія частицы постороннихъ веществъ, эти частицы разсѣиваютъ свѣтъ, т. е. испускаютъ по всѣмъ направленіямъ часть свѣта, который онѣ получаютъ; ихъ можно поэтому наблюдать сбоку, воспринимая разсѣянный свѣтъ. Это — извѣстное всѣмъ явленіе, благодаря которому пылинки въ солнечномъ лучѣ кажутся столь блестящими; его можно воспроизвести, напримѣръ, наливая нѣсколько капель одеколона въ воду. На этомъ самомъ принципѣ основаны ультрамикроскопическія наблюденія; при наблюденіи сбоку можно увидѣть весьма малыя частицы, которыя ускользали бы въ прямомъ свѣтѣ, а въ микроскопѣ на темномъ фонѣ кажутся блестящими. Но когда частицы становятся чрезвычайно малыми, количество разсѣянаго свѣта дѣлается слишкомъ малымъ, чтобы можно было различить частицы. Предѣлъ величины, ниже котораго уже нельзя видѣть частицъ, зависитъ при томъ отъ ихъ природы: чѣмъ меньше частицы отличаются своими оптическими свойствами (прозрачностью, показателемъ преломленія) отъ жидкости, тѣмъ труднѣе видѣть эти частицы, и въ случаѣ металлическихъ коллоидовъ, напримѣръ, можно различить болѣе мелкія частицы, чѣмъ въ случаѣ органическихъ коллоидовъ Грэма (Graham).

Многіе коллоиды могутъ быть получены, смотря по условіямъ приготовленія (степень разбавленности, быстрота), въ болѣе или менѣе мелкиихъ зернахъ; усиливая вліяніе тѣхъ условій, которыя способствуютъ бѣльшей мелкости зеренъ, можно получить, наконецъ, растворы, въ которыхъ зеренъ уже нельзя видѣть, но другія свойства сохраняются (примѣромъ служитъ коллоидальное золото). Такимъ образомъ все наводитъ на мысль, что эти растворы имѣютъ такую же конституцію, какъ и другіе, но частицы ихъ еще болѣе малы, будучи еще ближе къ размѣрамъ молекулъ. Болѣе того, въ нѣкоторыхъ растворахъ веществъ съ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ (сахары) удалось обнаружить существованіе диффузіи свѣта, которую можно было приписать самимъ молекуламъ.

Съ другой стороны, частицы коллоидовъ иногда бываютъ довольно крупны: „Коллоидальный гидратъ окиси желѣза въ большинствѣ свѣже полученныхъ препаратовъ оказывается неразрѣшимымъ и разсѣиваетъ очень мало свѣта, тогда какъ въ жидкостяхъ, которыя хранились долгое время или нагрѣвались въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, частицы увеличиваются въ размѣрахъ, дѣлаются все болѣе и болѣе видимыми и, наконецъ, подвергаются дѣйствию тяжести“ (Cotton et Mouton, „Les Ultramicroscopes et cet.“, стр. 114).

178. — Соотношенія между коллоидальными растворами, обыкновенными растворами и суспензіями. — Предыдущее показываетъ, что съ точки зрѣнія размѣровъ зеренъ коллоидальные растворы примыкаютъ, съ одной стороны, къ обыкновеннымъ растворамъ, содержащимъ только молекулы или осколки молекулъ, а, съ другой стороны, къ суспензіямъ (жидкость со взмученнымъ въ ней веществомъ).

Опыты другого рода приводятъ къ тому же результату: паденіе маленькихъ частицъ въ жидкости зависитъ отъ ихъ размѣровъ (28) и происходитъ съ тѣмъ большей скоростью, чѣмъ онѣ крупнѣе; дѣйствія силы тяжести достаточно, чтобы довольно быстро сообщить нѣкоторымъ крупнозернистымъ коллоидамъ, какъ взмученнымъ жидкостямъ, сравнительно большую концентрацію въ нижней части сосуда, несмотря на непрерывныя внутреннія движенія. Это явленіе можно усилить, замѣняя силу тяжести болѣе интенсивнымъ дѣйствиемъ, которое получается путемъ центрифугированія коллоидальнаго раствора. Для этого помѣщаютъ его въ трубку, которая приводится въ очень быстрое вращеніе вокругъ внѣшней оси, перпендикулярной къ длинѣ ея; полученная центробѣжная сила можетъ быть въ нѣсколько сотъ разъ больше силы тяжести; такимъ путемъ мы имѣемъ возможность вызвать въ коллоидальныхъ растворахъ сильныя различія концентраціи. Такимъ же точно образомъ удалось концентрировать настоящіе растворы достаточно крупныхъ молекулъ, напримѣръ, растворы сахара.

Нѣкоторые изслѣдователи считаютъ размѣры зеренъ достаточнымъ признакомъ для опредѣленія коллоидальныхъ растворовъ. „Коллоидальный растворъ, говорятъ Анри и Майеръ (цитир. мѣсто), по опредѣленію есть жидкость, въ которой подвѣшены ультрамикроскопическія зернышки“. Если принять это опредѣленіе, то къ коллои-

дальнымъ растворамъ приходится отнести жидкости, въ которыхъ кристаллическіе осадки находятся въ стадіи образованія, когда зерна этихъ осадковъ имѣютъ ультрамикроскопическіе размѣры. Напримѣръ, если смѣшать разбавленные растворы сѣрноватистонатріевой соли и щавелевой кислоты, то черезъ нѣсколько минутъ можно обнаружить образованіе ультрамикроскопическихъ частицъ сѣры, которыя растутъ; смѣсь, вначалѣ прозрачная, становится опалесцирующей, и все больше и больше разсѣиваетъ свѣтъ; затѣмъ зерна медленно падаютъ, верхняя часть становится прозрачною, и черезъ нѣсколько часовъ зерна скопляются на днѣ. Точно такъ же смѣсь растворовъ угленатріевой и азотнокальціевой солей даетъ осадокъ углекальціевой соли въ видѣ зеренъ, которыя вначалѣ очень малы, но медленно растутъ и, наконецъ, образуютъ маленькіе кристаллы, видимые подъ микроскопомъ ¹⁾).

Однако, можетъ показаться труднымъ причислять къ одной и той же группѣ взмученныя ультрамикроскопическія смѣси, столь отличающіяся другъ отъ друга нѣкоторыми своими свойствами, какъ образующійся кристаллическій осадокъ, въ родѣ осадка углекальціевой соли, съ одной стороны, и коллоидальный растворъ гидрата окиси желѣза — съ другой. Первый только проходитъ довольно быстро черезъ ультрамикроскопическое состояніе, и его зерна тотчасъ становятся настоящими кристаллами съ вполне опредѣленнымъ и простымъ составомъ CO_3Fe . Гидратъ же окиси желѣза остается въ ультрамикроскопическомъ состояніи въ теченіе очень долгаго времени, и если онъ развивается самопроизвольно, то чрезвычайно медленно; составъ его зеренъ мѣняется въ зависимости отъ условій приготовленія и очень сложенъ (мы вернемся еще къ этому пункту), и отъ соединенія ихъ образуется не кристаллическій порошокъ, но губчатый сгустокъ. Различія выражены еще болѣе рѣзко, если сравнивать осадокъ углекальціевой соли съ однимъ изъ органическихъ коллоидовъ Грэма.

Въ дѣйствительности коллоидальное состояніе, какъ и другія физическія состоянія, трудно подвести подъ точное опредѣленіе; воз-

¹⁾ Cotton et Mouton, „Les objets ultramicroscopiques“, стр. 88.

Въ началѣ этихъ образованій наблюдается мертвый періодъ, какъ если бы ультрамикроскопическія частицы образовались разомъ въ большомъ числѣ; это явленіе можно сравнить съ особаго рода пересыщеніемъ: первыя частицы образуются, какъ въ пересыщенныхъ жидкостяхъ, либо когда молекулы встрѣчаются въ надлежащемъ расположеніи (это явленіе должно происходить тѣмъ чаще, чѣмъ больше количество вещества, образовавшагося въ смѣси), либо же вокругъ преобладающихъ зародышей или пылинокъ.

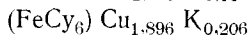
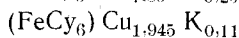
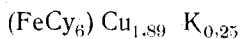
можно, что здѣсь, какъ и въ другихъ случаяхъ, будутъ найдены нечувствительные переходы между этимъ состояніемъ и другими состояніями вещества. Положеніе дѣль лучше всего, повидимому, представить слѣдующимъ образомъ. Въ числѣ жидкостей съ подвѣшенными ультрамикроскопическими частицами есть такія, въ которыхъ нѣкоторыя свойства проявляются въ особенно сильной степени: таковы случаи, указанные нами выше (и другіе, которые мы сейчасъ увидимъ). Представляется важнымъ найти, какъ измѣняются эти свойства, какова зависимость ихъ отъ величины и природы зеренъ, и увидѣть, примѣняются ли еще эти свойства въ болѣе или менѣе измѣненномъ видѣ къ жидкостямъ, въ которыхъ взмученныя частицы болѣе крупны, къ осадкамъ, къ обыкновеннымъ растворамъ. Эти изысканія приведутъ и уже привели къ интереснымъ открытіямъ; послѣ этого уже несущественно, на какія вещества распространяется названіе коллоидовъ и насколько велико въ настоящее время содержаніе этого понятія. — Ниже я возвращусь къ сравненію электрическихъ свойствъ растворовъ, съ одной стороны, и коллоидальныхъ растворовъ, съ другой, послѣ того какъ эти свойства послѣднихъ будутъ изучены нами.

179. — Я не имѣю намѣренія разбирать здѣсь сложныя проблемы, относящіяся къ коллоидальнымъ растворамъ; при томъ трудно было бы сдѣлать этотъ разборъ вкратцѣ безъ нагроможденія техническихъ подробностей, потому что большинство этихъ проблемъ не получило еще окончательнаго разрѣшенія. Съ принятой здѣсь точки зрѣнія, заключающейся въ сравненіи физическихъ состояній вещества, важнымъ является тотъ фактъ, что коллоидальные растворы состоятъ изъ жидкостей съ подвѣшенными очень малыми частицами; нужно еще указать, что намъ извѣстно о составѣ этихъ частицъ, и причины, удерживающія ихъ въ этомъ обломочномъ состояніи.

180. **Составъ коллоидальныхъ частицъ.** — Этотъ составъ отличается сложностью и измѣнчивостью. Прежде всего, если измѣнять непрерывнымъ образомъ составъ жидкости, то составъ частицъ также мѣняется непрерывнымъ образомъ. Напримѣръ, къ коллоидальному раствору прибавляютъ извѣстное количество нѣ котораго растворимаго вещества; различные методы анализа позволяютъ опредѣлить количество этого вещества, которое остается въ жидкости; такимъ путемъ находятъ, что къ частицамъ пристаеетъ часть этого вещества, величина которой зависитъ отъ прибавленнаго количества.

Такимъ образомъ въ присутствіи жидкости съ переменнымъ составомъ частицы имѣютъ переменный составъ; но можно задать себѣ вопросъ, не получаютъ ли частицы опредѣленнаго состава, если возможно лучше очистить жидкость; мы видѣли примѣры этихъ методовъ очищенія, когда мы говорили о методахъ приготовленія (токъ водорода, продолжительный діализъ). Можно опредѣлить составъ частицъ либо въ самомъ коллоидальномъ растворѣ съ помощью специальныхъ методовъ анализа ¹⁾, либо также пользуясь свойствомъ коллоидевыхъ перепонокъ (Мальфитано): при надлежащемъ употребленіи эти перепонки пропускаютъ жидкость и задерживаютъ частицы; такимъ образомъ можно изучить отдѣльно составъ жидкости. Для этихъ изслѣдованій выбираютъ, конечно, коллоиды, въ которые входятъ вещества съ довольно простымъ и хорошо извѣстнымъ составомъ; органическіе коллоиды, приготовленіе которыхъ производится простымъ соприкосновеніемъ (175, 1°), не вполне удобны для такого рода изслѣдованій по причинѣ ихъ сложнаго химическаго состава.

Это изученіе пока еще мало подвинулось впередъ, и результаты его трудно объяснить; но различные методы согласно показываютъ, что невозможно для даннаго коллоида достигнуть опредѣленнаго состава частицъ; онѣ всегда содержатъ нѣкоторое количество веществъ, которое старались удалить очищеніемъ; это количество мѣняется въ зависимости отъ условій приготовленія (природа взятыхъ металлическихъ солей, концентрація растворовъ и т. д.). Напримѣръ, коллоидальная сѣрнистая мѣдь, очищенная указаннымъ выше образомъ, содержитъ всегда немного сѣроводорода, гидратъ кремнезема содержитъ хлоръ и калий; три пробы желѣзистосинеродистой мѣди, изготовленныя Дюкло съ помощью соли уксусной, азотной или сѣрной кислоты, имѣли слѣдующій составъ:



1) Обыкновенные методы химическаго анализа непримѣнимы къ коллоидальнымъ растворамъ по причинѣ, къ которой мы вернемся: нѣкоторое количество веществъ, находящихся въ смѣси, удерживается вокругъ частицъ и въ общемъ составляетъ часть ихъ, а обыкновенныя химическія реакціи, которыми пользуются въ анализахъ, примѣнимы лишь къ веществамъ, дѣйствительно раствореннымъ въ жидкости.

Способъ приготовленія Бредига (175, 3°) а ргіогі кажется болѣе благоприятнымъ для полученія чистыхъ коллоидовъ, потому что металлъ, распыленный дугой, находится въ соприкосновеніи лишь съ жидкостью, которая можетъ быть предварительно очищена; эти коллоиды всегда мало концентрированы, и сухіе осадки имѣютъ очень малыя массы, въ которыхъ трудно опредѣлить дозы примѣсей. Недавно Ребьеръ ¹⁾ показалъ, что при полученіи коллоидальнаго серебра по этому способу одновременно происходитъ образованіе соединенія серебра, несомнѣнно окиси, которое сообщаетъ жидкости нѣкоторую проводимость. Удалось также доказать въ коллоидальной платинѣ присутствіе кислорода. Эти коллоидальные растворы имѣютъ всегда болѣшую электропроводность, чѣмъ дистиллированная вода, изъ которой они приготовлены, и этой проводимости самой по себѣ достаточно, чтобы доказать присутствіе другихъ веществъ помимо нерастворимаго металла и жидкости.

Кромѣ того, не слѣдуетъ думать, что коллоидальныя частицы состоятъ только изъ нерастворимаго ядра, погруженнаго въ жидкости однообразнаго состава. Вокругъ этихъ ядеръ образуется оболочка, которая, какъ мы сейчасъ увидимъ, въ достаточной мѣрѣ можетъ отличаться по своему составу отъ остальной жидкости.

181. — Свойства поверхностныхъ слоевъ въ мѣстѣ соприкосновенія жидкости и частицъ. — Мы нѣсколько разъ уже говорили объ особенномъ состояніи поверхностныхъ слоевъ вещества, въ которыхъ молекулярныя дѣйствія, исходящія отъ самаго вещества, не таковы, какъ въ глубокихъ слояхъ, и которые, кромѣ того, подвержены молекулярнымъ дѣйствіямъ, исходящимъ отъ сосѣдняго вещества. Понятно, какую важную роль получаетъ здѣсь это особенное состояніе благодаря чрезвычайной малости коллоидальныхъ частицъ и сравнительно огромному развитію поверхности. Напримѣръ, въ приведенномъ выше коллоидальномъ растворѣ золота, гдѣ диаметръ частицъ равенъ около 15 μ , на одинъ граммъ золота приходится поверхность величиною около 20 квадратныхъ метровъ (предполагая, что эти частицы состоятъ изъ маленькихъ массивныхъ шариковъ золота).

¹⁾ G. Rebière, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 8 февраля 1909.

Прежде всего коллоидальныя частицы имѣютъ размѣры того же порядка, какъ и толщина поверхностныхъ слоевъ съ измѣненными свойствами (глава VII); поэтому, если бы даже подобныя частицы состояли просто изъ чистаго вещества, то ихъ свойства были бы отличны отъ свойствъ вещества въ большой массѣ. Такимъ образомъ свойства частицъ данаго коллоидальнаго вещества, безъ сомнѣнія, отнюдь не являются опредѣленными и зависятъ отъ размѣровъ зеренъ и, вѣроятно, также отъ природы жидкости, въ которой плаваютъ эти зерна.

182. — Далѣ соприкосновенію частицъ съ жидкостью соотвѣтствуетъ извѣстное поверхностное натяженіе, которое въ обыкновенныхъ условіяхъ стремилось бы соединять частицы такимъ образомъ, чтобы уменьшить общую поверхность соприкосновенія съ жидкостью. Ниже мы увидимъ, что устойчивость коллоидальныхъ частицъ, вѣроятно, должна быть приписана равновѣсію, которое устанавливается между дѣйствіемъ поверхностнаго натяженія и электрическимъ дѣйствіемъ; теперь мы замѣтимъ лишь, что это поверхностное натяженіе должно зависѣть отъ размѣровъ частицъ. Мы видѣли, дѣйствительно (21), что общее поверхностное натяженіе тонкой жидкой пленки измѣняется съ толщиной пленки, и опыты Квинке (126) указываютъ на измѣненія молекулярныхъ дѣйствій твердаго вещества на жидкость вмѣстѣ съ толщиной твердаго вещества. Возможно, что при этомъ происходитъ явленіе, аналогичное тому, которое вызываетъ устойчивость жидкихъ пленокъ Рейнольда и Рёкера для толщины, близкой къ 12 μ , тогда какъ немного болѣе тонкія или болѣе толстыя пленки неустойчивы, и что это явленіе вліяетъ на фиксированіе размѣровъ устойчивыхъ частицъ.

183. — Наконецъ, мы видѣли также, что къ твердому веществу, смачиваемому жидкостью, пристаётъ тонкій слой жидкости (26); найдено, что толщина этого слоя колеблется между нѣсколькими μ и сотыми долями μ . Подобнаго рода оболочки находятся, очевидно, вокругъ нерастворимыхъ коллоидальныхъ зеренъ, и частицы, которыя приходится разсматривать въ жидкости, состоятъ изъ ядра и оболочки.

Пока еще намъ мало извѣстно объ этихъ явленіяхъ прилипанія или адсорбціи, какъ ихъ иногда называютъ; однако, различнаго

рода опыты показываютъ, что въ случаѣ, когда жидкость содержитъ растворенныя вещества, составъ оболочекъ не такой же, какъ остальной части жидкости; если растворять въ жидкости возрастающія количества нѣкотораго вещества, то поглощаемое количество этого вещества сперва очень быстро возрастаетъ съ концентраціей раствора, а затѣмъ все болѣе и болѣе медленно. Это происходитъ, напримѣръ, при адсорбціи углеродомъ растворенныхъ веществъ или при закрѣпленіи красящихъ веществъ (метиленовой сини) на шелку или хлопчатой бумагѣ. Въ коллоидальныхъ растворахъ имѣютъ мѣсто аналогичныя явленія; они вліяютъ на измѣненіе состава частицъ, соответствующее измѣненію состава жидкости, и на сложный составъ сгустка, который получается, когда въ коллоидальномъ растворѣ вызываютъ образованіе осадка. Условія свертыванія легче будетъ изложить послѣ изученія переноса электричества коллоидами и условий ихъ устойчивости.

184. — Переносъ электричества коллоидами. — Если погрузить въ коллоидальный растворъ два электрода, соединенные съ положительнымъ и отрицательнымъ полюсами батареи, то зернышки приходятъ въ движеніе по направленію къ одному изъ электродовъ, одному и тому же для даннаго коллоида; если коллоидальный растворъ окрашенъ, то онъ становится болѣе свѣтлымъ вблизи одного электрода и болѣе темнымъ вблизи другого. Съ помощью ультрамикроскопа можно прослѣдить движеніе зернышекъ ¹⁾. Чтобы объяснить это движеніе, допускаютъ, что зерна несутъ электрической зарядъ; если они заряжены, напримѣръ, положительнымъ электричествомъ, то они притягиваются къ отрицательному электроду и перемѣщаются въ жидкости со скоростью, зависящей отъ электродвижущей силы батареи (точнѣе, отъ напряженія электрическаго поля) и отъ вязкости жидкости. Перемѣщеніе ихъ происходитъ всегда чрезвычайно медленно, напримѣръ, со скоростью порядка одной сотой миллиметра въ секунду въ электрическомъ полѣ въ нѣсколько вольтъ на сантиметръ; иногда оно происходитъ столь медленно, что наблюдается съ трудомъ (въ нѣкоторыхъ органическихъ коллоидахъ).

Такимъ образомъ по направленію движенія коллоиды могутъ быть раздѣлены на положительные (гидратъ окиси желѣза, нѣкото-

¹⁾ Cotton et Mouton, „Les objets ultramicroscopiques“, глава VII.

рые металлы, муцинъ и др.) и отрицательные (камеди; большинство металловъ, сѣрнистыя соединенія и др.) ¹⁾.

185. — Теорія устойчивости коллоидальныхъ растворовъ. — Я изложу лишь принципъ ²⁾ ея. Такъ какъ коллоидальныя зерна наэлектризованы, а, съ другой стороны, коллоидальный растворъ въ цѣломъ не наэлектризованъ, то нужно допустить существованіе электрическихъ зарядовъ, противоположныхъ по знаку съ зарядомъ зеренъ, притягиваемыхъ зернами и расположенныхъ вокругъ нихъ. Можно, слѣдовательно, представлять себѣ, что зерна окружены двойнымъ электрическимъ слоемъ, состоящимъ изъ двухъ слоевъ съ противоположными знаками. Теорія, которой я не могу излагать здѣсь (Липпманъ-Гельмгольцъ), доказываетъ, что подобный слой порождаетъ отрицательную поверхностную энергію, тогда какъ молекулярныя дѣйствія производятъ положительную поверхностную энергію; другими словами, молекулярныя дѣйствія стремятся уменьшать поверхность соприкосновенія зеренъ и жидкости (19), т. е. стремятся собирать, соединять зерна въ группы, тогда какъ электрическія дѣйствія, напротивъ, стремятся увеличить поверхность соприкосновенія, т. е. раскалывать зерна на части. Устойчивость зеренъ опредѣленной величины соотвѣтствуетъ такимъ образомъ равновѣсію между электрическими дѣйствіями и молекулярными дѣйствіями, порождающими поверхностное натяженіе; нужно, конечно, принять въ расчетъ и второстепенныя дѣйствія, какъ вязкость жидкости, которая препятствуетъ движеніямъ зеренъ.

Относительно природы двухъ электрическихъ слоевъ можно составить себѣ слѣдующее представленіе. Жидкости, дающія коллоидальные растворы, суть іонизирующія жидкости, т. е. такого рода, что извѣстныя вещества, растворяясь въ нихъ, диссоціируютъ на іоны, заряженные электричествомъ (37); нерастворимая часть зеренъ, несомнѣнно, заряжена іонами опредѣленнаго знака, а въ жидкой оболочкѣ, окружающей зерно, находятся іоны противоположнаго знака. Гипотеза фиксированія іоновъ хорошо объясняетъ сложный составъ частицъ, нѣсколько примѣровъ которыхъ были даны выше,* а также обстоятельства, сопровождающія свертываніе; съ этими послѣд-

¹⁾ Перренъ установилъ связь между этимъ электрическимъ состояніемъ коллоидовъ и общими явленіями электризації при соприкосновеніи.

²⁾ J. Perrin, *loc. cit.* стр. 92.

ними мы сейчас познакомимся. Ионы, находящиеся в жидкой оболочке, не являются неизменно связанными с частицами, как ионы, прикрепленные к нерастворимой части; несомненно, что у них происходит все время взаимный обмен с ионами, находящимися в остальной жидкости; именно эта подвижность дѣлает возможным переносъ электричества зернышками, зарядъ которыхъ прикрепленъ неподвижно.

186. — Свертываніе (коагуляція) коллоидовъ. — Различныя условія свертыванія коллоидовъ находятся в связи с предыдущими явленіями. Свертываніе можно, во-первыхъ, вызвать посредствомъ сгущенія коллоидальнаго раствора, что объясняется слѣдующимъ образомъ: если уменьшить в достаточной степени объемъ, занимаемый частицами такъ, чтобы ихъ оболочки пришли в соприкосновеніе между собой, то онѣ соединяются в одно цѣлое, и всѣ вмѣстѣ свертываются в зернистую массу. Чѣмъ сильнѣе сгущенъ коллоидальный растворъ, тѣмъ больше возможность образованія такихъ агломератовъ в нѣкоторыхъ точкахъ и послѣдующее увеличеніе ихъ, такъ какъ условія равновѣсія нарушены.

Очень важный способъ, вызывающій свертываніе, состоитъ в прибавленіи къ коллоидальному раствору нѣ котораго, обыкновенно меньшаго, количества раствора соли; онъ легко объясняется дѣйствіемъ на одинъ изъ двухъ факторовъ равновѣсія — на электрической зарядъ зеренъ. Растворъ соли, в болѣе общемъ случаѣ растворъ электролита (кислоты, основанія, соли), содержитъ положительно заряженные ионы (которые, какъ и отрицательные, находятся в растворѣ вслѣдствіе диссоціи его молекулъ). Заряженные зернышки, допустимъ, положительныя, привлекаютъ отрицательные ионы электролита, и ихъ общій зарядъ уменьшается; параллельно уменьшается эквивалентный зарядъ, содержащійся в сосѣдней жидкой оболочке, часть ионовъ, порождавшихъ его, разсѣивается в жидкости, гдѣ зарядъ ихъ замѣщаетъ зарядъ ионовъ, прикрепившихся къ зернышку такъ, чтобы была восстановлена электрическая нейтральность жидкости. Предполагаютъ, словомъ, что совершается обменъ ионовъ такимъ образомъ, чтобы зарядъ зернышка и зарядъ оболочки уменьшились, т. е. чтобы двойной электрической слой, который стремится препятствовать соединенію зернышекъ, былъ ослабленъ или даже уничтоженъ. Такимъ образомъ равновѣсіе оказывается нарушеннымъ, и зернышки могутъ соединиться.

Всѣ обстоятельства явленія подтверждаютъ это объясненіе; на примѣръ, когда съ помощью соли вызываютъ осажденіе коллоида, то въ случаѣ отрицательнаго коллоида активную роль играютъ положительные іоны соли, избытокъ которыхъ мы и находимъ въ осадкѣ; наоборотъ, въ положительныхъ коллоидахъ такую роль играютъ отрицательные іоны ¹⁾.

Точно такъ же смѣшеніе двухъ коллоидовъ одинаковаго знака никогда не вызываетъ ихъ осажденія, тогда какъ, наоборотъ, при смѣшеніи двухъ коллоидовъ съ противоположными знаками, наоборотъ, очень часто происходитъ частичное осажденіе или полное, если смѣшеніе произведено въ опредѣленной пропорціи.

Доказательствомъ другого рода служитъ дѣйствіе радіевыхъ лучей: α —лучи радія, заряженные положительнымъ электричествомъ, вызываютъ (спустя довольно продолжительное время) свертываніе нѣкоторыхъ отрицательныхъ коллоидовъ и не оказываютъ никакого дѣйствія на положительные коллоиды, тогда какъ β —лучи, заряженные отрицательнымъ электричествомъ, дѣйствуютъ только на положительные коллоиды.

187. — Нѣкоторыя другія обстоятельства свертыванія изслѣдователи старались объяснить дѣйствіемъ на другой факторъ равновѣсія — обыкновенное поверхностное натяженіе. Напримѣръ, нѣкоторые особенно устойчивые коллоиды, которые всѣ входятъ въ органическіе коллоиды непосредственнаго изготовленія (различнаго рода камеди, бѣлковидныя вещества и клеи) не даютъ осадка отъ прибавленія небольшого количества электролита; чтобы вызвать свертываніе, необходимо прибавить большое количество электролита, напримѣръ, 20 или 30%, или еще болѣе. Эти большія количества солей замѣтнымъ образомъ увеличиваютъ поверхностное натяженіе, и свертываніе — по крайней мѣрѣ, отчасти — обусловливается, несомнѣнно, этимъ измѣненіемъ.

¹⁾ Іоны вызываютъ свертываніе съ тѣмъ большей легкостью, чѣмъ выше ихъ валентность; напримѣръ, въ одномъ рядѣ опытовъ одинъ и тотъ же растворъ коллоидальнаго сѣрнистаго мышьяка давалъ осадокъ отъ прибавленія на одинъ литръ около 4—5 граммовъ хлористаго натрія или калия, одновалентныхъ металловъ, $\frac{1}{10}$ грамма хлористаго кальція или магнія, двухвалентныхъ металловъ, и $\frac{17}{1000}$ грамма хлористаго алюминія, трехвалентнаго металла.

188.— Изъ предыдущаго мы видимъ, какой сложностью отличается составъ сгустковъ, выдѣляющихся при свертываніи коллоида отъ прибавленія электролита: составъ ихъ (основное вещество, неподвижно связанные іоны, адсорбированныя вещества) мѣняются въ зависимости отъ концентраціи и условій осажденія; промыванія могутъ унести часть веществъ, соединенныхъ съ основнымъ веществомъ, но никогда не уносятъ всего. Далѣе, если привести въ соприкосновеніе со сгусткомъ растворы одного и того же вещества, но различной концентраціи, то обнаруживается адсорбція раствореннаго вещества, и измѣненія адсорбированнаго количества въ зависимости отъ концентраціи аналогичны указаннымъ выше: количество прилипшаго вещества возрастаетъ вмѣстѣ съ концентраціей, сперва очень быстро, а затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе.

189.— Сравненіе электрическихъ свойствъ коллоидальныхъ растворовъ, жидкостей съ подвѣшенными частицами (суспензій) и обыкновенныхъ растворовъ. — Мы сейчасъ видѣли важную роль электрическаго заряда коллоидальныхъ зернышекъ, обнаруживаемую переносомъ электричества. Подвѣшенныя частицы нѣкоторыхъ жидкостей, подобно зернышкамъ коллоидовъ, приходятъ въ переносное движеніе въ электрическомъ полѣ, и особенности этого перенесенія объясняются аналогичнымъ образомъ; слѣдуетъ замѣтить, что перенесеніе подвѣшенныхъ частицъ совершается лишь въ жидкостяхъ, дающихъ коллоидальные растворы, и представляющихъ собой ионизирующія жидкости. Этотъ переносъ измѣняется отъ прибавленія къ жидкости электролита, и это измѣненіе можетъ дойти до перемѣны направленія переноса (и, слѣдовательно, знака заряда). Подобная перемѣна направленія начинается также въ нѣкоторыхъ коллоидахъ, когда количество прибавленнаго электролита становится достаточно большимъ, но въ то же время коллоидъ начинаетъ свертываться, тогда какъ жидкости съ болѣе крупными подвѣшенными частицами могутъ не поддаваться свертыванію.

Съ другой стороны, было обнаружено болѣе или менѣе быстрое осажденіе тонкихъ частицъ, подвѣшенныхъ въ водѣ (глина), отъ прибавленія электролита, и, какъ въ случаѣ коллоидовъ, при этомъ увлекается одинъ изъ іоновъ.

Такимъ образомъ въ нѣкоторыхъ жидкостяхъ съ подвѣшенными частицами мы находимъ электрическія свойства, аналогичныя свойствамъ коллоидовъ.

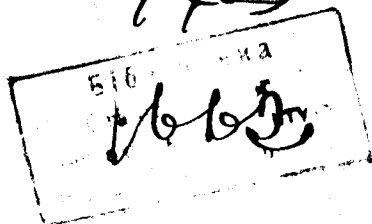
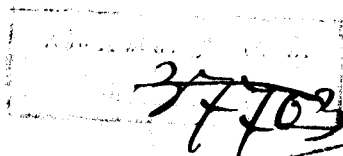
Но нельзя сказать того же о растворахъ: молекулы обыкновенныхъ растворовъ не имѣютъ электрическаго заряда. Если растворъ представляетъ собой электролитъ, то іоны, несущіе положительные или отрицательные заряды, приходятъ въ движеніе въ электрическомъ полѣ (этимъ обуславливается явленіе электролиза); скорость перенесенія ихъ мала, но больше скорости коллоидальныхъ зернышекъ, которыя, кромѣ того, имѣютъ болѣе сложную конституцію, чѣмъ іоны. Поэтому трудно, повидимому, непосредственно сближать электрическія свойства настоящихъ растворовъ, съ одной стороны, и коллоидальныхъ, съ другой.

190. — Измѣненіе коллоидальныхъ растворовъ ¹⁾. — Въ измѣненіи коллоидальныхъ растворовъ нужно, можетъ быть, искать основную черту ихъ, отличающую коллоидальные растворы, въ которыхъ это свойство выражено наиболѣе сильно, отъ обыкновенныхъ растворовъ. Выше мы говорили объ устойчивости коллоидальныхъ растворовъ; дѣйствительно, въ то время, какъ зерна образующагося кристаллическаго осадка растутъ очень быстро, коллоидальныя частицы могутъ довольно долгое время оставаться безъ видимаго измѣненія; въ дѣйствительности онѣ развиваются медленно, но непрерывно: въ коллоидальномъ растворѣ даннаго состава различныя свойства, какъ цвѣтъ, степень мутности, вязкость, электропроводность, размѣры частицъ, составъ частицъ и, слѣдовательно, жидкости, мѣняется съ теченіемъ времени. Далѣе, если коллоидальный растворъ даннаго состава приготовленъ нѣсколькими различными способами, напримѣръ, если придти къ окончательному составу либо путемъ разбавленія, либо путемъ концентрированія, то свойства раствора вообще будутъ различны. Лишь нѣкоторыя свойства коллоидовъ, которыя совершенно отличны отъ свойствъ обыкновенныхъ растворовъ, для даннаго состава получаютъ опредѣленный характеръ (иногда, если между растворенными веществами происходитъ медленная реакція, спустя очень долгое время); эти свойства потомъ имѣютъ устойчивый характеръ и не зависятъ отъ способа, посредствомъ котораго былъ полученъ выбранный составъ. Далѣе, въ обыкновенныхъ растворахъ можно, измѣняя концентрацію одного изъ растворенныхъ веществъ, произвести обратимыя превращенія, т. е. сдѣлать такъ, чтобы

¹⁾ См. J. Duclaux, *Thèse*, глава IV, стр. 37.

всѣ свойства раствора при данной концентраціи этого вещества проходили черезъ одно и то же состояніе, независимо отъ того, достигнута ли эта концентрація путемъ возрастанія или же убыванія; съ коллоидами же этого, вообще, не бываетъ.

Такимъ образомъ коллоидальное состояніе, благодаря своему эволюціонному характеру, рѣзко отличается отъ другихъ состояній вещества, и съ этой точки зрѣнія является особенно интереснымъ для біологовъ; къ тому же большинство жидкостей въ живыхъ организамахъ представляетъ собой коллоидальные растворы.



НБ ПНУС



1662

