

Проф. В. В. Куриловъ.

РАБОТЫ

ИЗЪ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

ИМПЕРАТОРСКАГО ВАРШАВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА

1909—1913.



ВАРШАВА.

Типографія Варшавскаго Учебнаго Округа.

1914

Въ настоящемъ томѣ сброшюрованы отдѣльные оттиски статей, вышедшихъ изъ лабораторіи за періодъ съ 1909—1913 годъ, написанныхъ завѣдующимъ лабораторіей и его учениками. Образцомъ такого рода изданій послужили аналогичныя изданія зоотомической и зоологической лабораторій Императорскаго Варшавскаго Университета.

Такъ какъ не оказалось возможнымъ имѣть отдѣльные оттиски всѣхъ трудовъ лабораторіи, вышедшихъ за указанный періодъ, то найдено было цѣлесообразнымъ помѣстить въ настоящемъ сборникѣ извлеченія изъ отчетовъ Варшавскаго Университета, касающіяся развитія дѣятельности химической лабораторіи въ 1909—1913 годахъ; въ этихъ отчетахъ указаны также и тѣ работы, отдѣльные оттиски которыхъ не имѣются въ настоящемъ томѣ.

Ближайшею цѣлью изданія служить потребность въ обмѣнѣ соотвѣтствующими изданіями, выходящими изъ химическихъ лабораторій высшихъ учебныхъ заведеній Россіи.

СО Д Е Р Ж А Н И Е.

	<i>Стр.</i>
1. Извлечение изъ годовыхъ отчетовъ о состояніи и дѣятельности Императорскаго Варшавскаго Университета	„ 1—14.
2. Общій учебный планъ преподаванія химіи	„ 1— 4.
3. Систематическая программа общаго курса химіи	„ 5—16.
4. Экзаменаціонная программа общаго курса химіи	„ 17—26.
5. Систематическая программа общаго курса органической химіи	„ 27—30.
6. Экзаменаціонная программа общаго курса органической химіи	„ 31—34.
7. Отчетъ проф. <i>В. В. Курилова</i> объ организаціи преподаванія химіи	„ 1— 4.
8. Программа химической пропедевтики	„ 5— 6.
9. Программа теоретическаго курса по аналитической химіи	„ 6— 8.
10. Программа качественного анализа	„ 8— 9.
11. Программа по качественному анализу	„ 9—11.
12. Программа по демонстраціонному курсу органической химіи	„ 12—14.
13. Программа спеціальнаго органическаго практикума	„ 14—16.
14. Программа теоретическаго курса физической химіи	„ 16—19.

	<i>Стр.</i>
15. Отчетъ проф. <i>В. В. Курилова</i> о командированіи въ Берлинъ 1910 г.	„ 1—3.
16. Столѣтній юбилей Берлинскаго Университета	„ 1—29.
17. Интернаціональный конгрессъ по прикладной химіи въ Лондонѣ	„ 1—13.
18. <i>В. В. Куриловъ</i> Physiko-chemische Eigenschaften der Russischen Schwarzerde	„ 14—15.
19. „ „ Neue Tatsachen Zur Hypothese der kontinuierlichen chemischen Kette	„ 16—18.
20. <i>В. В. Куриловъ</i> Памяти А. М. Зайцева	„ 1—15.
21. <i>Л. С. Шперль</i> А. М. Зайцевъ и его химическая школа	„ 16—56.
22. „ „ Схематическое изображеніе работъ Зайцева и его учениковъ (къ статьѣ Шперля)	„
23. <i>В. В. Куриловъ</i> Какъ произошла современная химія; памяти Фантъ-Гоффа	„ 1—20.
24. „ „ Два направленія физической химіи, Докладъ, посвященный памяти Г. Ландольта и Р. Абегга	„ 1—21.
25. „ „ Ломоносовъ какъ химикъ и какъ національный гени	„ 1—27.
26. „ „ О Ломоносовскомъ Институтѣ Основныя положенія проекта проф. <i>В. В. Курилова</i>	„ 1—4.
27. „ „ Принципъ интенсивности свойствъ вещества	„ 1—41.
28. „ „ Классификація продуктовъ присоединенія по принципу интенсивности	„ 1—17.
29. <i>Н. Н. Стасевичъ</i> Равновѣсіе въ системахъ изъ $ZnNO_3$, NH_3 и воды	„ 1—11.

	<i>Стр.</i>
30. <i>Д. Е. Діонисьевъ</i> Изученіе равновѣсія въ системахъ изъ $MgCl_2$, NH_3 и H_2O	„ 1—12.
31. <i>В. В. Куриловъ</i> Химія коллоидовъ соглас- но ученію о продуктахъ присоединенія	„ 1—53.
32. <i>В. Ѡ. Зигель</i> Равновѣсіе въ системахъ построенныхъ изъ $ZnSO_4$, KOH и H_2O	„ 1—10.
33. <i>В. В. Куриловъ</i> Ueber die Natur der Pseu- dolösungen	„ 1— 9.
34. <i>А. И. Хаинскій</i> Опытъ химической си- стематики черноземныхъ почвъ по принципу ин- тенсивности свойствъ	„ 1—59.
35. <i>С. М. Муравлянскій</i> Ультрамикроскопія почвенныхъ вытяжекъ	„ 1— 5.
35. <i>М. М. Коннинъ</i> Нѣкоторыя физико - хи- мическія свойства пере- киси бензоила	„ 1— 5.
37. <i>В. В. Куриловъ</i> Химія Коллоидовъ Лекціи въ Обществѣ агрономовъ въ г. Москвѣ	„ 1—68.
38. „ „ Химія почвы съ точки зрѣнія теоріи о продук- тахъ присоединенія	„ 1—29.

Извлечение изъ годовыхъ отчетовъ о состояніи и дѣятельности Императорскаго Варшавскаго Университета.

I. 1909—1910 академическій годъ.

Химическая лабораторія въ отчетномъ году состояла въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*.

Къ 1 января 1909 года въ лабораторіи состояло предметовъ № № 733, въ 1251 экземплярѣ на сумму 15531 р. 42 к.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено: № № 27, въ 32 экземплярахъ на сумму 433 р. 1. к.

Исключено предметовъ по негодности къ употребленію № № 56, въ 92 экземплярахъ на сумму 1113 р. 36 к.

Къ 1 января 1910 года въ лабораторіи состоитъ всего № № 704, въ 1191 экземплярѣ на сумму 14851 р. 7 к.

Въ отчетномъ году дѣятельность лабораторіи выразилась а) въ занятіяхъ студентовъ естественнаго отдѣленія физико-математическаго факультета и б) въ научныхъ изслѣдованіяхъ служебнаго персонала лабораторіи.

Съ начала осенняго полугодія 1909 года въ программу студенческихъ занятій введено было приготовленіе простѣйшихъ химическихъ препаратовъ, каковыя занятія должны были служить, съ одной стороны, введеніемъ въ курсъ качественного анализа, а съ другой стороны должны были иллюстрировать курсъ общей химіи и укрѣплять студентовъ въ основныхъ понятіяхъ о главнѣйшихъ химическихъ превращеніяхъ.

Въ лабораторіи занимались приготовленіемъ препаратовъ 27 студентовъ, причемъ студенты подраздѣлены были на 4 группы; руководство занятіями каждой группы производилось, подъ общимъ наблюденіемъ завѣдывающаго лабораторіей, отдѣльнымъ лаборантомъ. Такимъ образомъ со студентами занимались какъ лаборанты неорганическаго отдѣленія г. г. *Телетовъ* и *Стасевичъ* такъ равно лаборанты и органическаго отдѣленія г. г. *Годлевскій* и *Шперль*.

Научная дѣятельность служебнаго персонала выразилась въ подготовкѣ матеріаловъ по слѣдующимъ вопросамъ: г. *Телетовъ*— по изомеріи бис-нитрофенокси-малоновыхъ эфировъ, г. *Стасевичъ*— равновѣсіе въ системахъ азотоцинковой соли, амміака и воды.

Лабораторія технической (органической) химіи въ отчетномъ году находилось въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*.

Къ 1 января 1919 году въ лабораторіи состояло предметовъ № № 440, въ 620 экземплярахъ на сумму 6029 р. 51 $\frac{1}{2}$ к.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено № № 5, въ 12 экземплярахъ на сумму 64 р. 64 к.

Съ разрѣшенія Правленія университета исключено по негодности къ употребленію предметовъ № № 17, въ 18 экземплярахъ на сумму 64 р. 06 $\frac{1}{2}$ к.

Къ 1 января 1910 года въ лабораторіи состояло всего № № 428, въ 614 экземплярахъ на сумму 6030 р. 9 к.

Въ отчетномъ году дѣятельность лабораторіи выразилась только въ научныхъ работахъ служебнаго персонала, такъ какъ въ Университетѣ имѣются лишь два курса, причемъ студенты 2 курса слушали лекціи по органической химіи и не могли приступить къ практическимъ занятіямъ. Лаборанты г. г. *Годлевскій* и *Шперль* занимались со студентами 2-го курса (см. свѣдѣнія о дѣятельности лабораторіи неорганической химіи). Г. *Шперль* продолжалъ научныя изслѣдованія изъ области терпеновъ; г. *Годлевскій* подготовлялъ опыты, иллюстрирующіе курсы органической химіи.

Въ отчетномъ 1909 году ординарный профессоръ *В. В. Куриловъ* напечаталъ: А) Въ трудахъ международнаго Лондонскаго конгресса по прикладной химіи 1909 года два извлеченія изъ сдѣланныхъ имъ докладовъ: 1) *Neue Tatsachen zur Theorie der chemischen Kette* и 2) *Physikochemische Eigenschaften der russischen Schwarzerde*. В) въ журналѣ Р. Ф. Х. Общества вып. 2 за 1909 годъ напечаталъ: 1) Эволюціонный принципъ въ

въ химіи (принципъ измѣненія интенсивности свойствъ), 2) Эволюціонный принципъ въ примѣненіи къ почвовѣдѣнію. Въ томъ же выпускѣ напечатаны работы, произведенныя въ лабораторіи проф. *Курилова*: В. *Волжинымъ*: объ условіяхъ равновѣсія въ системѣ изъ FeCl_3 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и H_2O и *Чуановымъ*: матеріалы къ изученію электропроводности въ системахъ изъ ZnSO_4 , NH_3 и H_2O ; С) Въ рефератной части журнала Русскаго Ф. Х. Общества (совмѣстно съ *Крымомъ*) „Обзоръ неорганической химіи за 1908 годъ. Д) Отдѣльнымъ изданіемъ „Матеріалы по оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи. Часть естественно-историческая, выпускъ III-й, уѣздъ Новомосковскій.

И. С. Телетовъ напечаталъ: „Каталитическое разложеніе перекиси водорода платиновой пластинкой“, Прот. Общ. Ест. при Варш. Унив. 1909 г.; „Объ изомеріи бис-пара-нитрофеноксималонныхъ эфировъ“. (Тамъ же).

II. 1910—1911 академическій годъ.

Химическая лабораторія въ отчетномъ году находилась въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*; къ 1 января 1910 года въ лабораторіи состояло предметовъ: №№ 704 въ 1191 экземплярѣ, на сумму 14851 руб. 7 коп.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено: №№ 95 въ 214 экземплярахъ, на сумму 2224 руб. 57 коп. и 544 марки По негодности къ употребленію предметы въ теченіе года не исключались.

Къ 1 января 1911 года въ лабораторіи состоитъ всего №№ 799 въ 1405 экземплярахъ, на сумму 17075 руб. 64 коп. и 544 марки.

Въ химической лабораторіи производились занятія студентовъ 1-го, 2-го и 3-го курсовъ по пропедевтическому курсу и курсу качественного анализа. Лаборантъ *И. С. Телетовъ* ставилъ опыты по производимому имъ научному изслѣдованію объ упругости диссоціаціи окисловъ металловъ. Лаборантъ *Н. Н. Стасевичъ* изучалъ равновѣсія въ системахъ изъ азотноцинковой соли, амміака и воды. Проф. *Куриловъ* изучалъ характеръ катализа при переходѣ отъ кристаллическихъ къ коллоидальнымъ тѣламъ (при помощи *М. П. Швейковской*); онъ же изслѣдовалъ почвы Верхнеднѣпровскаго уѣзда Екатеринославской губерніи (при помощи *В. И. Данилова*).

Лабораторія технической (органической) химіи въ отчетномъ году находилась въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*.

Къ 1 января 1910 года въ лабораторіи состояло предметовъ №№ 428 въ 614 экземплярахъ, на сумму 6030 руб. 9 коп. Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено: №№ 5 въ 7 экземплярахъ на сумму 13 руб. 45 коп.

По негодности къ употребленію предметы въ теченіе года не исключались.

Къ 1 января 1911 года въ лабораторіи состоитъ всего №№ 433 въ 621 экземплярѣ, на сумму 6043 руб. 54 коп.

Въ лабораторіи производились занятія по преподавательскому курсу химіи и курсу качественного анализа.

Въ отчетномъ году ординарный профессоръ *В. В. Куриловъ*, напечаталъ: 1) „Общій курсъ химіи на современныхъ основахъ: съ 65 рис. въ текстъ и 8 таблицами (454 стр. + 18 + 7). Варшава 1910 г. (на средства Университета)“. 2) „Матеріалы къ оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи. Естественно-историческая часть. Отчетъ Екатеринославскому губернскому земству. Выпускъ IV. Павлоградскій уѣздъ (съ почвенной картой). Екатеринославъ. 1910 г. (218 стр.)“. 3) „Программа преподаванія химіи и учебный планъ (въ официальной части Варшавскихъ Университетскихъ Извѣстій“). 4) Интернаціональный конгрессъ по прикладной химіи въ г. Лондонѣ 1909 г. Отчетъ о командировкѣ (Труды Екатеринославскаго Высшаго Горнаго Училища), съ двумя приложениями рефератовъ автора: а) Neue Tatsachen zur Hypothese der kontinuierlichen Kette, б) Physiko-chemische Eigenschaften der russischen Schwarzerde. 5) Два направленія физической химіи, Посвящается памяти профессоровъ Ландольта и Абега (Варшавскія Университетскія Извѣстія). 6) Написалъ: Курсъ органической химіи (въ сотрудничествѣ съ *Л. С. Шперлемъ*), литографированное изданіе.

Лаборантъ *И. С. Телетовъ* напечаталъ: „Матеріалы къ вопросу изомеріи двузамѣщенныхъ малоновыхъ эфировъ нитрофенольной группой“. Варшава. 1910 г. (Варшавскія Университетскія Извѣстія 1910 г. VII и VIII).

Орд. проф. *В. В. Куриловъ* сдѣлалъ доклады: 1) въ соединенномъ засѣданіи Общества естествоиспытателей при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ 3 апрѣля 1910 г. „Два направленія физической химіи“ 2) Въ засѣданіи физико-химическаго отдѣленія того же общества докладъ, посвященный памяти проф. Александра Михайловича Зайцева. 3) 19 октября 1910 г. въ актовомъ залѣ Университета

прочиталъ публичную лекцію на тему: „Столѣтній юбилей Берлинскаго Университета“. Весь чистый сборъ съ этой лекціи поступилъ поровну на студенческія бібліотеки физико-математическаго и медицинскаго факультетовъ. Лаборантъ *Л. С. Шперль* прочелъ докладъ въ В. О. Е. „Объ изомеризація α — пиноновой кислоты въ кетолактонъ Валлаха“. 2) Ketolakton Wallacha jako produkt utlenienia pinenu". Chemik Polski 1910; 3) Докладъ въ В. О. Е. „Александръ Михайловичъ Зайцевъ и его химическая школа“.

Лаборантъ *Н. Н. Стасевичъ* прочелъ докладъ въ В. О. Е. „Работы Петербургской лабораторіи въ періодъ научной дѣятельности А. М. Зайцева“.

III. 1911—1912 академическій годъ.

Химическая лабораторія въ отчетномъ году находилась въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова* Къ 1 января 1911 года въ лабораторіи состояло предметовъ: №№ 779 въ 1405 экземплярахъ, на сумму 17075 рублей 64 коп. и 544 марки.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено №№ 19 въ 608 экземплярахъ, на сумму 2176 р. 3 к.

По негодности къ употребленію предметы въ теченіе отчетнаго года не исключались.

Къ 1 января 1912 года въ лабораторіи состояло всего №№ 818 въ 2013 экземплярахъ, на сумму 19251 р. 67 к. и 544 марки. Въ лабораторіи общей химіи происходили практическія занятія студентовъ 1-го, 2-го и 3-го курсовъ естественнаго отдѣленія по химической пропедевтикѣ, качественному и количественному анализамъ. Ближайшее веденіе дѣла поручено было лаборантамъ *И. С. Телетову*, *Л. С. Шперлю* и *Н. Н. Стасевичу*; въ первомъ полугодіи 1911 года часть указанной работы выполнялась лаборантомъ *И. О. Годлевскимъ*. Принято было раздѣленіе студентовъ на группы съ порученіемъ занятій по каждой одному лицу изъ г. г. лаборантовъ. Лабораторія была открыта ежедневно (за исключеніемъ субботы и праздничныхъ дней) съ 9 часовъ утра до 7 часовъ вечера; г. г. лаборанты занимались со студентами ежедневно въ указанные часы. Со второй половины учебнаго года студенты четвертаго курса проявившіе успѣшность въ хи-

мическихъ занятіяхъ, допущены были къ исполненію кандидатскихъ работъ. Студентъ *Поповъ* занимался изученіемъ амміакатовъ хлористаго никкеля; студентъ *Романюкъ* изслѣдовалъ амміакаты бромистаго никкеля; студентъ *Діонисьевъ* изучалъ равновѣсіе въ системахъ изъ хлористаго магнія, амміака и воды; студентъ *Курдиновскій* изучалъ сплавы олова и свинца. Въ организованныхъ коллоквиумахъ студентами дѣлались доклады по текущимъ вопросамъ химической литературы. Доложены были рефераты студентами: *Курдиновскимъ*, *Поповымъ*, *Копнинымъ*, *Діонисьевымъ*, *Истробовымъ* и *Широковымъ*, а изъ лицъ служебнаго персонала *Куриловымъ* и *Стасевичемъ*. Лаборантъ *Телетовъ* изучалъ упругость диссоціій перекисей и продолжалъ свои изслѣдованія въ области изомеріи малоновыхъ эфировъ совместно со студентомъ *Широковымъ*. Лаборантъ *Стасевичъ* производилъ изслѣдованія по равновѣсію въ системахъ изъ амміака, цинковыхъ солей и воды.

Ассистентъ Ново-Александрійскаго Института Н. С. Ватичъ, командированный для занятій въ лабораторію Министерствомъ Народнаго Просвѣщенія, занимался изученіемъ упругости диссоціаціи природныхъ гидратовъ; кандидатъ А. И. Хаинскій занимался вопросами, связанными съ классификаціей черноземныхъ почвъ по эволюціонному принципу.

Лабораторія технической (органической) химіи въ отчетномъ году находилась въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*.

Къ 1 января 1911 года въ лабораторіи состояло предметовъ: № № 433 въ 621 экземплярѣ, на сумму 6043 руб. 54 к.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено № № 33 въ 37 экземплярахъ, на сумму 845 руб. 75 коп.

По негодности къ употребленію предметы въ теченіе отчетнаго года не исключались.

Къ 1 января 1912 года въ лабораторіи состоитъ всего № № 466 въ 658 экземплярахъ, на сумму 6889 р. 29 к.

Съ начала втораго полугодія организованъ былъ для студентовъ IV курса, особенно успѣшно работающихъ по химіи, спеціальныи органической практикумъ, ближайшее веденіе котораго поручено было лаборанту И. О. Годлевскому. Практикумъ состоялъ въ приготовленіи болѣе сложныхъ препаратовъ, придерживаясь системы цикловъ, установившихся въ химическомъ синтезѣ.

Наиболѣе успѣвающіе изъ студентовъ допущены были къ выполненію кандидатскихъ работъ. Студентъ *Широковъ* выпол-

нял работу по изучению вопросов изомерии органических соединений и, в частности, в области малоновых эфиров; студ. *Копнинъ* приступилъ къ изучению органических перекисей, в частности, перекиса и гидроперекиси бензоила; студентъ *Истребовъ* началъ работы изъ области полипептидовъ, в частности, приготавливалъ глицинь-глициль.

Лаборантъ *А. С. Шперль* занимался органическими продуктами присоединениями.

О студенческомъ коллоквиумѣ см. выше (лабораторія общей химіи).

Въ отчетномъ году ординарный профессоръ *В. В. Куриловъ* напечаталъ: 1) Отчетъ о командировкѣ въ Берлинъ въ сентябрѣ 1910 года. (Варшавскія Университетскія Извѣстія, выпускъ III); 2) Столѣтній юбилей Берлинскаго Университета (1810—1910) (Варш. Унив. Извѣстія, вып. IV, публичная лекція 19 окт. 1910 г.) 3) „О Ломоносовскомъ Институтѣ“ (Ibid, вып. V, докладъ, сдѣланный въ засѣданіи Ломоносовской Коммисіи Императорской Академіи Наукъ 10 декабря 1910 г.); 4) „Памяти Александра Михайловича Зайцева“ (Труды О-ва Естествоиспытателей при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ), докладъ въ соединенномъ засѣданіи О-ва 14 окт. 1910 г.; 5) „Принципъ интенсивности свойствъ вещества (Эволюціонный принципъ въ химіи)“ Докладъ въ годичномъ Общемъ Собраніи О-ва Естествоиспытателей 12 марта 1911 г.); 6) Ueber die Abstufung der Intensität bei Eigenschaften von chemischen Verbindungen und Additionsprodukten (Chemiker Zeitung 35, 1005, September 1911); 7) „Какъ произошла современная химія, памяти Фантъ-Гоффа“, докладъ въ засѣданіи 27 марта 1911 г. О-ва Естествоиспытателей (печатается въ В. У. И.); 8) „Ломоносовъ, какъ физико-химикъ“, докладъ въ годичномъ собраніи Физико-Химическаго О-ва въ Петербургѣ 19 декабря 1910 г.; печатается въ „Ломоносовскомъ Академическомъ Сборникѣ“, рѣчь того же заглавія была произнесена въ посвященномъ памяти М. В. Ломоносова торжественномъ собраніи Императорскаго Варшавскаго Университета 13 ноября 1911 года и 14 ноября 1911 г. въ Ломоносовскомъ собраніи Варшавскаго Ветеринарнаго Института; текстъ этой рѣчи, отличный отъ вышеупомянутого доклада, печатается въ В. У. И.

Штатный лаборантъ *И. С. Телетовъ* напечаталъ: 1) „Карлъ Адамъ Бишофъ“ (Біографическій очеркъ). Жур. Русск. Физ. Хим. Общ. томъ 42, стр. 1501; 2) О неорганическихъ переки-

сяхъ. Полученіе перекиси кадмія и цинка. Жур. Русск. Физ. Хим. Общ. Томъ 43, стр. 131.

Сверхштатный лаборантъ *Л. С. Шверль* напечаталъ: „Александръ Михайловичъ Зайцевъ и его химическая школа” (Труды О-ва Ест. при И. В. У., докладъ въ соедин. засѣданіи О-ва 14 октября 1911 г.).

Сверхштатный лаборантъ *Н. Н. Стасевичъ* напечаталъ: „Равновѣсіе въ системахъ, построенныхъ изъ азотноцинковой соли, амміака и воды” И. В. У.

IV. 1912—1913 академическій годъ.

Химическая лабораторія въ отчетномъ году находилась въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*.

Къ 1 января 1912 года въ лабораторіи состояло предметовъ: №№ 818, въ 2013 экземплярахъ, на сумму 19251 р. 67 к. и 544 марки.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено №№ 102 въ 108 экземплярахъ, на сумму 1115 р. 94 к.

По негодности къ употребленію предметы въ теченіе отчетнаго года не исключались.

Къ 1 января 1913 года въ лабораторіи состоитъ всего №№ 920, въ 2121 экземплярѣ, на сумму 20367 р. 62 к. и 544 марки.

Въ отчетномъ году впервые всѣ отдѣленія химической лабораторіи функционировали полностью. Какъ указано въ отчетахъ за предшествующіе годы, къ организаціи химическихъ лабораторій въ масштабѣ другихъ учебно-вспомогательныхъ учреждений аналогичнаго характера приступлено было съ осени 1909 года. Теперь, когда одновременно съ развитіемъ всѣхъ четырехъ курсовъ Университета, организація химической лабораторіи закончена, опытное преподаваніе химіи получило нижеслѣдующее выраженіе.

А) ОТДѢЛЫ ПРЕПОДАВАНІЯ:

до 1909 года.

- 1) Качественный анализъ въ качествѣ обязат. предмета.
- 2) Количественный анализъ въ качествѣ обязат. предмета.

3) Органический практикумъ въ качествѣ необязат. для всѣхъ студентовъ предмета.

Н Ы Н Ъ.

Всѣ курсы съ № 1 до № 4 обязательны для всѣхъ студентовъ естественнаго отд.:

- 1) Пропедевтический опытный курсъ неорганической химіи.
- 2) Качественный анализъ.
- 3) Количественный анализъ въ широкомъ объемѣ для специалистовъ — химиковъ и сокращен. объемъ для біологовъ.
- 4) Демонстративный препаративный курсъ органич. химіи.
- 5) Физико-химическій практикумъ.
- 6) Органический практикумъ для специалистовъ — химиковъ.
- 7) Почвенный анализъ для желающихъ.

В) ПОМѢЩЕНІЕ ЛАБОРАТОРИИ.

до 1909 года.

- 1) Отдѣленіе качествен. и колич. анализа лаб. 71 кв. саж.
- 2) Отдѣленіе органич. и технич. лабораторіи. 41 кв. саж.

Итого 112 кв. саж.
площади пола.

Н Ы Н Ъ.

- 1) Отдѣленіе неорганической лабораторіи (Отдѣль преподаванія 1 и 5) 71 кв. саж.
- 2) Отдѣленіе аналит. лабораторіи (отдѣлы преподаванія 2, 3, 4, 7) 92 кв. саж.
- 3) Отдѣленіе органич. лабораторіи (отдѣль 6) 41 кв. саж.

Итого 204 кв. саж.
Площади пола.

Такимъ образомъ помѣщеніе лабораторіи увеличилось отъ 112 кв. саж. до 204 кв. саж. площади пола, т. е. почти вдвое.

Вмѣстѣ съ такимъ увеличеніемъ, произведеннымъ за счетъ присоединенія къ лабораторіи помѣщений зданія бывшихъ университетскихъ аудиторій, естественно увеличилось и число рабочихъ мѣстъ. Вновь организованныя лабораторныя помѣщенія оборудованы мебелью, газомъ, водой и электричествомъ. Въ оконныхъ нишахъ устроены вытяжные шкафы, обслуживаемые механической вентиляціей. Подобная организація имѣла въ ко-

нечномъ своемъ результатѣ возможность установленія вышеперечисленныхъ семи отдѣловъ опытнаго преподаванія (вмѣсто прежнихъ трехъ) и если до 1909 года общее число работающихъ въ лабораторіи не достигало 50, то нынѣ (на 1 ноября 1912 года) число студентовъ, работающихъ въ лабораторіи достигло до 165 лицъ, не считая въ томъ числѣ студентовъ, выполняющихъ кандидатскія работы, практикантовъ и лаборантовъ, а именно:

1) Пропедевтическій курсъ неорганической химіи	37
2) Качественный анализъ	43
3) Количественный анализъ	16
4) Демонстраціонный опытный курсъ органической химіи	40
5) Физико-химическій практикумъ	21
6) Специальный органическій практикумъ	8

Итого 165.

Въ отдѣленіи неорганической лабораторіи лаборантами состояли въ весеннемъ полугодіи 1912 года: *И. С. Телетовъ* и *Н. Н. Стасевичъ*, изъ которыхъ первому поручено было также чтеніе лекцій по аналитической и физической химіи. Въ осеннемъ полугодіи лаборантомъ состоялъ *Н. Н. Стасевичъ*, а за переходомъ г. *Телетова* на должность профессора въ Институтъ Сельскаго Хозяйства въ Новой-Александріи допущены были къ занятіямъ въ качествѣ ассистентовъ кандидаты Университета *А. П. Поповъ* и *Д. Е. Діонисьевъ*; кромѣ указанныхъ лицъ при лекціонныхъ опытахъ и анализахъ помогалъ препараторъ *В. И. Даниловъ*. Что касается распредѣленія обязанностей между г. г. лаборантами, то съ начала осенняго полугодія, когда организація всѣхъ отдѣленій лабораторіи была закончена, возможно было болѣе строго разграничить обязанности занятій служебнаго персонала: *А. П. Поповъ* принялъ на себя, кромѣ демонстрированія на лекціяхъ, занятія по пропедевтическому неорганическому курсу и физико-химической методикѣ, а *Н. Н. Стасевичъ* и *Д. Е. Діонисьевъ* вели занятія со студентами по качественному и количественному анализу.

Завѣдывающій лабораторіей, г. г. лаборанты и ассистенты занимались опытными изслѣдованіями по нижеслѣдующимъ вопросамъ химическаго знанія:

Завѣдывающій лабораторіей проф. *В. В. Куриловъ*—Область изученія коллоидальной окиси желѣза..

И. С. Телетовъ—химическія равновѣсія въ области металлическихъ перекисей.

Н. Н. Стасевичъ—Равновѣсіе въ системахъ изъ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 и H_2O .

А. П. Поповъ. Амміакаты галоидныхъ солей никкеля.

Д. Е. Діонисьевъ. Равновѣсіе въ системахъ изъ MgCl_2 , NH_3 и H_2O и затѣмъ, по окончаніи указаннаго изслѣдованія, приступилъ къ изученію коллоидальнаго сѣрнистаго мышьяка.

Въ отчетномъ 1912 году слѣдующіе студенты выполнили кандидатскія работы:

Студ. *Діонисьевъ*—на указанную выше тему: равновѣсіе въ системахъ изъ MgCl_2 , NH_3 , H_2O (работа удостоена факультетомъ денежной преміи).

Студ. *Поповъ*—амміакаты хлористаго никкеля.

„ *Романюкъ* „ бромистаго „

„ *Ястребовъ* „ іодистаго „

„ *Курдиновскій*—сплавы олова и свинца.

Вышперечисленныя кандидатскія работы были закончены къ веснѣ 1912 года, а съ осени того же года вступили въ лабораторію новыя лица, подготовляющія свои кандидатскія работы, а именно:

Студ. *В. Ѳ. Зигель*—изученіе равновѣсія въ системахъ изъ Zn SO_4 , KOH и H_2O .

Студ. *М. Ф. Глаголевъ*—изучаетъ системы изъ CuSO_4 , NH_3 и H_2O .

Студ. *И. А. Космодемьянскій*—изучаетъ системы изъ кальція и азота.

Студ. *М. И. Назельскій*— изучаетъ системы изъ буре и бензойной кислоты.

Неразрывно съ изготовленіемъ кандидатскихъ работъ стоитъ организація химическаго коллоквиума, въ которомъ принимаютъ участіе студенты, работающіе по изготовленію кандидатскихъ диссертаций, совместно со служебнымъ персоналомъ лабораторіи. Въ отчетномъ году сдѣланы доклады по различнымъ вопросамъ текущей литературы, кромѣ завѣдывающаго лабораторіей и лаборантовъ, г.г. студентами: *Поповымъ*, *Копнинымъ*, *Курдиновскимъ*, *Ястребовымъ*, *Діонисьевымъ*, *Зигелемъ*, *Муравлянскимъ* и *Глаголевымъ*.

Лабораторія технической (органической) химіи въ отчетномъ году находилась въ завѣдываніи ординарнаго профессора *В. В. Курилова*.

Къ 1 января 1912 года въ лабораторіи состояло предметовъ: №№ 466, въ 658 экземплярахъ, на суммр 6889 р. 29 к.

Въ теченіе отчетнаго года покупкою приобрѣтено №№ 11, въ 11 экземплярахъ, на сумму 137 р. 33 к.

По негодности къ употребленію предметы въ теченіе отчетнаго года не исключались.

Къ 1 января 1913 года въ лабораторіи состоитъ всего №№ 477, въ 669 экземплярахъ, на сумму 7026 р. 62 к.

Согласно учебному плану преподаванія химіи (см. выше лабораторія неорганич. химіи) въ отчетномъ году въ помѣщеніи лабораторіи органической химіи должны были производиться слѣдующія работы:

- 1) демонстраціонный препаративный курсъ органической химіи,
- 2) органической практикумъ для спеціалистовъ химиковъ,
- 3) почвенный анализъ для желающихъ.

Введеніе демонстраціоннаго курса органической химіи, обязательнаго для студентовъ 2 курса Естественнаго Отдѣленія, въ помѣщеніи лабораторіи органической химіи однако невозможно, такъ какъ помѣщеніе этой послѣдней состоитъ изъ нѣсколькихъ малыхъ комнатокъ общей площадью 41 кв. с., плохо вентилируемыхъ и недостаточно освѣщаемыхъ. Въ виду сказаннаго для демонстраціоннаго курса пришлось пользоваться помѣщеніемъ лабораторіи аналитической химіи, гдѣ съ начала отчетнаго года, послѣ надлежащаго оборудованія производился названный курсъ, состоящій изъ приготовленія простѣйшихъ органическихъ препаратовъ примѣнительно къ параллельно читаемому теоретическому курсу.

Органической практикумъ для спеціалистовъ химиковъ состоялъ въ ознакомленіи ихъ съ методами работы органической химіи на основаніи полученія и опытнаго изученія болѣе сложныхъ органическихъ препаратовъ и ихъ отношенія къ различнымъ химическимъ реагентамъ. За недостаткомъ рабочихъ мѣстъ одновременно могли заниматься спеціальнымъ практикумомъ только 8 студентовъ; они, послѣ исполненія предназначенной программы, уступали мѣста новымъ спеціалистамъ химикамъ. Такимъ образомъ въ отчетномъ году черезъ органическую практику проведено было 15 студентовъ.

Почвенный анализъ за недостаткомъ рабочихъ мѣстъ въ органической лабораторіи производился въ лабораторіи общей химіи.

Обязанности между г.г. лаборантами распределены были следующим образом: лаб. *И. О. Годлевский* велъ химическій практикумъ со студентами спеціалистами. Лаб. *Л. С. Шперль* велъ демонстраціонный курсъ органической химіи.

Въ лабораторіи выполнялись слѣдующія научныя изслѣдованія: въ первомъ полугодіи 1912 года студ. *Копинъ* выполнялъ кандидатскую работу на тему: „перекись бензоила“ (работа удостоена факультетской денежной преміи). Во второмъ полугодіи 1912 года готовили кандидатскія работы студ. *Муравлянский*: „Анализъ черноземныхъ почвъ (валовой и солянокислыя вытяжки)“ и *Ильинскій*: „Фосфорная анкета“.

Лаборантъ *Л. С. Шперль* готовилъ магистерскую работу на тему объ органическихъ продуктахъ присоединенія.

Въ отчетномъ году ординарный профессоръ *В. В. Куриловъ* напечаталъ изъ докладовъ, сдѣланныхъ въ 1911 году: 1) Принципы интенсивности свойствъ вещества. Варш. Унив. Изв. 1912. 1. 1—41; 2) Какъ произошла современная химія. Варш. Унив. Изв. 1912. II 1—20; 3) Ломоносовъ, какъ химикъ и какъ національный геній В. У. И. 1912. V. 1—27, кромѣ того: 4) Классификація продуктовъ присоединенія по принципу интенсивности (докладъ сдѣланъ на Менделѣевскомъ сѣздѣ въ декабрѣ 1911 г.). Журн. Р. Физ.-хим. О-ва, т. 44 стр. 271; 5) Матеріалы по оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи. Выпускъ V. Уѣздъ Бахмутскій, естественно историческая часть, отд. изданіе, стр. 1—309, съ почвенной картой уѣзда. 6) Отчетъ объ организаціи преподаванія химіи и программы по различнымъ отдѣламъ. Вар Ун. Изв. 1912. VII. 1—19.

Временный преподаватель *И. С. Телетовъ* напечаталъ: полученіе двузамѣщенныхъ малоновыхъ эфировъ пара и метанитрофенольной группы для метилового спирта. Протоколы Общ. Ест. 1912 г.

Ординарный профессоръ *В. В. Куриловъ* дѣлалъ доклады 6 декабря 1911 года на Менделѣевскомъ сѣздѣ въ Петербургѣ: 1) Классификація продуктовъ присоединенія, 2) Памяти *Н. Н. Бекетова*. На засѣданіи Харьковскихъ научныхъ Обществъ, посвященныхъ памяти *Н. Н. Бекетова*, сдѣлалъ докладъ подъ заглавіемъ „Свѣтлой памяти *Н. Н. Бекетова*.“; въ отдѣленіи физики и химіи Варшавскаго Об-ва естествоиспытателей 24 ноября 1912 года—докладъ подъ заглавіемъ: „Химія коллоидовъ“; для международнаго конгресса въ Нью—Йоркѣ: „Über den Übergang von kolloidalen zu den kristallinen Körpern“ (печатается въ *Z. f. Anorg Chemie*).

Читалъ лекціи въ г. Москвѣ по приглашенію Об-ва русскихъ агрономовъ въ январѣ 1912 г. по вопросамъ: „Химія коллоидовъ въ приложеніи къ почвовѣдѣнію” (8 лекцій) и въ г. Варшавѣ на краткосрочныхъ курсахъ для учителей среднихъ учебныхъ заведеній Варшавскаго Округа по характеристикѣ главнѣйшихъ моментовъ развитія современной химіи въ іюнѣ 1912 года (10 лекцій).

Общій учебный планъ преподаванія химіи.

Нижеприведенная программа общаго курса химіи включаетъ въ свое содержаніе основныя свѣдѣнія по химіи неорганической, органической и физической. Она выполняется въ теченіи первыхъ четырехъ семестровъ пребыванія въ университетѣ, причемъ на чтеніе соотвѣствующихъ курсовъ отводится: на общій курсъ — основы неорганической (и физической) химіи—четыре часа въ недѣлю въ теченіи двухъ семестровъ перваго года и на чтеніе основныхъ теоретическихъ положеній химіи органической—два часа въ недѣлю также въ теченіи двухъ семестровъ втораго года пребывания въ университетѣ.

Общій курсъ химіи по нижеизложенной программѣ является обязательнымъ для натуралистовъ, математиковъ, медиковъ и фармацевтовъ. Органическая химія по указанной программѣ обязательна для натуралистовъ, медиковъ и фармацевтовъ.

Прохожденіе теоретическаго курса связано съ рѣшеніемъ задачъ въ теченіи перваго семестра; на второмъ семестрѣ натуралисты обязаны пройти лабораторную практику, состоящую въ приготовленіи простѣйшихъ неорганическихъ препаратовъ, каковое приготовленіе служитъ какъ бы этапомъ при изученіи теоретическаго курса.

Программа преподаванія химіи на естественномъ отдѣленіи, начиная съ третьаго семестра, опредѣляется въ слѣдующемъ видѣ: на третьемъ семестрѣ студенты проходятъ качественный анализъ и слушаютъ лекціи по аналитической химіи два часа въ недѣлю въ теченіе одного семестра. На этихъ лекціяхъ сообщаются основы объясненія аналитическихъ реакцій по теоріи растворовъ

и гипотезъ электролитической диссоціаціи. На четвертомъ семестрѣ проходится практика количественнаго анализа (анализъ въсоевой, объемный, электролитическій, приемы газоваго анализа) и на пятомъ семестрѣ лабораторная практика состоитъ въ знакомствѣ съ органическимъ анализомъ и, главнымъ образомъ, въ приготовленіи простѣйшихъ органическихъ препаратовъ, которые бы служили иллюстраціей и пополненіемъ общаго теоретическаго курса органической химіи, прочитаннаго на третьемъ и четвертомъ семестрахъ.

Органической практикой заканчивается курсъ химіи обязательный для всѣхъ студентовъ естественнаго отдѣленія. Отдѣлы химіи, перечисленные въ дальнѣйшемъ, считаются обязательными лишь для тѣхъ студентовъ, которые избрали химію своей спеціальною (студенты химическаго отдѣленія физико-математическаго факультета). Для такихъ химиковъ-спеціалистовъ устанавливается слѣдующая примѣрная программа, выполняемая въ теченіи пятого, шестого, седьмого и восьмого семестровъ. Теоретическія свѣдѣнія сообщаются по отдѣламъ химіи органической, физической, технической и агрономической. На дополнительныя главы по органической химіи отводится четыре часа въ недѣлю въ теченіи одного года, на физическую химію также четыре часа и по два часа въ недѣлю въ теченіи года читаются химіи техническая и агрономическая. Лекціи по органической химіи включают въ свое содержаніе, какъ пополненіе общаго теоретическаго курса, такъ равно спеціальныя синтетическіе методы послѣдняго времени (включая электросинтезъ). Лекціи технической химіи содержатъ изложеніе научныхъ основъ главнѣйшихъ техническихъ производствъ и, наконецъ, агрономическая химія включаетъ въ свое содержаніе химію почвы, изложеніе химической стороны почвообразовательнаго процесса и ученіе о гумусѣ.

Такимъ образомъ учебный планъ химическаго отдѣленія представляется въ слѣдующемъ видѣ по расчету годовыхъ часовъ:

Общій курсъ химіи (основы химіи теоретич и физич.)	4 ч.	въ нед.
Общій теоретическій курсъ органической химіи	2 ч.	„ „
Аналитическая химія	1 ч.	„ „
Физическая химія	4 ч.	„ „
Органическая химія	4 ч.	„ „
Техническая химія	2 ч.	„ „
Агрономическая химія	2 ч.	„ „

Практическія занятія, обязательныя для всѣхъ студентовъ естественнаго факультета, заканчиваются, какъ мы выше видѣли, пятымъ семестромъ—приготовленіемъ простѣйшихъ органическихъ препаратовъ, иллюстрирующихъ теоретическій курсъ. Съ шестого семестра начинается лабораторная практика обязательная для студентовъ химической специальности. Эта практика сводится прежде всего къ физикохимической методикѣ изслѣдованія какъ неорганическихъ, такъ и органическихъ веществъ (шестой семестръ), послѣ чего въ теченіи седьмого и восьмого семестровъ студентъ выполняетъ самостоятельное химическое изслѣдованіе, дающее ему возможность вступить въ кругъ современнаго химическаго мышленія, чѣмъ и заканчивается его химическое образованіе.

Учебный планъ преподаванія химіи въ годовыхъ часахъ по отдѣламъ и курсамъ представленъ слѣдующей таблицей:

О Т Д Ъ Л Ы	Курсы			
	I	II	III	IV
1. Общій курсъ химіи	4	—	—	—
2. Органическая химія	—	2	2	2
3. Физическая химія	—	—	4	—
4. Аналитическая химія	—	1	—	—
5. Агрономическая химія	—	—	—	2
6. Техническая химія	—	—	—	2
7. Рѣшеніе задачъ по химіи	×	—	—	—
8. Приготовленіе неорганич. препаратовъ.	×	—	—	—
9. Практика качественного анализа . . .	—	×	—	—
10. „ количественнаго анализа . . .	—	×	—	—
11. Приготовленіе органическихъ препарат.	—	—	×	—
12. Физико-химическая методика	—	—	×	—
13. Самостоятельная лабораторн. практика.	—	—	—	×

Знакомъ × отмѣчено мѣсто лабораторныхъ и практическихъ занятій по курсамъ; служебный персоналъ лабораторіи помогаетъ при работахъ въ теченіи 10 часовъ въ недѣлю; лабораторія открыта для занятій ежедневно съ 9 ч. утра до 6 ч. вечера.

ПРИМѢЧАНІЕ. Нижеизложенныя программы общаго курса и теоретическаго курса химіи органической приняты также на Высшихъ Женскихъ Курсахъ при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ. Отличіе состоитъ въ томъ, что на органическую химію на Высшихъ Женскихъ Курсахъ отведено три часа въ недѣлю; соответственно этому отпадаетъ обязательная органическая практика пятаго семестра. Лабораторная практика курсистокъ начинается съ третьяго семестра (10 часовъ въ недѣлю) прохожденіемъ качественного анализа.

СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА

общаго курса химіи

(для натуралистовъ, математиковъ, медиковъ и фармацевтовъ).

Предварительныя понятія.

Внѣшній и внутренній міръ. Предметы внѣшняго міра и ихъ свойства. Три царства природы. Минералогія, ботаника, зоологія и астрономія. Эволюціонный принципъ или принципъ измѣненія интенсивности свойствъ. Явленія и ихъ изученіе. Силы. Наблюденіе и опытъ. Два рода явленій. Физическія и химическія явленія; физика и химія. Геологія. Біологическія науки.

Предметъ химіи.

Химія среди ближайшихъ къ ней отраслей естествознанія. Содержание химіи.

Типы химическихъ реакцій.

Реакціи соединенія. Реакціи разложенія. Разложеніе тѣлъ, простые и сложныя тѣла. Металлы и металлоиды. Соль, кислота и щелочь. Реакціи простого обмѣна или вытѣсненія. Выдѣленіе соли изъ раствора. Насыщенный и ненасыщенный паръ. Аналогія между насыщеннымъ паромъ и насыщеннымъ растворомъ. Реакціи двойного обмѣна.

Основные законы химіи.

Законы природы. Законъ постоянства вѣса при химическихъ реакціяхъ. Горѣніе свѣчи. Углекислый газъ. Законъ вѣчности вещества. Законъ постоянства состава. Соединительный вѣсъ или пай. Объемные законы Гей-Люссака. Опредѣленіе соединительныхъ вѣсовъ простыхъ тѣлъ. Химическія формулы. Установленіе химической формулы для воды. База таблицы соединительныхъ вѣсовъ. Химическія уравненія. Значеніе химической азбуки. Законъ кратныхъ отношеній. Законъ простыхъ стехиометрическихъ отношеній. Законъ тождества. Правило валентности.

Атомическая теорія.

Законы природы, гипотезы и теоріи. Атомическая теорія, первоначальныя основныя положенія. Дополнительныя положенія атомической теоріи. Атомы и молекулы. Частицы газовъ, состояція изъ двухъ атомовъ. Атомные и молекулярные вѣса. Правило Авогадро. Развитие значенія химической формулы воды. Молекулярный и удѣльный вѣсъ вещества въ газообразномъ состояніи. Правило Жерара. Сокращенная формулировка прави-

ла Авогадро-Жерара. Сопоставленіе положеній атомической теоріи съ объясняемымъ ею фактическимъ матерьяломъ.

Опредѣленіе атомныхъ и молекулярныхъ вѣсовъ.

Атомные вѣса по опредѣленію состава сложныхъ веществъ. Атомные вѣса по плотности пара. Законъ Дюлонга и Пти. Атомные вѣса по закону Дюлонга и Пти. Соотношеніе между молекулярнымъ вѣсомъ и плотностью по воздуху. Опредѣленіе плотности пара по В. Майеру. Плотность пара по способу Дюма. Соотношеніе между атомнымъ и молекулярнымъ вѣсомъ. Составъ молекулы (частицы). Составъ частицы по отношенію теплоемкостей въ парообразномъ состояніи.

Кислородъ.

Распространеніе кислорода въ природѣ. Добываніе кислорода. Добываніе кислорода изъ атмосфернаго воздуха. Промываніе и сушеніе газовъ. Газометръ. Кислородная бомба. Физическія свойства кислорода. Принципъ аппарата Пикте для ожигенія газовъ. Поглощеніе кислорода водою. Законъ Генри. Поглощеніе металлами. Горѣніе въ кислородѣ. Экзотермическія реакціи. Окисленіе, гніеніе, дыханіе. Круговоротъ кислорода въ природѣ.

Кислородныя соединенія элементовъ.

Окиси металловъ. Закиси и перекиси металловъ. Ангидриды. Типы кислородныхъ соединеній. Валентность элементовъ. Группы окисловъ. Измѣненіе свойствъ при переходѣ отъ одной группы къ другой. Гидраты окисей, кислоты. Нейтрализация щелочей кислотами. Развитие понятія о соли. Реагирующія части молекулъ, іоны. Взаимоотношеніе элементовъ, окисловъ и солей. Измѣненіе интенсивности свойствъ кислорода въ ряду окисловъ. Схематическое составленіе формулъ для среднихъ солей. Кислыя соли. Двойныя соли. Основныя соли.

Озонъ.

Озонъ—аллотропическое видоизмѣненіе кислорода. Озонаторъ Бертелло. Установленіе состава озона. Физическія и химическія свойства озона.

Атмосферный воздухъ.

Приблизительное установленіе состава атмосфернаго воздуха. Вѣсовое опредѣленіе состава воздуха. Составныя части атмосфернаго воздуха. Постоянство состава атмосфернаго воздуха. Воздухъ представляетъ смѣсь газовъ. Атмоллизъ. Поглощеніе воздуха водою. Понятіе о парціальномъ давленіи. Азотъ атмосферный и азотъ химическій. Аргонъ. Жидкій воздухъ, машина Линде. Фракціонированная перегонка воздуха. Благородные газы. Составъ атмосфернаго воздуха изъ простыхъ тѣлъ.

Водородъ.

Нахожденіе въ природѣ. Добываніе водорода. Кипцовъ аппаратъ. Физическія свойства водорода. Понятіе объ идеальномъ газѣ. Соединенное выраженіе законовъ Бойль-Мариотта, Гей-Люссака и правила Авогадро. Понятіе о степеняхъ свободы газоваго состоянія. Химическія свойства водорода. Кранъ Даніеля. Друммондовъ свѣтъ.

Водородистыя соединенія элементовъ.

Измѣненіе интенсивности свойствъ водорода. Соединенія металлоидовъ съ водородомъ. Водородъ въ состояніи выдѣленія.

Вода.

Перегонный кубъ, вода дистиллированная. Вода твердая, жидкая и газообразная. Понятіе о равновѣсіи. Фазы системы. Графическое изображеніе условий равновѣсія. Тройная точка. Сопоставленіе числа фазъ съ числомъ степеней свободы. Понятіе о правилѣ фазъ. Вода гидратная и гигроскопическая. Диссоціація гидрата; упругость диссоціаціи. Сушеніе, эксикаторъ вывѣтриваніе кристалловъ. Установленіе состава воды по синтезу и анализу. Синтезъ воды объемный и вѣсовой. Диссоціація воды. Скорость химической реакціи. Понятіе о катализаторахъ. Разложеніе водныхъ растворовъ электрическимъ токомъ. Законы Фарадея. Значеніе эквивалентнаго вѣса.

Перекись водорода.

Добываніе перекиси водорода. Свойства перекиси водорода.

Хлоръ.

Нахожденіе хлора въ природѣ. Добываніе хлороводорода. Законы Бертоллега. Химическое средство. Основанія заводского добыванія хлороводорода. Составъ частицы хлороводорода. Свойства хлороводорода. Соляная кислота и ея свойства. Лабораторный способъ добыванія хлороводорода. Понятіе о перегонкѣ смѣси жидкостей. Тепловой эффектъ реакціи. Понятіе о термохиміи. Основной принципъ термохиміи или принципъ Гесса. Теоретическое доказательство. Опытныя доказательства принципа Гесса. Добываніе хлора. Физическія свойства хлора. Приложение правила фазъ къ установленію индивидуальности гидрата хлора. Химическія свойства хлора. Понятіе о галогидридахъ. Дѣйствіе хлора на воду на солнечномъ свѣту. Хлорноватистыя соли; іонъ хлора и іонъ хлорноватистой кислоты. Хлорноватокаліевая соль или бертоллегова соль. Хлорноватистая кислота. Хлорноватистый ангидридъ. Хлорноватая кислота. Хлорнокаліевая соль. Хлорная кислота. Хлорноватая окись (двуокись хлора). Малая прочность кислородныхъ соединеній хлора и свободная энергія.

Бромъ.

Нахожденіе въ природѣ. Добываніе брома. Физическія свойства брома. Химическія свойства брома. Бромистый водородъ (бромоводородъ) и бромоводородная кислота. Кислородныя соединенія брома.

Іодъ.

Нахожденіе іода въ природѣ. Добываніе іода. Возгонка (сублимація) іода. Физическія свойства іода. Извлеченіе или вытяжка. Распредѣленіе вещества между двумя несмѣшивающимися растворителями, понятіе о коэффициентѣ распредѣленія. Химическія свойства іода, іодоводородъ и іодоводородная кислота. Диссоціація іодоводорода. Кислородныя соединенія іода. Іодная кислота и понятіе о многоосновныхъ кислотахъ. Конституціонная вода Соединенія іода съ хлоромъ.

Законъ дѣйствія массъ.

Основной вопросъ при изученіи явленій. Основное представленіе кинетической теоріи газовъ. Концентрація реагирующихъ родовъ молекулъ. Скорость реакціи. Теоретическій выводъ закона дѣйствія массъ. Выводъ общей формулы для закона дѣйствія массъ. Опытное оправданіе дѣйствія массъ въ случаѣ іодоводорода.

Фторъ.

Нахождение фтора въ природѣ. Добываніе фтороводорода. Свойства фтороводорода. Понятіе о гравированіи на стеклѣ. Добываніе свободного фтора. Свойства фтора.

Измѣненіе интенсивности свойствъ въ группѣ галоидовъ.

Параллелизмъ измѣненія физическихъ свойствъ съ возрастающ. атомнымъ вѣсомъ элементовъ. Сопоставленіе свойствъ водородныхъ соединений. Взаимныя отношенія галоидовъ при химическихъ реакціяхъ.

Направленіе химическихъ реакцій.

Развитіе ученія о свободной энергіи. Формулировка уравненія свободной энергіи. Принципъ максимума работы. Объясненіе взаимной вытѣснимости галоидовъ по принципу максимума работы.

Сѣра.

Нахождение сѣры въ природѣ. Очищеніе самородной сѣры. Сѣрный цвѣтъ и черенковая сѣра. Свойства сѣры. Аллотропическія видоизмѣненія сѣры. Частица сѣры. Полимеризація частицы сѣры съ пониженіемъ температуры. Сѣроводородъ. Сѣроводородъ въ аналитической химіи. Сѣроводородъ и іодъ. Образованіе сѣрнистаго газа и установленіе состава его частицы. Добываніе сѣрнистаго газа. Свойства сѣрнистаго газа. Сѣрный ангидридъ. Основа контактнаго способа добыванія сѣрной кислоты. Свойства сѣрнаго ангидрида. Сѣрная кислота; основа камернаго способа ея добыванія. Окислы азота, какъ передатчикъ кислорода. Купоросное масло. Пиростѣрная кислота. Дымящая сѣрная кислота, свойства сѣрной кислоты. Возстановленіе сѣрной кислоты до сѣрнистаго газа. Сѣрная кислота въ технику. Дѣйствіе сѣрной кислоты на соли металловъ. Понятіе о распредѣленіи металла между кислотами. Сравненіе „силы“ кислотъ. Основность сѣрной кислоты. Надсѣрная кислота. Сѣрноватистая кислота и ея соли (гипосульфиты). Полиіонныя соединенія. Сѣроуглеродъ. Сѣроокисъ углерода. Хлористыя соединенія сѣры. Хлоросѣрная кислота, хлористый сульфуриль и тиониль.

Селень.

Нахождение селена въ природѣ. Добываніе селена. Аллотропическія видоизмѣненія селена. Селенистый водородъ. Кислородныя соединенія селена.

Теллуръ.

Нахождение теллура въ природѣ. Добываніе теллура. Теллуристый водородъ. Кислородныя соединенія теллура. Свойства галоидныхъ соединений теллура.

Измѣненіе интенсивности свойствъ элементовъ группы сѣры.

Параллелизмъ въ измѣненіяхъ свойствъ въ связи съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ.

Азотъ.

Нахождение въ природѣ. Добываніе азота. Свойства азота. Образование нитридовъ. Амміачный газъ. Составъ частицы амміачнаго газа. Свойства амміака. Поглощеніе амміака водою. Нашатырный спиртъ. Принципы аппарата Карре для приготовления льда. Поглощеніе амміака солями. Амміакаты. Аналогія между амміакатами и гидратами. Образование амміачныхъ солей. Группа аммоній. Гидразинъ. Гидроксиламинъ. Развитие понятія о валентности. Понятіе о типѣ. Азотоводородная кислота. Кислородныя соединенія азота. Азотная кислота. Добываніе азотной кислоты. Азотная кислота въ технику. Свойства азотной кислоты. Мѣдь и азотная кислота. Окислительныя свойства азотной кислоты. Азотный ангидридъ. Двуокись азота. Ассоціація частицы. Свойства двуокиси азота. Соли азотистой кислоты, азотистый ангидридъ. Азотистая кислота, какъ возстановитель. Окись азота. Непосредственное соединеніе окиси азота съ кислородомъ. Закись азота. Азотноазотистая кислота. Хлористый азотъ. Хлорангидриды азотной и азотистой кислотъ. Царская водка. Иодистый азотъ. Азотъ свободный и связаный. Круговоротъ азота въ природѣ.

Фосфоръ.

Нахождение въ природѣ. Добываніе фосфора. Свойства фосфора. Желтый фосфоръ, какъ пирофосфоръ. Стрныя спички. Красный фосфоръ. Шведскія (безопасныя) спички. Металлическій фосфоръ. Частица фосфора. Газообразный, жидкій и твердый фосфористый водородъ. Самовоспламенение жидкаго фосфористаго водорода. Фосфорный ангидридъ. Ортофосфорная кислота. Пирофосфорная кислота. Метафосфорная кислота. Ортофосфаты. Гидролизъ ортофосфата. Пирофосфаты. Метафосфаты. Фосфористая кислота. Полуторная окись фосфора. Фосфорноватистая кислота. Фосфорноватая кислота и поликислоты. Полная форма фосфорной кислоты и составъ галоидангидридовъ. Пятихлористый фосфоръ и его диссоціація. Хлорокись фосфора. Треххлористый фосфоръ.

Мышьякъ.

Нахождение въ природѣ мышьяка и его добываніе. Свойства мышьяка. Мышьяковистый водородъ. Обнаруженіе (открытіе) мышьяка по способу Марша. Полуторная окись мышьяка. Мышьяковистая кислота, какъ возстановитель. Мышьяковый ангидридъ. Мышьяковая кислота. Хлористый (треххлористый) мышьякъ. Сульфангидриды и галоидангидриды. Мышьяковистый и мышьяковый сульфангидриды.

Сурьма.

Нахождение въ природѣ сурьмы и ея добываніе. Свойства сурьмы. Сурьмянистый водородъ. Сурьмяный ангидридъ. Мета и пиросурьмянокалиевая соль. Двуокись сурьмы. Окись сурьмы и ея гидратъ (сурьмянистая кислота). Хлористая сурьма, хлористый стибилъ. Сульфангидриды сурьмы.

Измѣненіе интенсивности свойствъ въ группѣ фосфора.

Параллелизмъ измѣненія свойствъ съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ.

Уголь.

Уголь и углеродъ. Природные угли. Клѣтчатая ткань. Перегной, гумусъ, торфъ, лигнитъ. Каменный уголь, антрацитъ. Древесный уголь и коксъ.

Животный уголь. Аллотропическія видоизмѣненія углерода: уголь (сажа), графитъ и алмазь. Превращеніе угля въ графитъ и алмазь.

Углеводороды.

Многообразіе органическихъ веществъ. Органическая химія. Горѣніе органическихъ веществъ. Сухая перегонка. Ацетиленъ. Метанъ. Принципъ рудничной лампы. Газолинъ, бензинъ, керосинъ, смазочныя масла. Сухая перегонка каменнаго угля. Составъ свѣтильнаго газа. Зоны пламени. Продукты сухой перегонки; амміакъ, красная и желтая соль желѣза; каменноугольный деготь.

Углекислый газъ.

Нахожденіе въ природѣ и добываніе углекислаго газа. Свойства углекислаго газа. Уравненіе Ванъ-деръ-Ваальса. Бомба съ углекислотой. Составъ частицы углекислаго газа. Соли угольной кислоты (карбонаты).

Окись углерода.

Образованіе окиси углерода, ея добываніе и свойства. Теплота образованія окиси. Понятіе о воздушномъ генераторномъ газѣ. Понятіе о водяномъ генераторномъ газѣ.

Синильная кислота.

Синильная кислота. Цианистый калий. Циановая кислота. Роданистый калий.

Кремній (силицій).

Нахожденіе кремнія въ природѣ. Разнообразіе природныхъ представителей кремнезема. Добываніе кремнія. Видоизмѣненія кремнія. Водородистый кремній. Образованіе растворимыхъ солей кремневой кислоты. Растворимое стекло. Ортокремниевая кислота. Орто и метакремниевая кислота. Искусственный кремнеземъ. Сокращенная номенклатура солей. Силикаты. Діализъ. Кристаллоиды и коллоиды. Псевдорастворы. Признаки псевдорастворовъ. Ультрамикроскопъ. Кремнеземъ и углекислый газъ. Вывѣтриваніе горныхъ породъ. Хлористый кремній. Фтористый кремній. Понятіе о комплексномъ ионѣ. Карборундъ.

Общая характеристика простыхъ тѣлъ.

Простое тѣло, элементъ, ионъ. Главнѣйшія свойства, характеризующія простые тѣла. Металлическій блескъ. Кристаллическая форма. Аллотропія. Удѣльный вѣсъ. Плавкость. Летучесть металловъ. Крѣпость. Электропроводность.

Составъ сложныхъ тѣлъ и изоморфизмъ.

Главнѣйшія свойства, характеризующія элементы. Составъ кислородныхъ соединеній при классификаціи элементовъ. Понятіе объ изоморфизмѣ.

Періодическая система элементовъ.

Классификація элементовъ по атомному вѣсу. Ряды и группы періодической системы. Періодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ. Принципъ четныхъ и нечетныхъ рядовъ. Принципъ вліянія высокаго атомнаго вѣса. Принципъ атоманалоговъ. Предсказаніе свойствъ неизвѣстныхъ элементовъ. Незаполненныя мѣста періодической системы. Періодическая система, какъ гипотеза. Діаграмма Л. Майера.

Продукты присоединения, сплавы.

Определенные химические соединения и продукты присоединения. Два класса продуктов присоединения. Сплавы. Графическое представление плавкости продуктов присоединения. Приложение уравнения фазъ. Сплавы, какъ продукты присоединения.

Теория растворовъ.

Понятие объ осмотическомъ давлении, принципъ его измѣренія. Приложимость къ растворамъ закона Гей-Люссака о постоянствѣ коэффициента расширенія газовъ. Приложимость къ растворамъ закона Бойль-Мариотта. Приложимость къ растворамъ правила Авогадро. Изосмотическіе растворы. Пониженіе температуры замерзанія раствора. Определеніе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія растворовъ. Пониженіе температуры замерзанія и осмотическое давленіе. Молекулярная депрессія. Законы Гей-Люссака, Бойль-Мариотта и правило Авогадро въ случаѣ электролитовъ.

Общая характеристика іоновъ. Гипотеза электролитической диссоціаціи.

Главнѣйшія свойства, характеризующія іоны. Ионы какъ носители зарядовъ. Проводники электричества суть электролиты. Электропроводность растворовъ: удѣльная и молекулярная. Развитие гипотезы электролитической диссоціаціи. Гипотеза электролитической диссоціаціи и теорія растворовъ.

Объясненіе химическихъ реакцій въ водныхъ растворахъ.

Диссоціація кислотъ, щелочей, солей. Нейтрализація кислотъ. Разложеніе воды металлами. Раствореніе металловъ въ кислотахъ. Электросродство. Благородные металлы. Образованіе осадковъ. Приложение закона дѣйствія массъ. Вліяніе избытка реактива.

Калій, Натрій, Литій, Рубидій, Цезій, группа Аммоній. Щелочные металлы, одновалентные.

Нахожденіе щелочныхъ металловъ въ природѣ. Физическія свойства щелочныхъ металловъ. Спектральный анализъ. Измѣненіе интенсивности въ ряду щелочныхъ металловъ. Характерный циклъ превращеній для щелочныхъ металловъ. Соли калія. Селитра. Поташъ. Кислая углекаліевая соль. Гидратъ окиси калія. Соли натрія. Сода. Способы Леблана и Сольвея. Гидратъ окиси натрія. Глауберова соль. Соединенія аммонія. Амальгамы. Нашатырный спиртъ, какъ слабая щелочь. Гидролизъ нашатыря. Диссоціація нашатыря. Сѣрнистый аммоній.

Кальцій, Стронцій, Барій, Радій.

Щелочноземельные металлы, двухвалентные.

Общая свойства. Кальцій. Нахожденіе въ природѣ. Известковый шпатъ, аррагонитъ и др. Понятіе о полиморфизмѣ. Мраморъ и известнякъ. Диссоціація углекальцевой соли. Обжиганіе извести. Обоженная известь, воздушный цементъ. Процессъ затвердванія цемента. Кислая углекальцевая соль. Отложеніе известняковъ. Жесткость воды. Гидратъ окиси кальція. Натристая известь. Перекись кальція. Сульфатъ кальція, гипсъ. Хлористый кальцій. Холодильныя смѣси. Бѣлильная известь. Стекла Суперфосфатъ и томасовъ шлакъ. Барій и нахожденіе его въ природѣ. Цикль превращеній, исходя изъ сѣрнистаго барія. Цикль превращеній, исходя изъ углебаріевой соли. Стронцій и его соединенія. Металлическіе барій и стронцій. Радій. Радиоактивность и принципъ измѣненія интенсивности.

Магній, Цинкъ, Кадмій, Бериллій.

Группа магнія, металлы двухвалентные.

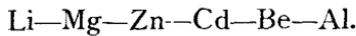
Нахождение магнія въ природѣ. Добываніе магнія изъ карналлита. Свойства магнія. Окись магнія. Гидратъ окиси магнія. Хлористый магній. Ангидридные свойства окиси магнія. Двойныя соли, полученіе и общія свойства. Двойная хлористая соль магнія и аммонія. Примѣръ основныхъ солей магнія. Нитридъ магнія. Нахождение въ природѣ цинка и выдѣленіе его изъ рудъ. Свойства цинка. Окись цинка. Гидратъ окиси цинка. Перекись цинка. Хлористый цинкъ и хлорокись цинка. Цинковый купоросъ. Кадмій, общая характеристика соединеній. Свойства металлическаго кадмія. Бериллій и его свойства.

Алюминій, Галлій, Индій и рѣдкіе металлы.

Элементы трехвалентные.

Нахождение алюминія въ природѣ. Добываніе металлическаго алюминія. Свойства алюминія. Окись алюминія. Возстановленіе желѣза алюминіемъ. Алюмотермія. Корундъ, рубинъ и сафиръ. Аморфный глиноземъ. Хлористый алюминій. Гидратъ окиси алюминія. Аллюминаты. Сѣрноалюминіевая соль. Квасцы. Уксусноалюминіевая соль. Галлій. Индій. Рѣдкіе трехвалентные металлы.

Интенсивность свойствъ элементовъ:



Б о р ь.

Элементъ трехвалентный.

Нахождение бора въ природѣ. Борная кислота. Борный ангидридъ. Бура. Фосфорноборная соль. Добываніе свободнаго бора. Металлическій боръ. Свойства бора.

Т а л л і й.

Трехвалентный и одновалентный элементъ.

Нахождение таллія въ природѣ. Металлическій таллій. Закись и окись таллія. Характеристика соединеній таллія.

Титанъ, Цирконій, Церій, Празеодимій, Неодимій, Самарій, Торій.

Четырехъ и трехвалентные элементы.

Распространеніе титана въ природѣ. Добываніе титана и его свойства. Азотистыя соединенія. Двуокись и окись титана. Четыреххлористый и треххлористый титанъ. Цирконій и церій. Торій. Газокальильное и электрическое освѣщеніе.

О л о в о.

Двухъ и четырехвалентный элементъ.

Нахождение олова въ природѣ. Добываніе олова. Бѣлое и сѣрое олово. Свойства бѣлаго олова. Хлористое олово. Гидратъ закиси олова. Закись

олова Двоукись олова. Гидрозоль оловянной кислоты. Хлорное олово. Хлорное олово и переходъ отъ хлорнаго къ хлористому.

С в и н е ц ь.

Двухъ и четырехвалентный элементъ.

Нахождение свинца въ природѣ. Металлургія свинца. Свойства свинца. Окислы свинца. Гидратъ окиси свинца, плюмбиты. Перекись свинца, плюмбаты. Понятіе объ аккумуляторахъ. Сурикъ, Гидролизъ соляныхъ растворовъ. Свинцовыя бѣлила. Хлористый свинецъ и сѣрносвинцовая соль, комплексные іоны свинца.

Интенсивность свойствъ элементовъ:

Ti—(и рѣдкіе металлы)—Sn—Pb.

В и с м у т ь.

Двухъ, трехъ и пятиявалентный элементъ.

Нахождение въ природѣ и добываніе висмута. Свойства висмута. Закись и окись висмута. Гидратъ окиси. Хлористый висмутъ. Хлорокись висмута или хлористый бисмутитъ. Азотновисмутовая соль. Висмутовый ангидридъ. Легкоплавкіе сплавы.

Ванадій, Ніобій, Танталъ.

Двухъ,—трехъ—и пятиявалентные элементы.

Нахождение въ природѣ. Добыванія и свойства ванадія. Ніобій и танталъ.

Ж е л ѣ з о.

Двухъ,—трехъ—и шестивалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахождение въ природѣ. Технические сорта желѣза. Чугунъ. Ковкій металлъ. Добываніе желѣза изъ руды. Доменный процессъ. Американская доменная печь. Законъ дѣйствія массъ. Основаніе техническихъ способовъ очищенія желѣза отъ примѣсей. Химически чистое желѣзо. Сплавы желѣза съ углеродомъ. Понятіе о металлографіи. Понятіе о твердыхъ растворахъ. Мартензитъ. Эвтектика изъ мартензита и графита. Ферриты. Цементитъ и перлитъ. Соединенія желѣза съ кремніемъ, фосфоромъ, азотомъ, сѣрюю. Химическія отношенія желѣза. Разложеніе воды и раствореніе въ кислотахъ. Пассивное желѣзо. Окислы желѣза. Гидраты окиси желѣза и алюминія. Гидратъ закиси желѣза. Желѣзный ангидридъ. Соли закиси желѣза и окиси магнія. Желѣзный купоросъ. Переходъ Fe^{++} -іона въ Fe^{+++} -іонъ. Соль Мора. Сѣрножелѣзная соль окиси желѣза. Хлорное желѣзо и гидролизъ. Комплексные іоны желѣза. Желтая кровяная соль. Красная кровяная соль. Соединенія желѣза съ окисью углерода.

Х р о м ь.

Двухъ,—трехъ—шести и семивалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахождение въ природѣ и добываніе хрома. Свойства хрома. Двух-

валентный хромъ. Трехвалентный хромъ. Ангидроосновой характеръ окиси хрома. Сѣрнохромовая соль окиси. Сѣрнохромовая комплексная соль. Хлористый хромъ. Шестивалентный хромъ, хромовый ангидридъ. Хлористый хромиль. Хромовая и двуххромокаліевая соли. Гальваническая цѣпь Поггендорфа. Надхромовая кислота.

М о л и б д е н ь .

Трехъ-,шести и семивалентный элементъ.

Нахождение въ природѣ, добываніе. Свойства молибдена. Молибденовый ангидридъ. Молибденовоамміачная соль. Надмолибденовая кислота. Галондангидриды молибдена.

В о л ь ф р а м ь .

Шести и семивалентный элементъ.

Нахождение въ природѣ и добываніе вольфрама. Вольфрамовый ангидридъ, вольфрамовая кислота и ея соли. Надвольфрамовая кислота и ея соли. Вольфрамовая бронза.

У р а н ь .

Четырехъ, шести и семивалентный элементъ.

Уранъ, нахождение въ природѣ, добываніе, свойства. Закись урана и ея соли. Окись урана и ея соли (соли уранила). Урановый ангидридъ и его соли.

М а р г а н е ц ь .

Двухъ-,трехъ-,четырехъ, шести и семивалентный элементъ.

Нахождение марганца въ природѣ и его добываніе. Свойства марганца. Двухвалентный марганецъ, закись марганца и соли ея. Трехвалентный марганецъ, окись марганца. Четырехвалентный марганецъ, перекись марганца и манганиты. Шестивалентный марганецъ, марганцовистокаліевая соль. Семивалентный марганецъ, марганцовокаліевая соль.

Н и к к е л ь .

Двухъ и трехвалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахождение въ природѣ никкеля и его добываніе. Свойства никкеля. Двухвалентный никкель. Закись никкеля, окись никкеля, соли закиси. Никкель-окись углерода. Цианистыя комплексныя соли никкеля.

К о б а л ь т ь .

Двухъ и трехвалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахождение въ природѣ и добываніе кобальта. Свойства кобальта.

Двухвалентный кобальтъ, хлористый кобальтъ. Гидратъ закиси кобальта. Трехвалентный кобальтъ, гидратъ окиси кобальта. Кобальтіаки или кобальтіаминны.

Интенсивность свойствъ въ группѣ желѣза.

Группа желѣза. Сходство элементовъ. Измѣненіе интенсивности свойствъ.

М ѣ д ь.

Одно и двухвалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахожденіе мѣди въ природѣ. Добываніе мѣди изъ рудъ. Физическія свойства мѣди. Технические сплавы мѣди. Химическія свойства мѣди. Мѣдный купоросъ. Основаніе гальванопластики. Понятіе о гальваническомъ элементѣ Даніеля. Понятіе о рядѣ „электрическихъ напряженій” въ связи со взаимной вытѣсняемостью элементовъ. Основное положеніе гальванопластическаго процесса. Хлорная мѣдь. Полухлористая мѣдь. Окись и закись мѣди. Углекислыя соли мѣди. Комплексныя соединенія мѣди.

Р т у т ь.

Одно и двухвалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахожденіе ртути въ природѣ. Добываніе ртути изъ рудъ. Свойства ртути. Азотнортутная соли закиси и окиси ртути. Сулема. Закись и окись ртути. Каломель. Соотношеніе между двойными и комплексными солями на примѣрѣ соли $K_2 Hg J_4$. Комплексныя амміакаты ртути. Гремучая ртуть.

С е р е б р о.

Одновалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахожденіе серебра въ природѣ и добываніе его изъ рудъ. Свойства серебра. Псевдорастворы серебра. Молекулярное серебро. Азотносеребряная соль. Безводная окись серебра. Хлористое серебро. Бромистое серебро. Основанія фотографическаго процесса. Комплексныя соединенія серебра. Гальваническое серебрение.

Интенсивность свойствъ элементовъ:

Cu, Hg, Ag.

З о л о т о.

Одно и трехвалентный элементъ, образуетъ комплексные іоны.

Нахожденіе золота въ природѣ. Добываніе золота изъ природныхъ образованій. Амальгамация, хлорированіе и цианированіе. Физическія свойства золота. Псевдорастворы золота. Технические сплавы золота. Пробирный

камень. Купелированіе. Золото, какъ комплексообразователь. Хлористыя соединенія золота. Окислы золота.

Платиновые металлы.

Рутеній, Осмій, (Двухъ, трехъ, четырехъ, шести, семи и восьми-валентные элементы). Родій, Иридій, (Двухъ, трехъ, шестивалентные элементы). Палладій, Платина, (Двухъ, трехъ и четырехвалентные элементы, комплексообразователи по преимуществу).

Нахожденіе въ природѣ платиновыхъ металловъ. Отдѣленіе платиновыхъ металловъ. Металлическая платина. Платиновая чернь и губчатая платина. Гидрозоль платины. Платиновая лабораторная посуда. Платина, какъ комплексообразователь. Хлористыя соединенія платины. Синеродистыя соединенія платины. Окислы платины. Понятіе о платиноамміачныхъ основаніяхъ (амміакаты платины). Палладій, общая характеристика, свойства. Иридій. Родій. Осмій. Рутеній.

Интенсивность главнѣйшихъ свойствъ въ ряду платиновыхъ металловъ.

Экзаменаціонная программа

Общаго курса химіи

для натуралистовъ, математиковъ, по билетамъ.

1. Внѣшній и внутренній міръ. Предметы внѣшняго міра и ихъ свойства. Три царства природы; минералогія, ботаника, зоологія и астрономія. Эволюціонный принципъ или принципъ измѣненія интенсивности свойствъ. Параллелизмъ въ измѣненіи свойствъ элементовъ группы сѣры въ связи съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ. Уравненіе Ванъ-дер-Ваальса. Хлористый висмутъ. Хлорокись висмута или хлористый бисмутиль. Ферриты. Цементитъ и перлитъ. Мѣдный купоросъ. Основаніе гальванопластики. Гальваническое серебреніе. Задача: написать формулу углеводорода общаго состава $C_n H_m$, если плотность его (по водороду) въ парообразномъ состояніи=56.

2. Явленія и ихъ изученія. Силы. Наблюденіе и опытъ. Два рода явленій. Физика и химія. Геологія. Біологическія науки. Объемные законы Гей-Люссака. Измѣненіе интенсивности свойствъ кислорода въ ряду окисловъ. Основность сѣрной кислоты. Надсѣрная кислота. Двуокись и окись титана. Хлористый свинець и сѣрно-свинцовая соль. Задача: сколько потребуется 10% раствора гидрата окиси калия для нейтрализаціи одного литра 5% раствора хлороводорода.

3. Химія среди ближайшихъ къ ней отраслей естествознанія. Содержаніе химіи. Реакціи соединенія. Установленіе состава воды по синтезу и анализу, синтезъ воды объемный и вѣсовой. Мета—и пиросурьмянокалиевая соль. Орто—и метакремниевая кислота. Натристая известь. Сурикъ. Гидратъ закиси кобальта. Технические сплавы мѣди. Окислы золота. Рутеній. Молибденовый ангидридъ. Надмолибденовая кислота. Задача: 100 куб. см. раствора хлористаго натрія даютъ съ растворомъ азотно-серебряной соли 0,7692 грам. хлористаго серебра; опредѣлить крѣпость раствора хлорист. натрія.

4. Реакціи разложенія. Установленіе химической формулы для воды. Добываніе сѣрнистаго газа. Свойства сѣрнистаго газа. Гидролизъ ортофосфата. Полная форма фосфорной кислоты и составъ галоидангидридовъ. Ацетиленъ. Селитра. Амальгамы. Хлористое олово. Азотно-висмутовая соль. Добываніе и свойства ванадія. Необій и танталъ. Добываніе ртути изъ рудъ. Сулема.

Задача: вычислить эквивалентъ натрія по слѣдующимъ даннымъ: % составъ іодистаго натрія выражается числами: $\text{Na} = 15,38\%$, $\text{I} = 84,62\%$; составъ же іодистаго водорода отвѣчаетъ $\text{H} = 0,78\%$ и $\text{I} = 99,22\%$.

5. Разложеніе тѣлъ, простыя и сложныя тѣла. Металлы и металлоиды. Нахожденіе въ природѣ водорода. Добываніе водорода. Поглощеніе амміака солями, амміакаты. Аналогія между амміакатами и гидратами. Понятіе объ осмотическомъ давленіи. Принципъ его измѣренія. Поташъ. Кислая углекалиевая соль. Нахожденіе свинца въ природѣ. Нахожденіе въ природѣ желѣза. Технические сорта желѣза. Чугунъ. Ковкій металлъ. Задача: при сжиганіи 5 грам. дерева получилось 8,2011 гр. угольнаго ангидрида, сколько % углерода содержитъ дерево.

6. Соль, кислота и щелочь. Атомныя вѣса по опредѣленію состава сложныхъ веществъ. Кипповъ аппаратъ. Нахожденіе въ природѣ брома. Добываніе брома. Очищеніе самородной сѣры. Двуокись азота, ассоціація частицы. Сульфангидриды сурьмы. Соли угольной кислоты (карбонаты). Понятіе о комплексномъ іонѣ. Два класса продуктовъ присоединенія. Соединенія аммонія. Перекись свинца, плюмбаты. Химически чистое желѣзо. Окись и закись мѣди. Задача: сколько получится желѣзнаго купороса изъ одного фунта чистаго желѣза.

7. Реакціи простаго обмѣна или вытѣсненія. Составъ частицы изъ отношенія теплоемкостей въ парообразномъ состояніи. Физическія свойства водорода. Нахожденіе іода въ природѣ. Добываніе іода. Развитіе ученія о свободной энергіи. Азотноватистая кислота. Двуокись сурьмы. Водородистый кремній. Іоны, какъ носители зарядовъ. Спектральный анализъ. Аллюминаты. Торій. Комплексныя іоны свинца. Вольфрамовая бронза. Хлористый кобальтъ. Задача: сколько взять 40% сѣрной кислоты и гидрата окиси алюминія, чтобы получить 10 гр. безводной сѣрно-аллюминіевой соли.

8. Выдѣленіе соли изъ раствора. Насыщенный и ненасыщенный паръ. Законъ Дюлонга и Пти. Фазы системы. Графическое изображеніе условій равновѣсія. Хлорноватистый ангидридъ. Возстановленіе сѣрной кислоты до сѣрнистаго газа. Хлорангидриды азотной и азотистой кислоты. Древесный уголь и коксъ. Разнообразіе природныхъ представителей кремнезема. Обжиганіе извести. Галлій. Окислы желѣза. Надхромовая кислота. Закись и окись ртути. Задача: сколько взять углекальціевой соли и 25% соляной кислоты, чтобы приготовить 5 литр. углекислаго газа.

9. Аналогія между насыщеннымъ паромъ и насыщеннымъ растворомъ. Распространеніе кислорода въ природѣ. Скорость химической реакціи. Возгонка (сублимація) іода. Образованіе сѣрнистаго газа и установленіе состава его частицы. Окислительныя свойства азотной кислоты. Животный уголь. Добываніе кремнія. Опредѣленныя химическія соединенія и продукты присоединенія. Соли калия. Окись алюминія. Висмутовый ангидридъ. Шестивалентный хромъ, хромовый ангидридъ. Никкель—окись углерода. Бромистое серебро. Задача: формула хлороводорода HCl . Сколько хлора приходится на 1 вѣсовую часть водорода въ этомъ соединеніи.

10. Реакціи двойного обмена. Атомные веса по плотности пара. Понятие об идеальном газе. Химические свойства брома. Принцип максимума работы. Азотоводородная кислота. Сурьмянистый водород. Зоны пламени. Видоизменения кремния. Сплав. Гидрат окиси калия. Гидрат окиси цинка. Гидролиз солей свинца в растворах. Красная кровяная соль. Хлорная мѣда. Осмій. Задача: чему равна грамомолекула сѣрной кислоты.

11. Законы природы. Добывание кислорода. Понятие о степенях свободы газового состоянія. Дѣйствие хлора на воду на солнечномъ свѣтѣ. Сѣроводородъ. Азотная кислота вѣ техники. Окись сурьмы и ея гидратъ. Бомба съ углекислотой. Признаки псевдорастворовъ. Ультрамикроскопъ. Принципъ атоманалоговъ. Соли натрія. Корундъ, рубинъ и сапфиръ. Свинцовыя бѣлила. Хлористый хромилъ. Цианистыя комплексныя соли никкеля. Задача: вычислить объемъ грамомолекулы кислорода, зная вѣсъ 1-го литра водорода.

12. Законъ постоянства вѣса при химическихъ реакціяхъ. Соляная кислота, ея свойства. Физическія свойства іода. Сѣрный ангидридъ, основа контактнаго способа добыванія сѣрной кислоты. Царская водка. Параллелизмъ измѣненія свойствъ группы фосфора съ измѣненіемъ атомныхъ вѣсовъ. Ортокремниевая кислота. Приложимость къ растворамъ закона Гей-Люссака о постоянствѣ коэффициентовъ расширенія газовъ. Ангидритъ и гипсъ. Индій. Закись и окись висмута. Галоидангидриды молибдена. Палладій, общая характеристика, свойства. Задача: вѣ составъ сѣрнистаго ангидрида входятъ сѣра и кислородъ вѣ равныхъ вѣсовыхъ количествахъ. Написать формулу этого соединенія.

13. Горѣніе свѣчи. Правило Авогадро. Тройная точка. Хлорнокалевая соль. Сѣроводородъ вѣ аналитической химіи. Азотистая кислота, какъ возстановитель. Уголь и углеродъ. Образование окиси углерода, ея добываніе и свойства. Карборундъ. Периодическая система, какъ гипотеза. Гидролизъ нашатыря. Сѣрноалюминіевая соль. Свойства висмута. Надвольфрамовая кислота и ея соли. Комплексныя соединенія мѣди. Задача: сколько хлора и сколько водорода входитъ вѣ составъ 1-го фунта хлороводорода.

14. Законъ вѣчности вещества. Добываніе кислорода изъ атмосфернаго воздуха. Сопоставленіе числа фазъ съ числомъ степеней свободы. Свойства сѣрнаго ангидрида. Желтый фосфоръ, какъ пирофоръ. Природные угли. Кремнеземъ и углекислый газъ вѣ ихъ взаимномъ отношеніи. Хлористый кальцій. Бура. Гидратъ окиси свинца, п्लомбита. Понятие о гальваническомъ элементѣ Даниеля. Родій. Задача: опредѣлите сколько $\%$ хлора и водорода входитъ вѣ составъ хлороводорода.

15. Законъ постоянства состава; соединительн. вѣсъ или пай. Промываніе и сушеніе газовъ. Разложеніе водныхъ растворовъ электрическимъ токомъ. Добываніе хлора. Кислородныя соединенія селена. Круговоротъ азота вѣ природѣ. Клетчатая ткань. Понятие о водяномъ газѣ. Принципъ четныхъ и нечетныхъ рядовъ. Гидратъ кальція. Рѣдкіе трехвалентные металы. Хлорное олово. Вольфрамовый ангидридъ. Вольфрамов. кислота и ея соли. Задача: опредѣлить $\%$ составъ окиси кальція.

16. Опредѣленіе соединительныхъ вѣсовъ простыхъ тѣлъ. Газометръ. Диссоціация гидрата, упругость диссоціации. Хлорнова-

токаліева или бертолетова соль. Пиросѣрная кислота. Мѣдь и азотная кислота. Перегонной, гумусъ, торфъ, лигнитъ. Свойства углекислаго газа. Удѣльный вѣсъ металловъ. Углебаріева соль. Металлич. талій. Понятіе о металлографіи. Окись урана и его соли (соли уранила). Задача: опредѣлить % состава гидрата окиси натрія.

17. Базатаблицы соединительныхъ вѣсовъ, правило Жерара. Вода твердая, жидкая и газообразная, понятіе о равновѣсіи различныхъ фазъ воды. Кислородныя соединенія брома. Сѣроуглеродъ. Мышьяковый ангидридъ. Растворимое стекло. Главнѣйшія свойства, характеризующія іонъ. Гидратъ окиси натрія. Газокапельное и электрическое освѣщеніе. Гидратъ закиси желѣза. Иридій. Задача: вычислить молекулярный вѣсъ сѣрной кислоты.

18. Химическія формулы. Законы Фарадея. Хлорноватистыя соли. Купоросное масло. Фосфористая кислота. Каменный уголь, антрацитъ. Приложимость къ растворамъ закона Бойль-Мариотта. Отложеніе известняковъ. Фосфорноборная соль. Добываніе желѣза изъ руды. Доменный процессъ. Полухлористая мѣдь. Окись платины. Задача: написать формулу химич. соединенія, въ составъ котораго входитъ: Н — 5,88%, а О — 94,12%.

19. Химическія уравненія. Сокращенная формулировка правила Авогадро-Жерара. Основаніе заводского добыванія хлороводорода. Конституционная вода. Роданистый калий. Аллотропическія видоизмѣненія углерода: уголь, сажа, графитъ и алмазь. Діализъ. Приложимость къ растворамъ правила Авогадро. Стекла. Бѣлое и сѣрое олово. Химическія отношенія желѣза: разложеніе воды и раствореніе въ кислотахъ. Нахожденіе ртути въ природѣ. Технические сплавы золота. Задача: химическое соединеніе содержитъ: 27,38% Na, 1,19% H, 14,29% C и 57,14% O. Составить формулу соединенія.

20. Значеніе химической азбуки. Окиси и ангидриды. Водородъ въ состояніи выдѣленія. Извлеченіе или вытяжка. Сѣрная кислота, основа камернаго способа ея добыванія. Пирофосфорная кислота. Сокращенная номенклатура солей. Нашатырный спиртъ, какъ слабая щелочь. Уксусноалюминіевая соль. Сплавы желѣза съ углеродомъ. Основное положеніе гальванопластическаго процесса. Безводная окись серебра. Задача: 68,5 фунтовъ мѣди нагрѣвались съ такимъ же количествомъ сѣры, пока не закончилась реакція. Какое вещество взято въ изыткѣ и сколько осталось его невошедшимъ въ реакцію (схема реакціи $Cu_2 + S = Cu_2S$).

21. Законъ кратныхъ отношеній. Экзотермическія реакціи. Лабораторный способъ добыванія хлороводорода. Диссоціація іодоводорода. Свойства галлоидныхъ соединеній теллура. Треххлористый фосфоръ. Превращеніе угля въ графитъ и алмазь. Крѣпость металловъ. Характерный циклъ превращеній для щелочныхъ металловъ. Свойства бора. Гидраты окиси желѣза и алюминія. Углекислыя соли мѣди. Задача: какой объемъ занимаетъ 1 граммомолекула водорода, если вѣсъ 1-го литра (при 760 мм. давленія и 0°) = 0,0895 гр.

22. Законъ простыхъ стехіометрическихъ отношеній. Горѣніе въ кислородѣ. Свойства перекиси водорода, эндотермическія реакціи. Дымящая сѣрная кислота, свойства сѣрной кислоты. Хлорокись фосфора. Составъ свѣтильнаго газа. Электролитическая диссоціація кислотъ, щелочей, солей. Бѣлильная известь. Борная кислота. Окислы свинца. Сѣрнохромовая соль окиси. Свойства

ртути. Хлористыя соединенія золота. Задача: сколько грам. водорода получится при дѣйстви 100 грам. цинка на взятую въ избыткѣ сѣрную кислоту.

23. Законъ тождества. Молекулярный и удѣльный вѣсъ вещества въ газообразномъ состояннн. Добываніе хлороводорода. Аллотропическія видоизмѣненія селена. Окись азота. Сухая перегонка каменнаго угля. Проводники электричества суть электролиты. Цикль превращеній барія, исходя изъ сѣрнистаго барія. Аморфный глиноземъ. Понятіе объ аккумуляторахъ. Хлористый хромъ. Азотнортутные соли закиси и окиси ртути. Золото, какъ комплексообразователь. Задача: сколько литровъ водорода получится при дѣйстви 65,4 гр. цинка на взятую въ избыткѣ сѣрную кислоту.

24. Правило валентности. Схематическое составленіе формулъ для среднихъ солей. Бромистый водородъ и бромоводородная кислота. Политіоновыя соединенія. Полуторная окись фосфора. Синильная кислота. Электропроводность растворовъ: удѣльная и молекулярная. Перекись кальція. Борный ангидридъ. Пассивное желѣзо. Каломель. Комплексныя соединенія серебра. Задача: сколько надо взять цинка и сѣрной кислоты, чтобы приготовить 3 гр. водорода.

25. Законы природы, гипотезы и теоріи. Соединенія металловъ съ водородомъ. Свойства фтора. Сѣроокись углерода. Продукты сухой перегонки; амміакъ, красная и желтая соль желѣза, каменноугольный деготь. Летучесть металловъ. Понятіе о полиморфизмѣ. Хлористый алюминій. Металлургія свинца. Сѣрохромовая комплексная соль. Трехвалентный кобальтъ, гидратъ окиси кобальта. Псевдорастворы серебра. Гремучая ртуть. Задача: сколько взять цинка и сѣрной кислоты, чтобы приготовить 44,8 литра водорода.

26. Атомическая теорія, первоначальныя, основныя положенія. Добываніе перекиси водорода. Хлористыя соединенія сѣры. Многообразіе органическихъ веществъ, органическая химія. Нахожденіе кремнія въ природѣ. Изосмотическіе растворы. Измѣненіе интенсивности въ ряду щелочныхъ металловъ. Гидратъ окиси алюминія. Свойства свинца. Соединенія желѣза съ окисью углерода. Комплексныя амміакаты ртути. Пробирный камень. Платиновая чернь и губчатая платина. Задача: сколько воды получится при сгораннн 250 куб. см. водорода.

27. Дополнительные положенія атомической теоріи: атомы, молекулы. Химическія свойства водорода. Соединенія іода съ хлоромъ. Сѣрный цвѣтъ и черенковая сѣра. Добываніе фосфора. Свойства сурьмы. Горѣніе органическихъ веществъ, сухая перегонка. Простое тѣло, элементы, іонъ. Глауберова соль. Нахожденіе алюминія въ природѣ. Гидратъ окиси висмута. Нахожденіе марганца въ природѣ и его добываніе. Кобальтіаки или кобальтіаминны. Молекулярное серебро. Задача: сколько вѣсятъ 1 литръ хлороводорода, угольнаго ангидрида и амміака.

28. Частицы газовъ, состоящія изъ 2 атомовъ. Вода гидратная и гигроскопическая. Химическія свойства іода. Иодоводородъ и іодоводородная кислота. Частица сѣры, полимеризація частицы сѣры съ пониженіемъ температуры. Добываніе азотной кислоты. Составъ частицы углекислаго газа. Аллотропія. Физическія свойства щелочныхъ металловъ. Ангидридные свойства окиси магнія. Цирконій и церій. Нахожденіе въ природѣ и добываніе висмута.

Урановый ангидридъ и его соли. Купелированіе. Гидрозоль платины. Задача: кусочекъ цинка былъ внесенъ въ растворъ сѣрной кислоты, къ концу реакціи выдѣлилось 250 куб. см. водорода. Сколько вѣсилъ кусочекъ цинка?

29. Атомные и молекулярные вѣса. Поглощеніе воздуха водой, понятіе о парціальномъ давленіи. Хлорноватистая кислота. Нахожденіе селена въ природѣ. Принципъ аппарата Карре для приготовленія льда. Хлористая сурьма, хлористый стибиль. Нахожденіе въ природѣ и добываніе углекислаго газа. Фтористый кремній. Пониженіе температуры замерзанія раствора. Нахожденіе щелочныхъ металловъ въ природѣ. Азотистыя соединенія титана. Желѣзный ангидридъ. Нахожденіе въ природѣ никкеля и его добываніе. Нахожденіе мѣди въ природѣ. Задача: сколько гр. углерода вошло въ составъ 1-го литра метана.

30. Развитие значенія химической формулы воды. Соединенное выраженіе законовъ Бойль-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро. Йодная кислота и понятіе о многоосновныхъ кислотахъ. Аллотропическія видоизмѣненія сѣры. Свойства двуокиси азота. Нахожденіе въ природѣ сурьмы и ея добываніе. Понятіе о воздушномъ генераторномъ газѣ. Металлическій блескъ. Незаполненныя мѣста періодической системы. Сѣрнистый аммоній. Нахожденіе барія въ природѣ. Гидратъ закиси олова. Свойства молибдена. Двухвалентный кобальтъ. Добываніе мѣди изъ рудъ. Задача: сколько вѣситъ 1 литръ углекислаго газа при давленіи въ 1000 мм.

31. Сопоставленіе положеній атомической теоріи съ объясняемымъ ею фактическимъ матеріаламъ. Закиси, окиси и перекиси металловъ. Кранъ Даніеля, Друммондовъ свѣтъ. Параллелизмъ измѣненія физическихъ свойствъ галоидовъ съ возрастающимъ атомнымъ вѣсомъ. Пятихлористый фосфоръ и его диссоціація. Понятіе о водяномъ генераторномъ газѣ. Цианистый калий. Предсказаніе свойствъ неизвѣстныхъ элементовъ по періодической системѣ. Мраморъ и известнякъ. Бериллій и его свойства. Свойства бѣлаго олова. Соединенія желѣза съ кремніемъ, фосфоромъ, азотомъ и сѣрой. Семивалентный марганецъ, марганцовокалевая соль. Задача: найти плотность сѣрнистаго газа по его формулѣ.

32. Атомные вѣса по закону Дюлонга и Пти. Измѣненіе интенсивности свойствъ водорода въ его соединеніяхъ. Понятіе о гравированіи на стеклѣ при помощи фтористаго водорода. Окислы азота, какъ передатчикъ кислорода въ камерномъ процессѣ добыванія сѣрной кислоты. Главнѣйшія свойства, характеризующія простыя тѣла. Сплавы, какъ продукты присоединенія. Известковый шпатель, аррагонитъ. Нахожденіе таллія въ природѣ. Легкоплавкіе сплавы висмута. Нахожденіе въ природѣ и добываніе хрома. Физическія свойства мѣди. Хлористое серебро. Металлическая платина. Задача: написать формулу газообразнаго углеводорода, въ составъ котораго входитъ 85,72% С, а плотность его (по водороду) = 28.

33. Соотношеніе между молекулярнымъ вѣсомъ и плотностью по воздуху. Законы Бертоллета. Хлорноватая кислота. Сѣрноватистая кислота и ея соли (гипосульфиты). Нахожденіе въ природѣ фосфора. Теплота образованія окиси углерода. Плавкость металловъ. Пониженіе температуры замерзанія и осмотическое давленіе. Сульфатъ кальція, гипсъ. Свойства металлическаго кадмія. Нахожденіе олова въ природѣ. Нахожденіе въ природѣ и до-

бываніе вольфрама. Псевдорастворы золота. Задача: найти молекулярный вѣсъ соединенія съ вѣсовымъ составомъ: фосфора 20,23%, хлора 69,33% и кислорода 10,44% и плотностью пара относительно воздуха 5,4.

34. Опредѣленіе плотности пара по В. Майеру. Принципъ аппарата Пикте для ожиженія газовъ. Азотъ атмосферный и азотъ химическій. Скорость реакціи. Дѣйствіе сѣрной кислоты на соли металловъ. Частица фосфора. Хлористый кремній. Молекулярная депрессія. Диссоціація нашатыря. Интенсивность свойствъ элементовъ: литій, магній, цинкъ, кадмій, бериллій, алюминій. Основаніе техническихъ способовъ очищенія желѣза отъ примѣсей. Химическія свойства мѣди. Задача: какой объемъ займетъ газообразный продуктъ, получаемый при полномъ сгораніи грамма угля.

35. Плотность пара по способу Дюма. Типы кислородныхъ соединеній. Составъ частицы хлороводорода. Концентрація реагирующихъ родовъ молекулъ. Распредѣленіе металла между кислотами. Нахожденіе въ природѣ азота. Образование растворимыхъ солей кремниевой кислоты. Принципъ вліянія высокаго атомнаго вѣса по периодической системѣ. Барій и нахожденіе его въ природѣ. Интенсивность свойствъ элементовъ Ti, Sn, Pb. Физическія свойства золота. Нахожденіе въ природѣ платиновыхъ металловъ. Задача: сколько нужно взять желѣза и 95% сѣрной кислоты, чтобы наполнить водородомъ шаръ въ 30 куб. метр. при 0° и 760 мм. давленія.

36. Соотношеніе между атомнымъ и молекулярнымъ вѣсомъ, составъ частицы. Установленіе состава озона. Благородные газы. Нахожденіе фтора въ природѣ. Хлоросѣрная кислота, хлористый сульфуриль и тїониль. Фосфорноватистая кислота. Искусственный кремнеземъ. Графическое представленіе плавкости продуктовъ присоединенія. Фосфориты. Квасцы. Гидрозоль оловянной кислоты. Двухвалентный хромъ. Двухвалентный марганецъ, закись марганца и соли ея. Сходство элементовъ группы желѣза. Задача: опредѣлить въ % крѣпость раствора азотной кислоты, 1 граммъ котораго нейтрализуетъ 0,0448 гр. ѣдкаго кали.

37. Химическое сродство. Физическія свойства кислорода. Понятіе о правилѣ фазъ. Свойства фтороводорода. Нахожденіе сѣры въ природѣ. Азотный ангидридъ. Силикаты. Разложеніе воды металлами. Холодильныя смѣси. Хлористый магній. Характеристика соединеній таллія. Нахожденіе въ природѣ молибдена и его добываніе. Задача: какъ приготовить холодные насыщенные растворы азотно-баріевой соли и десятиводнаго гидрата угленатріевой соли, чтобы получить 20 гр. углебаріевой соли.

38. Валентность элементовъ. Перегонный кубъ, вода дистиллированная. Распредѣленіе вещества между двумя несмѣшивающимися растворителями, понятіе о коэффициентѣ распредѣленія. Селенистый водородъ. Непосредственное соединеніе окиси азота съ кислородомъ. Кристаллоиды и коллоиды, псевдорастворы. Нейтрализация кислотъ. Плавиновый шпатъ. Распространеніе титана въ природѣ. Хлорное олово и переходъ къ хлористому. Трехвалентный хромъ. Понятіе о платиноамміачныхъ основаніяхъ (амміакаты платины). Задача: изъ раствора калиевой селитры, насыщеннаго при 60°, выдѣлилось при охлажденіи до 0° 65 гр. кристалловъ. Изъ

какого количества селитры и воды состоялъ горячій растворъ, если 100 гр. воды при 60° растворяютъ 110 гр. селитры, а при 0° только 13,3 гр.

39. Основной принципъ термохиміи или принципъ Гесса, теоретическое доказательство. Ангидриды. Составъ атмосфернаго воздуха изъ простыхъ тѣлъ. Добываніе свободного фтора. Объясненіе взаимной вытѣсняемости галлоидовъ по принципу максимума работы. Нахожденіе теллура въ природѣ. Самовоспламененіе жидкаго фосфористаго водорода. Кристаллическая форма простыхъ тѣлъ. Развѣтїе гипотезы электролитической диссоціаціи. Обожженная известь, воздушный цементъ. Добываніе титана и его свойства. Свойства никкеля. Нахожденіе серебра въ природѣ и добываніе его изъ рудъ. Задача: сколько взять 40% сѣрной кислоты, чтобы приготовить 10 гр. восемнадцативоднаго гидрата сѣрно-аллюминіевой соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

40. Тепловой эффектъ реакціи. Понятіе о термохиміи. Группы окисловъ. Круговоротъ кислорода въ природѣ. Нахожденіе хлора въ природѣ. Свойства сѣры. Развѣтїе понятія о валентности, понятіе о типѣ. Нахожденіе въ природѣ мышьяка и его добываніе. Приложение уравненія фазъ въ случаѣ системъ изъ двухъ родовъ молекулъ. Общія свойства щелочноземельныхъ металловъ. Добываніе олова. Комплексные іоны желѣза. Соотношеніе между двойными и комплексными солями на примѣрѣ K_2HgI_4 . Отдѣленіе платиновыхъ металловъ. Задача: сколько взять гидрата окиси алюминія, чтобы приготовить 10 гр. безводной сѣрно-аллюминіевой соли.

41. Опытное доказательство принципа Гесса. Поглощеніе кислорода водой. Законъ Генри. Круговоротъ азота въ природѣ. Свойства хлороводорода. Сравненіе силы кислотъ. Добываніе азота. Мышьяковая кислота. Электропроводность. Раствореніе металловъ въ кислотахъ. Жесткость воды. Нахожденіе магнія въ природѣ. Добываніе металлическаго алюминія. Закись олова. Уранъ, нахожденіе въ природѣ, добываніе, свойства. Задача: сколько куб. см. 10% раствора гидрата окиси калия требуется для полученія 10 гр. хлористаго калия.

42. Приложение правила фазъ къ установленію индивидуальности гидрата хлора. Измѣненіе свойствъ окисловъ при переходѣ отъ одной группы къ другой. Хлорная кислота. Взаимное отношеніе галлоидовъ при химическихъ реакціяхъ. Теллуристый водородъ. Гидроксиламинъ. Свойства мышьяка. Сода, способы Леблана и Сольвея. Нитриды магнія. Окись цинка. Законъ дѣйствія массъ въ примѣненіи къ реакціи между желѣзомъ и водянымъ паромъ. Закись урана и ея соли. Двухвалентный никкель, закись никкеля, окись никкеля, соли закиси. Платиновая лабораторная посуда. Задача: сколько вѣситъ одинъ литръ амміачнаго газа.

43. Теоретическій выводъ закона дѣйствія массъ. Окисленіе, гненіе, дыханіе, круговоротъ углек. газа въ природѣ. Приблизительное установленіе состава атмосфернаго воздуха. Понятіе о катализаторахъ. Добываніе селена. Свойства азота. Образованіе нитридовъ. Красный фосфоръ. Фосфорная кислота и поликислоты. Полуторная окись мышьяка. Электросродство. Процессъ затвердѣванія цемента. Радій. Хлорное желѣзо и гидролизъ. Нахожденіе въ природѣ и добываніе кобальта. Хлористыя соедине-

ня платины. Задача: Сколько кб. см. 30% соляной кислоты требуется для получения 10 гр. хлористаго калия.

44. Выводъ общей формулы для закона дѣйствія массъ. Нейтрализація щелочей кислотами, развитіе понятія о соли. Жидкій воздухъ, машина Линде. Физическія свойства хлора. Амміачный газъ. Азотъ свободный и связанный. Метафосфаты. Сурьмяный ангидридъ. Вывѣтриваніе горныхъ породъ. Кальцій, нахожденіе въ природѣ. Добываніе магнія изъ карналлита. Хлористый цинкъ и хлорокись цинка. Кадмій, общая характеристика соединений. Свойства хрома. Измѣненіе интенсивности свойствъ въ группѣ желѣза. Азотносеребряная соль. Синеродистыя соединения платины. Задача: сколько потребуется 25% раствора сѣрной кислоты, чтобы получить 1 фунтъ сѣрноаммоніевой соли.

45. Опытное оправданіе закона дѣйствія массъ на примѣрѣ іодоводорода. Нейтрализація щелочей кислотами, развитіе понятія о соли. Вѣсовое опредѣленіе состава воздуха. Понятіе о перегонкѣ смѣси жидкостей. Хлорноватая окись (двуокись хлора). Составъ частицы амміачнаго газа; свойства амміака, поглощеніе амміака водой, нашатырный спиртъ. Хлористый и іодистый азотъ. Сѣрные спички, шведскія (безопасныя) спички. Ортофосфорная кислота и ортофосфаты. Сульфангидриды и галоидангидриды. Диссоціація углекальціевой соли. Гидратъ окиси барія. Цинковый купоросъ. Закись и окись таллія. Ангидроосновной характеръ окиси хрома. Трехвалентный марганецъ, окись марганца. Задача: сколько требуется 10% нашатырнаго спирта, чтобы получить 1 фунтъ сѣрноаммоніевой соли.

46. Формулировка уравненія свободной энергіи. Гидраты окисей, кислоты. Озонъ и озонаторъ Бертелло. Аргонъ. Химическія свойства хлора. Образование амміачныхъ солей. Гидролизъ. Азотная и азотистая кислота. Пирофосфаты. Обнаруженіе мышьяка по способу Марша. Кислая углекальціевая соль. Свойства магнія, окись магнія, гидратъ окиси магнія. Переходъ двухвалентнаго іона желѣза въ трехвалентный іонъ. Хромовая и двуххромокальціевая соли. Нахожденіе золота въ природѣ. Задача: при дѣйствіи на литръ минер. воды растворомъ хлористаго барія получено 0,5 гр. сѣрносеребряной соли, сколько SO_4 имѣется въ литрѣ воды.

47. Составъ кислородныхъ соединений при классификаціи элементовъ. Понятія объ изоморфизмѣ. Реагирующія части молекулъ, іоны. Фракціонированная перегонка воздуха. Понятіе о галоидангидридахъ. Добываніе фтороводорода. Гидразинъ. Газообразный, жидкій и твердый фосфористый водородъ. Мышьяковистая кислота, какъ возстановитель. Суперфосфатъ и томасовъ шлакъ. Двойныя соли магнія. Четырехъ—и треххлористый титанъ. Соли закиси желѣза и окиси магнія. Четырехвалентный марганецъ, перекись марганца и марганиты. Свойства кобальта. Свойства серебра. Задача: какой объемъ займетъ газообразныхъ продуктъ, получаемый при сжиганіи 5 гр. сѣры.

48. Периодическая система элементовъ по группамъ и рядамъ. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію температуры замерзанія раствора. Кислыя соли. Атмоллизъ. Малая прочность соединений хлора и свободная энергія. Кислородныя соединения теллура. Соли азотистой кислоты, азотистый ангидридъ.

Металлическій фосфоръ. Благородные металлы по электросродству. Цикль превращеній барія, исхода изъ углебаріевой соли. Цинкъ и его свойства. Соль Мора. Гальваническая цѣпь Поггендорфа. Шестивалентный марганецъ, марганцовистокалиевая соль. Основанія фотографическаго процесса. Задача: найти плотность газообразнаго фосфористаго водорода.

49. Гипотеза электролитической диссоціаціи и теорія растворовъ. Приложение закона дѣйствія массъ для объясненія образованія осадковъ. Постоянство состава атмосфернаго воздуха. Понятіе о галоидангидридахъ. Физическія свойства брома. Основное представленіе кинетической теоріи газовъ. Добываніе теллура. Фосфорный ангидридъ. Законы Гей-Люссака, Бойль-Мариотта и правило Авогадро въ случаѣ электролитовъ. Стронцій и его соединенія. Перекись цинка. Свойства алюминія. Желѣзный купоросъ и сѣрножелѣзная соль окиси желѣза. Добываніе золота изъ природныхъ образованій. Задача: сколько взять мѣди для получения 15 гр. мѣднаго купороса.

50. Понятіе о рядѣ электрическихъ напряженій въ связи со взаимной вытѣсняемостью элементовъ. Воздухъ, какъ смѣсь газовъ. Основной вопросъ при изученіи явленій. Кислородныя соединенія іода. Сопоставленіе свойствъ кислородныхъ соединеній галоидовъ. Метафосфорная кислота. Хлористый мышьякъ. Сульфангидриды мышьяковистый и мышьяковый. Радиоактивность и принципъ измѣненія интенсивности. Желтая кровяная соль. Амальгамация, хлорированіе и цианированіе. Приложение закона дѣйствія массъ для объясненія вліянія избытка реактива. Задача: сколько куб. см. 10% раствора гидрата окиси натрія требуется для полученія 15 гр. глауберовой соли.

СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА

общаго курса органической химіи

(для натуралистовъ, математиковъ, медиковъ и фармацевтовъ).

Вступленіе.

Уголь и углеродъ. Природные угли. Кѣлчатая ткань. Перегонной, гумусъ, торфъ, магнитъ. Каменный уголь, антрацитъ. Древесный уголь и коксъ. Животный уголь. Коксованіе. Аллотропическія видоизмѣненія углерода. Превращеніе угля въ графитъ и алмазь.

Предѣльные углеводороды.

Многообразіе органическихъ веществъ. Органическая химія. Горѣніе органическихъ веществъ; сухая перегонка. Ацетиленъ. Понятіе о синтезѣ органическихъ веществъ. Углеводороды предѣльные и непредѣльные. Теорія строенія. Понятіе о связи атомовъ въ частицѣ. Строеніе предѣльныхъ углеводородовъ. Гомологическій рядъ. Явленіе изомеріи. Изомерія по теоріи строенія. Число изомеровъ. Номенклатура. Женевская номенклатура. Металлеса и синтезъ предѣльныхъ углеводородовъ. Химическія свойства предѣльныхъ углеводородовъ. Дѣйствіе азотной и сѣрной кислотъ. Предѣльные углеводороды въ природѣ. Принципъ рудничной лампы. Углеводороды американской нефти. Перегонка. Продукты американской нефти. Земной воскъ. Асфальтъ. Свѣтильный газъ.

Непредѣльные углеводороды.

Углеводороды ряда этилена. Физическія и химическія ихъ свойства. Окисленіе этиленныхъ углеводородовъ. Уплотненіе. Діолефины. Переходъ отъ предѣльныхъ углеводородовъ къ непредѣльнымъ. Углеводороды ряда ацетилена. Физическія и химическія ихъ свойства. Реакціи замѣщенія.

Спирты.

Общая характеристика веществъ, содержащихъ углеродъ, кислородъ и водородъ. Атомность спиртовъ. Выводъ строенія алдегидовъ, кетонровъ и кислотъ. Доказательства присутствія гидроксильной группы въ спиртахъ. Изомерія спиртовъ. Общій способъ полученія спиртовъ. Физическія свойства спиртовъ. Отдѣльные представители: метиловый, этиловый спиртъ, амиловые спирты. Химическія свойства спиртовъ: реакціи цѣлыхъ частицъ, продукты присоединенія, алкоголяты, окисленіе спиртовъ.

Сложные эфиры минеральн. кислотъ, металлоорган. соед. и амины.

Эфиры азотистой кислоты. Нитросоединения. Предѣльные нитросоединения. Изонитросоединения. Эфиры азотной кислоты. Эфиры сѣрной кислоты. Реакція синтеза при помощи кислотъ эфировъ сѣрной кислоты. Гидратация и дегидратация. Простые и смѣшанные эфиры. Метамерія смѣшанныхъ эфировъ. Химическія свойства эфировъ. Перекиси. Сложные эфиры галоидоводородныхъ кислотъ. Металлоорганическія соединения. Соединения мышьяка. Какодильовыя соединения. Сложные эфиры синильной кислоты (нитрилы). Изонитрилы. Сложные эфиры сѣрводорода. Тиоэфиры. Амины. Изомерія ихъ. Свойства аминовъ.

Многоатомные спирты.

Гликоли. Свойства гликолей. Ихъ производныя. Понятіе о полиэтиленовыхъ спиртахъ. Амины гликолей. Понятіе о птомаинахъ. Понятіе о холинѣ и лецитинѣ. Глицеринъ. Его физическія свойства. Глицеринъ въ технике. Химическія свойства глицерина. Сложные эфиры. Нитроглицеринъ. Эритритъ. Арабигъ. Маннитъ.

Алдегиды.

Изомерія и номенклатура алдегидовъ. Способы получения. Физическія свойства. Химическія свойства: реакція присоединенія, реакція уплотненія и полимеризация: оксимы, гидразоны; альдольное уплотненіе. Отдѣльные представители: формальдегидъ, ацетальдегидъ, акролеинъ. Производныя алдегидовъ: хлораль, хлоральгидратъ. Хлороформъ, йодоформъ.

Кетоны.

Изомерія и номенклатура кетоновъ. Полученіе кетоновъ. Физическія свойства. Химическія свойства: реакція присоединенія и уплотненія. Отдѣльные представители: ацетонъ.

Кислоты.

Классификація карбоновыхъ кислотъ. Номенклатура и изомерія одноосновныхъ кислотъ. Физическія свойства. Реакція образованія одноосновныхъ кислотъ. Отдѣльные представители: кислоты муравьиная, уксусная, масляныя; акриловыя и кротоновыя. Кислоты жировъ.

Понятіе о стереохиміи.

Отсутствіе изомеровъ для двузамѣщенныхъ метана. Изомерія въ ряду трехзамѣщенныхъ метана. Форма правильнаго тетраэдра, какъ объясняющая новые случаи изомеріи. Вращеніе плоскости поляризации. Вещества съ ассиметрическимъ атомомъ углерода суть оптически активны. Стереоизомерія непредѣльныхъ соединений: кротоновыя кислоты.

Производныя одноосновныхъ карбоновыхъ кислотъ.

Особенности кислотнаго гидроксила. Галоидангидриды кислотъ. Сложные эфиры карбоновыхъ кислотъ; реакція получения. Скорость этерификаціи. Этерификація и законъ дѣйствія массъ. Катализъ и сила кислотъ. Общія свойства сложныхъ эфировъ. Изомерія сложныхъ эфировъ. Жиры. Понятіе о растительныхъ жирахъ. Ангидриды одноосновныхъ кислотъ. Амиды одноосновныхъ кислотъ. Амиды и нитрилы.

Многоосновныя кислоты.

Двуосновныя кислоты: строеніе и номенклатура. Отдѣльные представи-

тели двусосновныхъ кислотъ Оксамидъ и оксаминовая кислота. Цианъ и кислота цианоуксусная. Малоновая кислота. Синтезъ кислотъ при помощи малоновыхъ эфировъ. Непредѣльные двусосновныя кислоты.

Вещества сложной и смѣшанной функціи.

Вещества сложной и смѣшанной функціи. Номенклатура. Диалдегиды. Дикетоны. Алдегидоспирты или алдозы. Кетоноспирты или кетозы.

Углеводы.

Изомерія и номенклатура. Понятіе о синтезѣ глюкозъ. Переходъ отъ алдозъ къ кетозамъ и отъ кетозъ къ алдозамъ. Отдѣльные представители глюкозъ и родственныхъ имъ веществъ. Отдѣльные представители гексозъ. Біозы. Техническій способъ добыванія сахара, Инверсія сахара. Полиозы. Крахмаль. Кѣлтчатка. Гликогенъ. Инулинъ.

Алдегидо- и кетоникислоты.

Глюкоксилевая и пировиноградная кислоты. Ацетоуксусная кислота и ея эфиръ. Синтезы при помощи ацетоуксуснаго эфира.

Оксикислоты.

Изомерія и номенклатура. Двухатомныя одноосновныя кислоты. Гликолевая кислота и гликотоль. Молочныя кислоты и аланинъ. Лейциновая кислота и лейцинъ. Двусосновныя оксикислоты. Двусосновныя двухоксикислоты Винныя кислоты. Лимонная кислота.

Рядъ угольной кислоты и ея производныхъ.

Циановая и циануровая кислоты. Понятіе о таутомеріи. Горчичныя масла. Мочевина. Біуретъ и циануровая кислота. Сложныя мочевины и уреиды. Уретаны. Гуанидинъ. Креатинъ и креатининъ. Тіомочевина. Кольца или ядра; понятіе о скелетѣ циклическихъ образованій. Пуриновыя основанія. Алкалоиды: кофеинъ и теоброминъ.

Бѣлковыя вещества.

Общія свойства и классификація бѣлковъ. Ферменты. Продукты расщепленія бѣлковъ. Строеніе протеиновъ. Синтезъ бѣлковъ. Полипептиды. Связь полипептидовъ съ протейнами. Протеиды.

Ароматическія соединенія.

Общее понятіе о связи ароматическихъ соединеній съ бензоломъ. Основныя свойства углеводорода бензола. Строеніе бензола. Теорема о характерѣ замѣщенныхъ бензола. Формула Кекуле. Формула Армстронга и Байера.

Бензолъ и его гомологи.

Продукты сухой перегонки каменнаго угля. Реакціи синтеза, гомологи бензола. Свойства гомологовъ бензола. Цимоль.

Фенолы, спирты, амидо- и нитропроизводныя.

Фенолы и ароматическіе спирты. Свойства феноловъ. Карболовая кислота. Пикриновая кислота. Дву- и многоатомныя фенолы. Пирокатехинъ, резорцинъ и гидрохинонъ. Ароматическіе спирты: бензиловый спиртъ. Фенолоспирты: салигенинъ. Алдегиды: бензойный алдегидъ. Фенолоалдегиды. Монокетоны. Кетоспирты. Полиалдегиды и поликетоны. Хиноны. Кислоты. Бензойная кислота и ея производныя. Фенолокислоты: салициловая, галловая.

Танинъ. Фталевыя кислоты. Жирноароматическія кислоты. Амины. Анилинъ. Дифенламинъ и другіе представители аминовъ. Амидофенолы и анилиновыя краски. Нитробензолъ и продукты его возстановленія. Азокраски. Нафталинъ. Антраценъ. Ализаринъ.

Полиметиленовые и терпённые углеводороды.

Полиметиленовые углеводороды. Терпены. Терпены въ природѣ. Пиненъ и лимоненъ. Ментонъ и ментоль. Терпинеоль, терпингидратъ и гераниоль. Камфора и борнеоль. Теорія строенія терпённыхъ углеводородовъ. Переходъ отъ гераниола къ лимонену. Строеніе пинена и его производныхъ. Переходъ отъ пинена къ камфорѣ.

Гетероциклическія соединенія.

Фурфурановое кольцо: фурфуранъ. Тиофеновое кольцо: тиофенъ. Пирроловое кольцо: пирроль. Кольцо пиразола. Пиридиновое кольцо: пиридинъ. Кольцо хинолина. Кольцо индиго. Индиго. Алкалоиды.

Методы органическаго анализа.

Качественный анализъ. Количественный анализъ.

Экзаменационная программа

Общего курса органической химии

для натуралистов, медиков и фармацевтов,
по билетам.

1. Многообразіе органическихъ веществъ. Амины гликолей. Форма правильнаго тетраэдра, какъ объясняющая нѣкоторые случаи изомеріи. Техническій способъ добыванія сахара. Фенолоспирты: салигенинъ. Переходъ отъ гераниола къ лимонену. Амиленгидратъ, третичный амиловый спиртъ. Изобутилкарбиноль.
2. Кѣлѣчатая ткань. Изомерія спиртовъ. Оксамидъ и оксамино-вая кислота. Инверсія сахара. Строеніе протеиновъ. Хининъ. Дѣятельный амиловый спиртъ. Аллиловый спиртъ. Пропаргилловый спиртъ.
3. Коксованіе. Метиловый спиртъ. Хлораль. Стереоизомерія непредѣльныхъ соединенийъ, кротоновыя кислоты. Цимоль. Сѣрновинная кислота. Триметиларсинъ. Окись какодила.
4. Уголь и углеродъ. Этиловый спиртъ. Изонитрилы. Цианъ и кислота ціаноуксусная. Кольцо пиразола. Качественный анализъ орган. вещ. Ацетонитрилъ. Метилкарбиламинъ.
5. Природные угли. Нитросоединенія предѣльнаго ряда. Изомерія сложныхъ эфировъ. Одноосновныя двуатомныя кислоты. Пикриновая кислота. Азокраски. Метилсульфонъ. Йодистый тетраэтиламмоній.
6. Перегной, гумусъ, торфъ, лигнитъ. Доказательства присутствія гидроксильной группы въ спиртахъ. Хлоральгидратъ. Галоидангидриды одноосновныхъ карбоновыхъ кислотъ. Біозы. Гуанидинъ. Количественный анализъ органическихъ веществъ. Окись изобутилена. Путресцинъ.
7. Каменный уголь, антрацитъ. Атомность спиртовъ. Реакціи полученія сложныхъ эфировъ карбоновыхъ кислотъ. Двухосновныя двуокисикислоты. Свойства гомологовъ бензола. Хиноны. Кадаверинъ. Пиперазинъ.
8. Древесный уголь и коксъ. Продукты американской нефти. Свойства гликолей. Переходъ отъ алдозъ къ кетозамъ. Бензиловый спиртъ. Тіофеновое кольцо. Холинъ. Глицидъ. Паралдегидъ

9. Углеводороды предѣльные и непредѣльные. Земной воскъ. Органическія перекиси. Жиры. Пирокатехинъ, резорцинъ и гидрохинонъ. Камфора и борнсолъ. Акролеинъ. Ацеталь. Ацетонъ.
10. Асфальтъ. Гомологическій рядъ. Изомерія и номенклатура алдегидовъ. Гликогенъ. Карболовая кислота. Пирроловое кольцо. Алдоль. Кротоновый алдегидъ.
11. Животный уголь. Гидратація и дегидратація. Вещества съ ассимметрическимъ атомомъ углерода суть оптически активны. Уретаны. Монокетоны ароматическаго ряда. Окись метила. Форонъ.
12. Аллотропическія видоизмѣненія углерода. Выводъ строенія алдегидовъ, кетоновъ и кислотъ. Креатинъ и креатининъ. Антраценъ. Фурфуранъ. Сульфональ. Маргаринъ.
13. Превращеніе угля въ графитъ и алмазъ. Физическія и химическія свойства углеводородовъ ряда ацетиленя. Общій способъ полученія спиртовъ. Амиды и нитрилы. Понятіе о скелетѣ циклическихъ образованій. Салициловая кислота. Пальмитинъ. Стеаринъ.
14. Органическая химія. Реакціи спиртовъ цѣлыми частицами. Малоновая кислота. Инулинъ. Фенолоалдегиды. Ацетамидъ. Этиловый эфиръ метилмалоновой кислоты.
15. Горѣніе органическихъ веществъ. Алкоголяты. Химическія свойства смѣшанныхъ эфировъ. Хлороформъ. Крахмаль. Протеиды. Нитробензолъ. Сукцинимидъ. Фумаровая кислота. Малеиновая кислота.
16. Сухая перегонка. Глицеринъ. Гіоэфиры. Особенности кислотнаго гидроксила. Формула бензола Армстронга и Байера. Глюксаль. Ацетилацетонъ. Арабиноза.
17. Ацетиленъ. Окисленіе одноатомныхъ спиртовъ. Номенклатура веществъ смѣшанной функціи. Гомологи бензола. Терлинеолъ. Гликолевая кислота. γ -бутиролактонъ.
18. Синтезъ органическихъ веществъ. Эфиры сѣрной кислоты. Изомерія аминовъ. Акролеинъ. Кетозы. Основныя свойства бензола. Саркозинъ. Гиппуровая кислота.
19. Теорія строенія. Эритритъ. Таутомерія. Галловая кислота. Яблочная кислота. Аспарагинъ. Глутаминовая кислота.
20. Понятіе о связи атомовъ въ частицѣ. Метамерія смѣшанныхъ эфировъ. Холинъ. Полиозы. Танинъ. Гремучая кислота. Парабановая кислота.
21. Строеніе предѣльныхъ углеводородовъ. Амидовые спирты. Понятіе о полиэтиленовыхъ спиртахъ. Производныя двусосновныхъ кислотъ. Отдѣльные представители гексозъ. Терпингидратъ. Гидантоинъ. Аллоксанъ.
22. Явленіе изомеріи. Понятіе о птомаинахъ. Лецитинъ. Дикетоны. Кетоспирты ароматическаго ряда. Антифебринъ. Уретанъ. Барбитуровая кислота. Віолуровая кислота.
23. Изомерія по теоріи строенія. Эфиры азотистой кислоты. Йодоформъ. Арабитъ. Непредѣльныя двусосновныя кислоты. Арабитъ. Гуанинъ. Протеины.
24. Выводъ числа изомеровъ въ ряду предѣльныхъ углеводоро-

- довъ. Предѣльные нитросоединенія. Маннитъ. Оксимы. Гликолевая кислота. Продукты сухой перегонки каменнаго угля. Протеиды. Альбуминоиды.
25. Женевская номенклатура. Реакціи синтеза при помощи кислыхъ эфировъ сѣрной кислоты. Полученіе кетоновъ. Гидразоны. Ангидриды одноосновныхъ кислотъ. Гликоколь. Аланинъ. Серинъ.
 26. Обычная номенклатура въ ряду углеводовъ. Свойства предѣльныхъ аминовъ. Кольца или ядра, замыканіе кольца. Гераниолъ. Тирозинъ. Цистинъ. Нитротолуолъ.
 27. Металенсія и синтезъ предѣльныхъ углеводовъ. Формалдегидъ. Глюксилевая кислота. Фенолфталеинъ. Крезолы. Резорцинъ. Пирокатехинъ.
 28. Физическія свойства предѣльныхъ углеводовъ. Акриловая кислота. Амины предѣльнаго ряда. Крътчатка. Бензойная кислота. Гидрохинонъ. Пирогаллолъ.
 29. Химическія свойства предѣльныхъ углеводовъ. Ацеталдегидъ. Біуретъ и циануровая кислота. Ализаринъ. Флороглюцинъ. Оксигидрохинонъ. Гексагидробензолъ.
 30. Дѣйствіе азотной и сѣрной кислотъ на предѣльные углеводороды. Ацетонъ. Кротоновая кислота. Пировиноградная кислота. Кофеинъ. Бензиловый спиртъ. Салицинъ.
 31. Предѣльные углеводороды въ природѣ. Химическія реакціи алдегидовъ. Катализъ и сила кислотъ. Бензойный алдегидъ. Ментонъ. Салигенинъ. Бензиль. Салициловый алдегидъ.
 32. Углеводороды американской нефти. Химическія свойства кетоновъ. Реакціи присоединенія и уплотненія. Щавелевая кислота. Янтарная кислота. Фталевыя кислоты. Бензофенонъ. Бензоинъ.
 33. Теорія фракціонированной перегонки. Номенклатура и изомерія одноосновныхъ карбоновыхъ кислотъ. Отдѣльные представители глюкозъ и родственныхъ имъ веществъ. Общее понятіе о связи ароматическихъ соединеній съ бензоломъ. Бензохинонъ. Бензантиалдоксимъ.
 34. Углеводороды ряда этилена. Нитроглицеринъ. Этерификація и законъ дѣйствія массъ. Понятіе о синтезѣ глюкозъ. Тирозинъ. Мезитилень. Мезитиленовая кислота. Мезидиновая кислота.
 35. Окисленіе этиленовыхъ углеводовъ. Алдольное уплотненіе алдегидовъ. Анилинъ. Алкалоиды. Тримезиновая кислота. Гиппуровая кислота. Бензамидъ.
 36. Уплотненіе непредѣльныхъ углеводовъ. Вращеніе плоскости поляризаціи. Мочевина. Синтезы при помощи ацетукуснаго эфира. Фенолы и ароматическіе спирты. Сахаринъ. Аспиринъ.
 37. Переходъ отъ предѣльныхъ углеводовъ къ непредѣльнымъ. Скорость этерификаціи. Алдегидоспирты или алдозы. Ферменты. Салолъ. Протокатеховая кислота. Миндальная кислота.
 38. Углеводороды ряда ацетиленна. Укусная кислота. Двуснов-

- ных оксикислоты. Реакції синтеза въ ряду бензола. Пуриновые основанія. Троповая кислота. Толуидинъ. Фенацетинъ.
39. Общая характеристика веществъ, содержащихъ углеродъ, водородъ и кислородъ. Понятіе о растительныхъ эфирахъ. Лимонная кислота. Гиомочевина. Терпены. Бензиламинъ. Бензиловый спиртъ.
 40. Физическія и химическія свойства непредѣльныхъ углеводовъ. Классификація карбоновыхъ кислотъ. Теоброминъ. Общія свойства и классификація бѣлковъ. Жирноароматическія кислоты. Розанилинъ. Парарозанилинъ.
 41. Простые и смѣшанные эфиры. Винныя кислоты. Горчичныя масла. Пиненъ. Продукты расщепленія бѣлковъ. Амидофенолы и анилиновые краски. Паралейканилинъ. Ауринъ.
 42. Сложные эфиры галоидовородныхъ кислотъ. Амиды одноосновныхъ кислотъ. Связь полипептидовъ съ протеинами. Дву—и многоатомные фенолы. Лимоненъ. Розоловая кислота. Хлористый фенилгидразинъ.
 43. Металлоорганическія соединенія. Полиалдегиды и поликетоны. Синтезъ кислотъ при помощи малоновыхъ эфировъ. Гликоколь. Уреиды. Терпены въ природѣ. Азоксibenзолъ. Оксизобензолъ.
 44. Какодиловыя соединенія. Общія свойства сложныхъ эфировъ. Молочная кислота и аланинъ. Нафталинъ. Ароматическіе амины. Строеніе бензола и его производныхъ. Азобензолъ. Гидразобензолъ.
 45. Сложные эфиры синильной кислоты (нитрилы). Глицеринъ въ техникѣ. Двухосновныя кислоты: строеніе, номенклатура. Циановая и циануровая кислоты. Формула бензола Кекуле. Пиридинъ. Нафтиламинъ. Антранилевая кислота.
 46. Сложные эфиры сѣроводорода (меркаптаны). Реакції образованія одноосновныхъ кислотъ. Диалдегиды. Лейциновая кислота и лейцинъ. Дифениламинъ. Хинолинъ. Фталымидъ. Фенантренъ.
 47. Изомерія и номенклатура кетоновъ. Муравьиная кислота. Кетозы. Ацетоуксусная кислота и ея эфиръ. Полиметиленовые углеводороды. Свойства феноловъ. Индолъ. Антрахинонъ. Гексаметиленъ.
 48. Свѣтильный газъ. Эфиры азотной кислоты. Изомерія и номенклатура углеводовъ. Соли діазонія. Ментолъ. Камфора. Изоборнеолъ. Пиррослизевая кислота.
 49. Теорема о характерѣ замѣщенныхъ бензола. Диолефины. Способъ полученія алдегидовъ. Масляная кислота. Изомерія и номенклатура оксикислотъ. Полипептиды. Продукты восстановления нитробензола. Антипиринъ. Скатолъ.
 50. Синтезъ бѣлковъ. Теорія строенія терпенныхъ углеводовъ. Переходъ отъ пинена къ камфорѣ. Фенолокислоты. Атропинъ. Кокаинъ.

Ординарный профессоръ *В. Куриловъ*.

О Т Ч Е Т Ъ

проф. В. В. Курилова

объ организаціи преподаванія химіи,

представленный въ физико-математическій факультетъ Императорскаго Варшавскаго Университета.

Съ концомъ текущаго учебнаго года исполняется трехлѣтній періодъ пребыванія моего въ Варшавскомъ Университетѣ въ качествѣ единственнаго представителя всѣхъ химическихъ кафедръ.

Получивши три года тому назадъ лестное приглашеніе факультета перейти изъ Екатеринославскаго Высшаго Горнаго Училища въ Варшавскій Университетъ и принявши это приглашеніе, я вмѣстѣ съ тѣмъ поставленъ былъ передъ трудной задачей общей организаціи дѣла преподаванія химіи, нарушеннаго продолжительнымъ перерывомъ учебныхъ занятій въ Варшавскомъ Университетѣ. Отчасти эта задача облегчалась тѣмъ, что факультетъ поручилъ мнѣ временно замѣщеніе кафедры органической химіи, -- я имѣлъ возможность провести въ жизнь тѣ мѣропріятія въ дѣлѣ преподаванія, которыя казались мнѣ наиболѣе цѣлесообразными съ педагогической точки зрѣнія.

Такъ какъ въ настоящее время организовано преподаваніе на всѣхъ четырехъ курсахъ и по всѣмъ отдѣламъ химическихъ дисциплинъ, то необходимо было дать полную картину всѣхъ мѣропріятій какъ по порученнымъ мнѣ кафедрамъ неорганической и органической химіи, такъ равно и по другимъ кафедрамъ, а именно: 1) по аналитической химіи, 2) по химіи физической, 3) по технической и 4) по химіи агрономической.

По порученнымъ мнѣ кафедрамъ проведены въ жизнь нижеслѣдующія мѣропріятія:

1) По химіи неорганической: введены упражненія по рѣшенію химическихъ задачъ и установленъ особый преподаватель

ческой курсъ по приготовленію простѣйшихъ неорганическихъ препаратовъ.

Введеніе послѣдняго курса преслѣдовало двойную цѣль—съ одной стороны студенты приучались къ химическимъ манипуляціямъ, облегчающимъ для нихъ прохожденіе практики химическаго анализа, а съ другой стороны—таковые препараты служили какъ бы опытными этапами для усвоенія теоретическихъ основъ химіи. Польза пропедевтическаго курса въ достаточной мѣрѣ обнаружилась при десятилѣтнемъ примѣненіи его въ Екатеринбургскомъ Высшемъ Горномъ Училищѣ.

2) По химіи органической: установленъ особый демонстраціонный курсъ, состоящій въ изученіи функций органическихъ соединений. Такой курсъ введенъ впервые въ практикумъ высшей школы и по аналогіи съ пропедевтикой по неорганической химіи онъ имѣетъ въ виду иллюстрацію читаемаго теоретическаго курса органической химіи.

Не говоря уже объ интересѣ студентовъ къ такому курсу, практическое знакомство съ функциями органическихъ веществъ облегчаетъ въ значительной мѣрѣ усвоеніе громаднаго опытнаго матеріала химіи соединений углерода и даетъ возможность уменьшить число часовъ теоретическихъ лекцій

Что касается спеціальныхъ работъ по органической химіи, то для тѣхъ студентовъ, которые изъявили намѣреніе приготовить кандидатскую работу по химіи, организованъ, по примѣру другихъ университетовъ, спеціальный органической практикумъ. Въ содержаніе послѣдняго входитъ матеріалъ болѣе сложныхъ органическихъ синтезовъ, полагая въ основу циклическую систему переходовъ отъ болѣе простыхъ къ болѣе сложнымъ представителямъ вещества.

По тѣмъ кафедрамъ, по которымъ вовсе не имѣется представителей въ Варшавскомъ Университетѣ, были проведены въ жизнь слѣдующія мѣропріятія:

1) По аналитической химіи—было установлено чтеніе лекцій, въ основу которыхъ была положена гипотеза электролитической диссоціаціи и приложеніе закона дѣйствія массъ вообще.

2) По физической химіи—установлено было чтеніе лекцій съ расчетомъ, чтобы попутно при изложеніи физико-химическихъ основъ, студенты имѣли возможность ознакомиться и съ техническими примѣненіями основныхъ идей въ области химическихъ производствъ.

3) По агрономической химіи—организована методика почвенныхъ изслѣдованій съ тѣмъ, чтобы дать возможность жела-

ющимъ изъ студентовъ ознакомиться съ главнѣйшими методами почвеннаго анализа ¹⁾.

Памятуя о томъ, что подготовка логически мыслящаго образованнаго химика завершается самостоятельными изслѣдованіями, что послѣ пріобрѣтенія химическихъ навыковъ учащійся долженъ имѣть случай болѣе самостоятельно приложить эти навыки къ разработкѣ той или иной спеціальной проблемы, студентамъ, подготовляющимъ кандидатскія сочиненія, дана была возможность выполнить посильныя самостоятельныя изслѣдованія. Такимъ образомъ въ текущемъ году студентами разрабатываются изъ области неорганической химіи вопросы, связанные съ химическими равновѣсіями (диссоціація амміакатовъ, сплавы); изъ области органической химіи—изученіе и синтезъ органическихъ веществъ (органическія перекиси, изомерія эфировъ малоновыхъ кислотъ).

Для возбужденія большаго интереса къ текущей химической литературѣ, а равно и въ цѣляхъ болѣе сознательнаго установленія связи между теоріей и экспериментомъ, организованъ былъ химическій коллоквиумъ, на которомъ студенты, прошедшіе теоретическіе и практическіе курсы по химіи, дѣлали доклады какъ объ изслѣдованіяхъ другихъ авторовъ, такъ равно и о результатахъ собственныхъ работъ.

Долгомъ своимъ считаю указать, что достиженію намѣченныхъ мною цѣлей организациі преподаванія химическихъ дисциплинъ съ полнымъ успѣхомъ содѣйствовали лица преподавательскаго персонала лабораторіи: И. С. Телетовъ, читавшій теоретическіе курсы аналитической и физической химіи, И. О. Годлевскій, ведущій спеціальныи органической практикумъ и Л. С. Шперль, ведущій демонстраціонный курсъ органической химіи.

И. С. Телетовъ, Л. С. Шперль и Н. Н. Стасевичъ занимались ближайшимъ веденіемъ пропедевтическаго курса неорганической химіи, а равно качественнымъ и количественнымъ анализомъ. Эти занятія организованы были такъ, что каждый изъ г. г. лаборантовъ получалъ опредѣленную группу студентовъ, которая, начавши занятія съ пропедевтики, заканчивала количественнымъ анализомъ. Подобная система организациі давала возможность индивидуализировать силы учащихся, и руководитель былъ въ состояніи надлежащимъ образомъ изучить способности и знанія

¹⁾ Программы чтеній по химіи неорганической и органической уже были мною представлены въ факультетъ и напечатаны въ Варшавскихъ Университетскихъ Извѣстіяхъ (№№ VII и IX, 1910); остальные программа прилагаются при настоящемъ отчетѣ.

каждаго студента, чтобы въ соотвѣтствующее время притти на помощь съ необходимыми разъясненіями и опытомъ.

Что касается лабораторныхъ помѣщеній, то, благодаря сочувствію факультета и совѣта Университета, число рабочихъ мѣсть увеличено болѣе, чѣмъ вдвое, вѣдствие присоединенія къ лабораторіи помѣщеній стараго аудиторнаго зданія, представляющихъ въ настоящее время отдѣльную химическую лабораторію, оборудованную на 60 мѣсть для занятій по аналитической химіи.

Полагая, что дѣло общей организаціи мною теперь закончено и принимая во вниманіе, что предстоитъ замѣщеніе кафедры органической химіи соотвѣтственно уставу университета, со своей стороны считалъ бы цѣлесообразнымъ, съ объявленіемъ конкурса на кафедру органической химіи, одновременно принять мѣры къ тому однако, чтобы и организованныя мною остальные области преподаванія нашли себѣ также опредѣленное выраженіе. Я полагалъ бы, чтобы преподаваніе пропедевтическаго курса органической химіи, въ виду несомнѣнной пользы, приносимой этимъ курсомъ, было расширено по крайней мѣрѣ до двухъ годовыхъ часовъ въ недѣлю.

И полагалъ бы далѣе, чтобы преподаваніе физической химіи сопровождалось особымъ демонстраціоннымъ курсомъ по аналогіи съ неорганической пропедевтикой и органическимъ демонстраціоннымъ курсомъ. Подобный демонстраціонный курсъ по физической химіи могъ бы быть выполненъ при наличности двухъ годовыхъ часовъ въ недѣлю.

Наконецъ, съ объявленіемъ конкурса по органической химіи необходимо слѣдуетъ поручить особому преподавателю веденіе химіи аналитической, такъ какъ было бы несправедливо возлагать этотъ тяжелый трудъ на преподавателя неорганической, органической или физической химіи.

Что касается химіи агрономической, то для этого предмета, по примѣру имперскихъ университетовъ, необходимо также имѣть особаго преподавателя. Въ подобномъ смыслѣ, какъ для химіи агрономической, такъ и для химіи физической, мною возбуждено было уже въ прошломъ году предъ факультетомъ ходатайство, которое въ настоящее время встрѣтило одобреніе, какъ факультета, такъ и совѣта Императорскаго Варшавскаго Университета.

Проф. В. Куриловъ.

Январь 1912 г.

Программа

химической пропедевтики.

(Лабораторія для практич. занятій открыта пять дней въ недѣлю съ 9 ч. утра до 7 ч. вечера, къ занятіямъ допускаются и студенты 1-го курса послѣ особаго повѣрочнаго испытанія).

1) Приготовление фильтровъ и фильтрованіе. Работа со стекломъ,—обрѣзываніе трубокъ, отламываніе ихъ, оплавленіе концовъ, гнутіе трубокъ, вытягиваніе заостренныхъ концовъ, приготовленіе трубочекъ для прокаливанія вещества. Сверленіе пробокъ. Приготовленіе промывалки.

2) Кислоты. Полученіе кислотъ летучихъ вытѣсненіемъ другой нелетучей кислотой изъ соотвѣтственныхъ солей,—соляная кислота изъ NaCl , азотная изъ NaNO_3 ; полученіе кислотъ при образованіи нерастворимыхъ осадковъ (азотная газъ AgNO_3); полученіе кислотъ изъ ангидрида и воды.

3) Химическія превращенія. Сѣрная кислота и ея свойства, полученіе H_2 изъ H_2SO_4 и Zn , кристаллизація сѣрнокислой соли; восстановленіе сѣрной кислоты, нерастворимыя соли сѣрной кислоты. Кислоты азотная, угольная, сѣрнистоводородная, кислоты фосфора—образованіе стеколъ. Полученіе галлоидовъ окисленіемъ соотвѣтственныхъ галлоидоводородовъ, свойства галлоидовъ.

4) Основанія. Способы полученія основаній,—дѣйствіемъ болѣе сильнаго основанія на соотвѣтственную соль,— NH_3 изъ солей, Ca(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Cu(OH)_2 , Co(OH)_2 и т. д.

5) Образованіе солей при нейтрализаціи,—полученіе NaCl , Na_2CO_3 . Соединенія Na , K и NH_4 . Растворимость солей,—соединенія Ca , Sr и Ba .

Причины растворенія и осажденія; образованіе комплексныхъ соединеній и двойныхъ солей. Соединенія Mg , Zn и Cd . Явленіе гидролиза. Соединенія Fe и Al . Зависимость основныхъ и кислотныхъ свойствъ одного и того-же элемента отъ его валентности. Соединенія Sr и Mn .

Реакціи окисленія. Окислители,—активный кислородъ, перекиси и болѣе высокіе окислы, азотная кислота, хромовая кислота, галлоиды, марганцовая кислота.

Реакції возстановленія. Возстановители,—элементарный водородъ, H_2S , SO_2 , $SnCl_2$, $NaHSnO_2$.

Представленіе объ электросредствѣ по ряду напряженій. Соединенія Cu , Hg , Ag , Pb , Sn .

Сульфосоединенія. Соединенія As , Sb и Sn .

Программа

теоретическаго курса по аналитической ХИМИИ.

(1 годовой часъ въ недѣлю).

Предметъ аналитической химіи, его положеніе и значеніе среди другихъ отдѣловъ химіи. Историческій обзоръ развитія аналитическихъ методовъ и ихъ роль въ исторіи развитія общей химіи. Вліяніе физической химіи на выработку новыхъ аналитическихъ методовъ и на теоретическое объясненіе условій хода реакціи.

Аналитическій методъ—анализъ и синтезъ. Анализъ, основанный на химическомъ превращеніи: 1) сухимъ путемъ, 2) мокрымъ путемъ, и 3) путемъ пневматическимъ.

Физическія свойства, на которыхъ основаны нѣкоторые методы анализа: 1) цвѣтъ; 2) свѣтовые свойства: а) спектръ, б) преломленіе свѣта, с) поляризація свѣта; 3) отношеніе къ электрическому току; 4) удѣльный вѣсъ; 5) капиллярность, 6) внѣшняя форма (микрохимическій анализъ).

Анализъ сухимъ путемъ.

Окрашиваніе пламени. Нагрѣваніе и накаливаніе въ стеклянной трубочкѣ. Перлы: на платиновой проволоцѣ съ фосфорной солью и бурой и на кончикѣ стеклянной палочки со смѣсью буры и окиси свинца.

Анализъ мокрымъ путемъ.

Принципъ анализа мокрымъ путемъ. Состояніе раствореннаго тѣла. Осмотическое давленіе. Теорія электролитической диссоціаціи. Характеристика оснований и кислотъ и классификація ихъ на основаніи теоріи электролитической диссоціаціи.

Соли,—валентность катионовъ и анионовъ. Схемы іонныхъ реакцій, образованіе солей путемъ нейтрализаціи; выдѣленіе однихъ и тѣхъ-же трудно растворимыхъ осадковъ изъ различныхъ растворимыхъ солей, содержащихъ необходимые іоны.

Степень диссоціаціи, электронеутральность, обозначеніе заряда іоновъ. Образованіе малодиссоціированныхъ соединений. Понятіе о растворимости и ея обозначеніе. Обратимыя реакціи. Законъ дѣйствія массъ,—кинетическій выводъ. Историческій обзоръ ученія о химическомъ сродствѣ. Примѣненіе закона дѣйствія массъ къ различнымъ случаямъ: осажденіе цинка сѣрководородомъ, разложеніе углекальціевой соли, полученіе хлористаго водорода изъ хлористаго натрія и сѣрной кислоты, выдѣленіе амміака изъ солей ѣдкими щелочами.

Приложеніе закона дѣйствія массъ къ электролитамъ и вытекающая отсюда зависимость диссоціаціи отъ разбавленія, теоретическій выводъ постоянной диссоціаціи. Вліяніе на диссоціацію кислотъ оснований и ихъ солей. Произведеніе растворимости и практическое приложеніе его при операціяхъ осажденія.

Раствореніе осадковъ. Участіе воды (гидролизъ), диссоціація воды.

Постепенная диссоціація. Амфотерность воды. Амфотерные электролиты. Образованіе комплексовъ. Комплексыя соединенія: амміакаты; комплексныя соединенія съ роданомъ и ціаномъ серебра, кобальта, никкеля; комплексныя соединенія съ галоидами платины, свинца, ртути. Двойныя соли.

Реакціи окисленія и возстановленія—объясненіе ихъ іонными уравненіями.

Катализъ. Явленіе катализа, катализаторы. Катализъ въ однородной и разнородной средѣ. Автокатализъ. Энзимы.

Коллоиды. Кристаллическое и коллоидальное состояніе. Плотность, осмотическое давленіе и диффузія коллоидовъ. Броуновское движеніе. Феномень Тиндаля. Отношеніе къ электрическому току,—катофорезъ. Положительно и отрицательно заряженные коллоиды. Обратимые и необратимые коллоиды. Золи и гели. Коагуляція и вліяніе на нее электролитовъ. Защитители коллоидовъ,—золотое число. Величина частичекъ коллоидовъ. Непрерывный переходъ отъ суспензій и эмульсій къ іоннымъ дисперсоидамъ. Различіе между суспензійными и эмульсіонными коллоидами.

Реакціи катионовъ. Общія и частныя реакціи. Отдѣленіе одной группы отъ другой и представителей каждой группы другъ отъ друга.

I. Група серебра: Pb, Ag и Hg (одновалентная).

II. Група мѣди и олова: а) Hg (двувалентная) Cu, Bi, Cd.
б) As, Sb, Sn.

Рядъ напряженій—переходъ отъ неблагородныхъ металовъ къ благороднымъ.

III. Група желѣза и цинка: а) Al, Cr, Fe.

б) Co, Ni, Zn, Mn.

IV. Група кальція: Ca, Sr, Ba.

V. Група: Mg, K, Na, Li, NH₄.

Реакціи на аніоны путемъ полученія нерастворимыхъ осадковъ, а также путемъ образованія летучихъ соединеній.

Способы фильтрованія и промыванія. Теорія промыванія и абсорпція. Зависимость величины частичекъ осадка отъ условій осажденія.

Количественный анализъ. Методы: прямое опредѣленіе взвѣшиваніемъ или-же косвенное по потерѣ вѣса (вѣсовой анализъ). Способы отдѣленія: непосредственное отдѣленіе составныхъ частей, опредѣленіе составныхъ частей косвеннымъ путемъ.

Объемный анализъ. Научное основаніе его. Приготовленіе нормальныхъ растворовъ. Способы опредѣленія конца реакціи: электропроводностью, измѣненіемъ цвѣта одного изъ реагирующихъ растворовъ, съ помощію индикаторовъ. Индикаторы, ихъ виды и примѣненіе, теорія индикаторовъ.

Виды объемнаго анализа. 1) Алкаиметрія и ацидиметрія; 2) оксидиметрія, 3) іодометрія, 4) объемный анализъ по осажденію. Титрованіе прямое и косвенное.

Программа

Качественнаго анализа.

(Лабораторія для практическихъ занятій открыта пять дней въ недѣлю съ 9 ч. утра до 7 часовъ вечера; занятія обязательны для всѣхъ студентовъ естественнаго отдѣленія).

I. Частныя реакціи на катионы.

1) Група серебра: Pb, Ag, Hg (одновалентная).

- 2) Группа мѣди и олова: $\left\{ \begin{array}{l} \text{a) Hg (двухвалентная), Cu, Cd, Bi,} \\ \text{b) Ag, Sb, Sn.} \end{array} \right.$
- 3) Группа желѣза и цинка: $\left\{ \begin{array}{l} \text{a) Al, Cr, Fe.} \\ \text{b) Co, Ni, Mn, Zn.} \end{array} \right.$
- 4) Группа кальція: Ba, Sr, Ca.
- 5) Группа: Mg, K, Na, Li, NH₄.
- II) Частныя реакціи на аніоны:
SO₄, C₂O₄, F, Cl, Br, J, CN, SF₆, PO₄, CrO₄, Cr₂O₇, AsO₄, AsO₃, SiO₃, Fe(CN)₆^{'''}, Fe(CN)₆^{''''}, SO₃, S₂O₃, CO₂, NO₂, ClO, S, ClO₃, CH₃COO, C₄H₄O₆, NO₃.
- III) Десять самостоятельныхъ анализовъ на все катионы и аніоны. Анализы подбираются такъ, чтобы постепенно увеличивалась и трудность и что бы за 10 анализовъ по возможности исчерпать всевозможныя комбинаціи. Анализы даются въ сухомъ видѣ, чтобы практиканты научились переводить въ растворъ и преодолевать возможныя при этомъ затрудненія.

Программа

по количественному анализу¹⁾.

(Лабораторія открыта пять дней въ недѣлю съ 9 ч. до 7 ч. вечера).

I) Вѣсовой анализъ.

Изъ вѣсового анализа продѣлываются слѣдующіе важнѣйшіе типы:

1) Опредѣленіе по потерѣ вѣса: CO₂ въ Ca CO₃; H₂ O въ гидратахъ BaCl₂, Na₂CO₃.

2) Взвѣшивание выдѣляющейся составной части съ помощью поглотителей: H₂O изъ гидрат. Fe(SO₄), AlK(SO₄)₂; CO₂ изъ Na₂CO₃.

¹⁾ Полную программу количественнаго анализа выполняютъ студенты, заявившіе о своемъ намѣреніи писать кандидатское сочиненіе по химіи, а равно, при наличности свободныхъ въ лабораторіи рабочихъ мѣстъ, и другіе студенты естественнаго факультета по ихъ желанію.

3) Взвѣшиваніе вещества въ томъ видѣ, въ какомъ оно осаждено, но возстановляющагося при прокаливаніи съ фильтр: Cl, Br, J

4) Взвѣшиваніе вещества въ томъ видѣ, въ какомъ оно осаждено, но постояннаго: SO_3 , Ba.

5) Взвѣшиваніе вещества въ видѣ окисей, перевода въ послѣднія изъ гидроокисей, осажденныхъ амміакомъ: Cr, Fe, Al.

6) То-же, только осажденныхъ $K(OH)$: Cu, Co, Ni.

7) Взвѣшиваніе вещества въ видѣ окисей, перевода въ послѣднія изъ осажденныхъ 'солей углекислыхъ, щавелевокислыхъ, сѣрнистыхъ: Cu, Ca, Zn, Mn.

8) Взвѣшиваніе вещества въ видѣ постоянныхъ солей, переводомъ въ послѣднія изъ осажденныхъ соответственныхъ соединеній: P_2O_5 , Mg, As_2O_5 .

9) Взвѣшиваніе съ тиглемъ Гуча или на взвѣшенномъ фильтрѣ: Hg, Sb.

10) Опредѣленіе вещества, остающагося послѣ испаренія раствора: K, Na.

Изъ всѣхъ типовъ продѣлывается по одному примѣру.

II) Объемный анализъ.

1) Алкалиметрия и ацидиметрія.

Приготовленіе $\frac{1}{10}$ N. раст. Na_2CO_3

" " " HCl.

Анализъ: Na OH—индикаторъ метилоранжъ.

" H_2SO_4 — " фенолфталеинъ.

" NH_3 въ соляхъ (примѣръ обратнаго титрованія).

2) Оксидиметрія.

Приготовленіе $\frac{1}{10}$ N. раст. $KMnO_4$ и установленіе титра по $H_2C_2O_4$ и соли Мора.

Анализъ: Fe, H_2O_2 .

3) Иодометрія.

Приготовленіе $\frac{1}{10}$ N. $K_2Cr_2O_7$

" " $Na_2S_2O_3$

" " J.

Анализъ: Sb_2O_3 или As_2O_3

" SO_2 или H_2S .

4) Объемный анализъ по осажденію.

Приготовленіе $\frac{1}{10}$ N. раств. NaCl

" " " $AgNO_3$

" " " NH_4CNS .

Анализъ: Cl по Мору

„ Br по Фольгарду.

III. Отдѣленія:

1) Два изъ различныхъ аналитическихъ группъ: Cu и Fe; Pb и Fe; Cu и Ag; Cu и Zn; Cd и Mn; и т. д.

2) Изъ одной аналитической группъ: Pb и Cu; Ba и Ca; Mn и Fe; и т. д.

3) Непрямое отдѣленіе: Cl и J; K и Na; Fe и Al; и т. д.

4) Анализъ силиката.

Изъ всѣхъ типовъ отдѣленія продѣлывается также по одному примѣру.

Программа по количественному анализу ¹⁾.

I. Вѣсовой анализъ.

1) Опредѣленіе по потерѣ вѣса: CO₂ въ Ca CO₃ или H₂O въ гидрат. BaCl₂, Na₂CO₃.

2) Взвѣшиваніе вещества въ томъ видѣ, въ какомъ оно осаждено: SO₃ или Ba.

3) Взвѣшиваніе вещества въ видѣ окисей, переводя въ послѣднія изъ гидроокисей, осажденныхъ амміакомъ: Cr, или Fe, или Al.

4) Взвѣшиваніе вещества въ видѣ постоянной соли, переводомъ въ послѣднюю изъ осажденной соответственной соли: P₂O₅ или Mg или As₂O₅.

5) Опредѣленіе вещества испареніемъ растворителя и переводомъ его въ болѣе стойкое содиненіе: K или Na.

II. Объемный анализъ.

Знакомство съ однимъ изъ четырехъ методовъ, указанныхъ выше въ программѣ для спеціалистовъ.

¹⁾ Обязательна для всѣхъ студентовъ естественнаго отдѣленія.

Программа

демонстраціоннаго курса по органической химіи ¹⁾).

(2 часа въ недѣлю, въ 1911—12 г. въ теченіи одного полугодія, въ 1912—13 г.—два полугодія).

Качественный анализъ.

C и H: обугливаніе; окисленіе посредствомъ CuO .

N: методъ Лассена съ Na; методъ Вилля и Варрентрапа съ натристой известью.

Галоиды: проба Бейльштейна съ CuO ; накаливаніе съ CaO .

S.: методъ Кариуса, нагрѣваніе съ NaOH ; накаливаніе съ Na.

Методы работы.

Опредѣленіе темп. плавленія (нафталина); опредѣленіе темп. кип. (бензола); дробная перегонка (воднаго спирта); перегонка съ водянымъ паромъ (керосинъ); сушеніе его надъ CaCl_2 , надъ Na; перегонка керосина надъ Na. Выдѣленіе спирта (ацетона) изъ воднаго раствора посредствомъ K_2CO_3 . Извлеченіе посредствомъ эфира изъ воднаго раствора салицилвой кислоты (мочевины).

Препараты.

Метанъ изъ $\text{CH}_3\text{COO Na}$.

Этиленъ изъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, дѣйствіе Br , KMnO_4 на этиленъ.

Ацетиленъ изъ CaC_2 . Ацетиленистая Cu , Ag .

Метилать натрія.

Уксусный альдегидъ изъ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ag -зеркало, альдегидная смола, реакція съ фуксиносырнистой кислотой.

Ацетонъ изъ CH_3COONa . Продуктъ присоединенія съ NaHSO_3 .

¹⁾ Курсъ обязателенъ для всѣхъ студентовъ естественнаго отдѣленія Факультета.

Уксусная кислота изъ C_2H_5OH ; ея Ag-соль.

Хлороформъ изъ спирта съ бѣлильной известью, изъ хлора-
ля или хлораль-гидрата.

Иодоформъ изъ спирта.

Иодистый (бромистый) этиль (метиль).

Сѣрновинная кислота, ея Ba-соль.

Этиловый эфиръ изъ спирта.

Уксусно-этиловый эфиръ изъ CH_3COOH , C_2H_5OH и газообр.
HCl, или изъ CH_3COONa , C_2H_5OH и H_2SO_4 .

Аллиловый спиртъ изъ глицерина и щавелевой кислоты.

Акролеинъ изъ глицерина.

Муравьиная кислота изъ глицерина и щавелевой кислоты.

Обмываніе коровьяго масла. Отдѣленіе летучихъ кислотъ
отъ нелетучихъ.

Омыленіе масла для полученія олеиновой кислоты.

Щавелеводиметиловый и диэтиловый эфиры; оксамидъ изъ
этихъ эфировъ.

Озазоны монозъ. Са-сахаратъ d-глюкозы и d-фруктозы.

Фурфуроль изъ отрубей, реакція анилина и HCl, гидра-
зонъ фурфуурола.

Слизевая кислота изъ d-галактозы или изъ молочнаго сахара.

Нитроклѣтчатка. Пергаментная бумага.

Тио-углекислый Ba.

K-соль ксантогеновой кислоты.

Мочевина, синтезъ Вёлера. Реакція мочевины съ NaOBr,
превращеніе мочевины въ біуретъ, въ ціануровую кислоту.

Бензолъ изъ бензойно-Са соли. Трифенилметанъ.

Нитробензолъ, динитробензолъ; а-нитронафталинъ.

Сульфобензоловая кислота.

Феноль изъ сульфобензолънокислаго-Na или изъ салицилово-
кислаго кальція.

Нитрофенолы. Трибромфеноль. Пикриновая кислота.

Анилинъ изъ нитробензола. Триброманилинъ.

Азобензолъ и гидразобензолъ изъ витробензола.

Бензонитрилъ изъ сульфобензолънокислаго Na.

Бензойная кислота изъ бензонитрила.

Бензойноглицериновый эфиръ изъ хлористаго бензоила.

Бензамидъ изъ хлористаго бензоила.

Хлористый діазобензолъ (хлористый фенилдіазоній).

Феноль изъ хлористаго бензола (фениль) діазонія.

Діазаамидо-бензолъ изъ хлористаго бензолъ-(фениль) діазонія.

Ангидрид фталевой кислоты.
Антрахинонъ изъ антрацена.
Хинолинъ-синтезъ по Скрауну.

Реації.

Образованіе щавелевой кислоты изъ дерева.

Монозы: Ag.—зеркало; осмоленіе посредствомъ KOH, восстановление фелинговой жидкости.

Инверсія сахара. Са-сахаратъ сахарозы.

Превращеніе крахмала въ d-глюкозу, въ декстринъ.

Растворимость клѣтчатки (ваты) въ H_2SO_4 , въ реактивъ Швейцера (шведской бумаги).

Біуретная реакція на бѣлки; ксантопротеиновая реакція; дѣйствіе Миллонова реактива; свертываніе бѣлка алкогелемъ, HNO_3 —кислотой, отсаливаніе $(NH_4)_2SO_4$.

Открытіе N и J кипяченіемъ бѣлка съ растворомъ NaOH.

Программа

спеціального органическаго практикума¹⁾.

(Лабораторія открыта пять дней¹⁾ въ недѣлю съ 9 ч. ут. до 7 ч. веч.).

Предварительныя работы: а) перегонка спирта и эфира,
б) приготовленіе безводнаго

спирта и эфира.

Препараты:

1) *Замѣщеніе (OH) группъ галогеномъ,*—а) бромистый этиль, б) іодистый этиль, в) хлористый ацетиль.

2) *Переходъ отъ NH_4 —солей органич. кислотъ къ амидамъ,*—а) безводная уксусная кислота, б) уксусноамоніевая соль, в) ацетамидъ.

¹⁾ Обязательна для студентовъ, заявившихъ намѣреніе выполнить кандидатскую работу по химіи.

3) *Переходъ отъ амидовъ кислотъ къ нитриламъ*,—ацетонитрилъ изъ ацетамида.

4) *Приготовленіе сложнаго эфира изъ органической кислоты и спирта*,—укусуноэтиловый эфиръ изъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

5) *Синтезъ сложныхъ эфировъ кетонокислотъ при помощи Na*,—ацетоукусуновый эфиръ изъ укусунаго эфира.

6) *Переходъ отъ бензола къ анилину*,—а) нитробензолъ, б) динитробензолъ, в) анилинъ изъ нитробензола, г) нитроанилинъ изъ динитробензола.

7) *Переходъ отъ бензола къ гидразосоединеніямъ*,—а) нитробензолъ, б) азоксибензолъ, в) азобензолъ, г) гидразобензолъ.

8) *Переходъ отъ анилина къ бензолу*,—а) анилинъ, б) хлористый фенилдіазоній, в) бензолъ.

9) *Переходъ отъ бензола къ фенолу*,—а) нитробензолъ, б) анилинъ, в) сѣрнокислый фенилдіазоній, г) феноль, д) оксидифениль, е) сульфобензоловая кислота, ж) Na-соль сульфобензоловой кислоты, з) дифенилсульфонъ.

10) *Приготовленіе нитрофеноловъ*,—а) феноль, б) о-нитрофеноль, в) р-нитрофеноль.

11) *Переходъ отъ бензола къ азокраскамъ*,—а) нитробензолъ, б) анилинъ, в) сульфаниловая кислота, г) геліянтинъ.

12) *Переходъ отъ бензола къ іодоніевымъ основаніямъ*,—а) нитробензолъ, б) анилинъ, в) хлористый фенилдіазоній, г) іодистый фениль-діазоній, д) іодистый бензолъ, е) хлористый фенил-іодидъ, ж) іодозобензолъ, з) гидроокись дифениль-іодонія, и) іодистый дифениль-іодоній, к) іодобензолъ.

13) *Переходъ отъ бензола къ дифенилкарбинолу (или къ бензойной кислотъ) по реакціи Гриньяра*,—а) нитробензолъ, б) анилинъ, в) іодистый фениль-діазоній, г) іодъ-бензолъ (іодистый бензолъ), д) іодъ-магній-фениль (фениль-магній-іодидъ), е) дифенилкарбиноль.

Количественный анализъ,—С, Н, О.

" " С, Н, О, N.

" " галоидныхъ соединеній

" " соединеній, содержащихъ сѣру.

Программа

теоретического курса физической химии.

Исторический очерк развития физико-химических дисциплин. Значение физической химии в современных науках и приложение физико-химических методов в разрешении технических вопросов.

Атомистическая теория. Закон сохранения массы; закон постоянных весовых отношений; закон кратных весовых отношений, закон эквивалентов. Возникновение атомистической теории.

Определение относительных атомных весов. Атомный вес и теплоемкость. Определение атомных весов из молекулярных весов. Определение молекулярного веса по плотности газа. Соотношение между атомными весами и свойствами.

Газовые законы. Законы газового давления; кинетическая теория газов; плотность и молекулярный вес газов; нормальные плотности газов.

Теплоемкость газов. Сжижение газов и критическое состояние. Сжижение воздуха и машина Linde. Определение критических температур, давлений и плотностей. Уравнение van der Waals'a.

Жидкое состояние. Упругость пара и точка кипения жидкостей. Зависимость между упругостью пара различных веществ. Зависимость между точкой кипения и составом и между точкой кипения и строением.

Теплоемкость жидкостей. Зависимость между составом и строением и теплоемкостью. Удельный вес. Молекулярный объем; система Корр'a и система Traube.

Светопреломляющая способность жидкостей. Светопреломляющая способность и плотность. Молекулярное лучепреломление и система Брюлье. Аддитивность молекулярной преломляемости. Вращение плоскости поляризации. Удельное и молекулярное вращение плоскости поляризации. Стереохимия углерода, сѣры азота. Новѣйшія изслѣдованія въ этой области.

Магнитное вращение плоскости поляризации.

Поверхностное натяженіе жидкостей. Зависимость между поверхностнымъ натяженіемъ и составомъ. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса жидкостей при помощи поверхностнаго натяженія.

Твердое состояніе. Кристаллографическая форма и химическій составъ,—полиморфизмъ, изоморфизмъ. Точка плавленія твердыхъ тѣлъ.

Соотношеніе между точками плавленія. Теплоемкость твердыхъ тѣлъ. Законъ Дюлонга и Пти. Исслѣдованія Ренье и Коппа.

Растворы: газове растворы, твердые растворы, жидкіе растворы.

Взаимная растворимость двухъ жидкостей. Упругость пара, точка кипѣнія и перегонка жидкихъ смѣсей.

Критическая температура растворовъ. Плотность растворовъ. Молекулярный объемъ растворенныхъ тѣлъ.

Осмотическое давленіе. Полупроницаемыя перепонки.

Работы Pfeffer'a. Законъ Van t'Hoff'a. Происхожденіе теоріи электролитической диссоціаціи. Исслѣдованія Аррениуса. Теорія электролитической диссоціаціи.

Упругость паровъ и точка кипѣнія растворовъ. Пониженіе точки замерзанія растворителей при образованіи растворовъ.

Работы Рауля. Методъ Бекмана. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса и степени диссоціаціи по пониженію точки замерзанія раствора. Выводъ соотношенія между пониженіемъ точки замерзанія и осмотическимъ давленіемъ.

Пониженія давленія паровъ растворителей подъ вліяніемъ раствореннаго вещества. Работы Рауля и его законъ. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по пониженію давленія паровъ.

Методъ Бекмана, методъ Ландсбергера. Соотношеніе между пониженіемъ давленія паровъ и осмотическимъ давленіемъ, а также между пониженіемъ точки замерзанія и повышеніемъ точки кипѣнія растворовъ.

Термохимія. Историческій обзоръ термохимическихъ возрѣній. Сохраненіе энергіи, приложенное къ термохиміи. Термохимическіе методы. Термохимическія единицы и обозначенія. Приборы и способы исслѣдованія. Опредѣленіе теплоты нейтрализаціи. Теплота образованія. Принципы начальнаго и конечнаго состоянія. Теплота растворенія Органическія вещества. Принципы максимальной работы. (Berthelot).

Электрохимія. Развитие электрохимическихъ взглядовъ. Электрохимическая теорія Берцеліуса. Вызванныя ею возраженія и уничтоженіе ихъ Томсономъ. Законы Фарадея. Электролизъ. Теорія Гротгуса, Вильямсона, Клаузіуса. Электрическія единицы.

Отношеніе между количествомъ электричества и величиной разложенія. Повѣрка закона Фарадея. Значеніе закона Фарадея для валентности элементовъ въ соединеніи. Электрохимическій эквивалентъ. Скорости перемѣщенія іоновъ. Теорія Гитторфа. Методы опредѣленія относительной скорости іоновъ. Скорости перемѣщенія іоновъ—периодическая функція атомныхъ вѣсовъ. Абсолютныя скорости іоновъ. Методы.

Электропроводность растворовъ электролитовъ. Удѣльная и молекулярная электропроводность. Методы измѣренія электропровод. растворовъ. Температурный коэффициентъ электропроводности. Относительная электропроводность различныхъ веществъ.

Законъ Кольрауша и его видоизмѣненіе Оствальдомъ. Примѣненіе закона Кольрауша къ опредѣленію скоростей іоновъ.

Диссоціація электролитовъ. Опредѣленіе максимальной молекулярной электропроводности. Законъ разведенія Оствальда. Электропроводность органическихъ кислотъ и опредѣленіе константъ диссоціаціи. Эмпирическое опредѣленіе основности кислоты. Скорости перемѣщенія сложныхъ органическихъ аніоновъ и катионовъ. Вліяніе давленія на электропроводность. Изогидрическіе растворы. Состояніе двойныхъ солей въ растворѣ—комплексные іоны. Электропроводность расплавленныхъ электролитовъ.

Гидролизъ. Электропроводность въ неводныхъ растворителяхъ. Электропроводность въ смѣшанныхъ растворителяхъ.

Электролитическая диссоціація и химическая активность.

Электродвижущая сила гальваническаго элемента.

Измѣреніе электродвижущей силы. Превращеніе внутренней энергіи въ электрическую. Вычисленіе электродвижущей силы изъ осмотическаго давленія. Электролитическая упругость растворенія. Вычисленіе разности потенціаловъ между металломъ и растворомъ. Типы гальваническихъ элементовъ; концентраціонные элементы перваго рода, втораго рода. Жидкіе элементы—ихъ теорія. Химическіе элементы: окислительные и восстановительные элементы.

Газовые элементы.

Измѣреніе разности потенціаловъ между металлами и электролитами. Вычисленіе упругости растворенія металловъ. Рядъ по упругости растворенія. Электролизъ и поляризація.

Ученіе о химическомъ сродствѣ. Развитіе понятія. Законъ химическаго дѣйствія массъ. Химическое равновѣсіе. Обратныя реакціи. Кинетическій выводъ закона дѣйствія массъ.

Химическая статика 1) Однородная система а) Равновѣсіе между газами—образованіе HI , диссоціація въ газахъ. б) Равно-

вѣсіе въ жидкой системѣ—образование эфировъ, диссоціація эфировъ, вліяніе растворителя — образование эфира въ бензолѣ. с) Химическое равновѣсіе въ твердой системѣ. 2) Неоднородная система,—понятіе о фазахъ. а) Диссоціація твердаго тѣла, образующаго одинъ газъ (CaCO_3). Образование газа изъ нѣсколькихъ твердыхъ тѣлъ ($\text{PbO} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Диссоціація твердаго тѣла, образующаго нѣсколько газовъ (NH_4SH). б) Равновѣсіе между твердымъ тѣломъ и жидкой фазой. Растворимость гидратовъ. Растворимость солей: взаимная растворимость жидкостей. Распределеніе вещества между двумя растворителями.

Химическая кинетика. Гипотеза Guldberga и Waage. Выводъ постоянной реакціи для реакціи перваго порядка.

Инверсія сахара. Каталитическое дѣйствіе водородныхъ іоновъ—катализъ эфира. Образование H_2S изъ элементовъ. Реакціи втораго порядка — омыленіе эфира. Реакціи третьаго и высшаго порядка. Катализъ.

Кинетика въ разнородной средѣ. Скорость растворенія. Температурный коэффициентъ. Приложеніе ученія о равновѣсіи.

Правило фазъ. Системы состоящія изъ одного вещества. Системы, образованныя двумя веществами. Система, образованная тремя веществами. Равновѣсіе конденсированныхъ системъ. Опредѣленіе температуры превращенія. Вліяніе температуры на химическое равновѣсіе. Вліяніе давленія на химическое равновѣсіе.



ОТЧЕТЪ

Профессора В. В. КУРИЛОВА

О командированіи въ Берлинъ въ сентябрѣ с. г.

Согласно избранію Факультета и Совѣта Университета я былъ командированъ въ концѣ сентября сего 1910 г. въ г. Берлинъ. Я долженъ былъ принять участіе въ празднованіи столѣтняго юбилея Берлинскаго Университета въ качествѣ представителя Варшавскаго Университета. Мнѣ предстояло также вручить адресъ отъ нашего Университета, въ которомъ изложены были привѣтствія Берлинскому Университету.

Празднованіе столѣтняго юбилея продолжалось три дня: 10, 11 и 12 октября н. ст. (27, 28 и 29 сент. ст. ст.). Вечеръ перваго дня былъ посвященъ церковной службѣ; на второй день 11-го октября имѣлъ мѣсто первый торжественный актъ въ присутствіи Императорской фамиліи и представителей учреждений, а равно: а) представителей отъ университетовъ и академій другихъ странъ, б) представителей отъ университетовъ, академій и высшихъ техническихъ школъ Германіи. На этомъ актѣ мною врученъ былъ адресъ. Привѣтствіе отъ славянской группы, въ которую я вошелъ, говорилъ ректоръ Петербургскаго Университета Д. Д. Гриммъ на русскомъ языкѣ. Второй актъ былъ 12 октября. Заслушана была рѣчь исторіографа Университета М. Ленда, а затѣмъ происходило присужденіе степени почетныхъ докто-

ровъ Берлинскаго Университета. Изъ нашихъ русскихъ ученыхъ удостоены таковой степени: проф. Виноградовъ и академикъ Шахматовъ.

11-го октября, послѣ акта, состоялся торжественный обѣдъ и послѣ него — парадное представленіе въ королевской оперѣ.

Празднества, организованныя собственно студентами, были слѣдующія: 10-го октября — факелцугъ, 12-го октября — праздникъ въ саду (костюмы и сцены 1810 г.) и коммерсъ.

Имѣю честь при семъ представить въ даръ Университету:

А (изданія частныя):

- 1) Вырѣзки изъ нѣмецкихъ газетъ, относящіяся къ торжеству.
- 2) Юбилейныя иллюстрированныя изданія.
- 3) Примѣры изданій спеціального характера — открытки, виды и т. п.
- 4) Примѣры юмористическихъ изданій ко дню юбилея.

В (изданія официальные):

- 5) 2 тома исторіи Университета М. Ленца.
- 6) Изданіе Пашковскаго: Берлинъ въ наукѣ и искусствѣ.
- 7) Пригласительныя карточки и другія изданія, носящія официальный характеръ.
- 8) Указатель лекцій 1810 г.

С (предметы):

- 9) Медаль ко дню юбилея.
- 10) Юбилейный талеръ.

Въ представленныхъ изданіяхъ имѣется полная картина празднованія. Нѣкоторыя подробности возможно найти также въ имѣющей появиться моей статьѣ подъ заглавіемъ: „Столѣтній юбилей Берлинскаго Университета” *).

Наиболѣе важнымъ моментомъ протекшихъ празднествъ слѣдуетъ признать образованіе, по инициативѣ Императора Вильгельма II, особаго фонда на созданіе „опытныхъ институтовъ”

*) Въ содержаніе этой статьи вошла прочитанная мною по просьбѣ студентовъ 12-го октября 1910 г. публичная лекція, „Столѣтній юбилей Берлинскаго Университета”. Весь чистый сборъ (275 р.) поступилъ поровну на студенческія бібліотеки физико-математическаго и медицинскаго факультетовъ.

(Forschungsinstitute). Задача таковыхъ институтовъ состоитъ въ томъ, чтобы служить какъ бы промежуточнымъ звеномъ между Академіей и Университетомъ. Первоначальную основу фонда составляютъ 10 милліоновъ марокъ, собранныхъ Вильгельмомъ II путемъ частныхъ пожертвованій.

23 октября 1910 г.

Проф. В. Нуриловъ.

Столѣтній юбилей

Берлинскаго Университета

(1810 — 1910).

Проф. В. В. Курилова.

Содержаніе. § 1. Созданіе Европейскихъ университетовъ вообще и Берлинскаго университета въ частности. § 2. Содержаніе университетскаго преподаванія: классификація наукъ и подраздѣленіе по факультетамъ въ Берлинскомъ университетѣ. § 3. Развитіе университетскаго преподаванія въ Берлинскомъ университетѣ по факультетамъ. § 4. Основы академической свободы и автономіи въ Берлинскомъ университетѣ. Свобода ученія и свобода преподаванія, духовная связь учащихся и учащихся. Девизъ Берлинскаго университета. § 5. Празднованія столѣтняго юбилея: день первый (10-е октября по нов. стилю): торжественное Богослуженіе и факелцугъ. Собраніе представителей, славянская группа. § 6. Юбилейныхъ празднествъ день второй (11 октября). Торжественное собраніе въ присутствіи Императора Вильгельма II. Привѣтствіе ректора Эриха Шмидта, рѣчь Императора Вильгельма II, десятиллионный фондъ на созданіе институтовъ для научныхъ изслѣдованій. Церемонія врученія привѣтственныхъ адресовъ. Благодарственная рѣчь ректора университета. Торжественный обѣдъ и рѣчи Виллямовича-Мел-

лендорфа, Гарнака и др. Торжественный спектакль въ придворномъ театрѣ. § 7. Третій день праздника (12-го октября). Торжественное засѣданіе и рѣчь Макса Ленца. Актъ присужденія почетныхъ ученыхъ степеней. Студенческій праздникъ въ саду. Воспоминанія о былой жизни университета. Коммерсъ. § 8. Общие выводы: автономія и задачи университетскаго преподаванія. Университеты какъ связующій цементъ для братства народовъ.

§ 1. Начало организациі университетовъ, какъ высшихъ разсадниковъ знанія, обыкновенно относятъ къ XII вѣку ¹⁾. Рядомъ съ монастырскими, соборными, каштуньными и городскими школами въ Западной Европѣ около того времени начинаютъ возникать особыя учрежденія, которыя, въ отличіе отъ старыхъ школъ, связанныхъ исключительно съ интересами мѣстнаго прихода, монастыря или города („studia particularia“) открываютъ доступъ въ нихъ людямъ всѣхъ званій и возрастовъ („studia generalia“). Профессора и ученики ихъ образуютъ корпораціи съ особой юрисдикціей, съ особыми органами самоуправленія и привилегіями, полученными отъ мѣстныхъ и универсальныхъ властей (папы, императоры). Всякое товарищество, купеческая ганза или гильдія, или торговопромышленный цехъ въ средніе вѣка назывался universitas (напр. городская коммуна „universitas civium“) Въ виду этого члены вольной школы, какъ представители педагогическаго и ученаго ремесла, стали называться „universitas studii“, „universitas studentium“. Вотъ откуда произошелъ употребляемый нынѣ терминъ „университетъ“ для обозначенія типа высшихъ учебныхъ заведеній.

Первоначально до изобрѣтенія книгопечатанія университеты заключали въ лицѣ своихъ представителей всю сумму

¹⁾ Сравни. В. Куриловъ. О народныхъ университетахъ. Сборникъ памяти А. Л. Караваева, изданіе Екатеринбургскаго Научнаго О-ва 1908 года, стр. 59.

человѣческаго знанія. „Книгъ не было” говоритъ Милуковъ, (Р. Богатство 1896 г.) „и не было возможности ихъ приобрести; даже очень богатые люди могли кушать не болѣе дюжины книгъ; людямъ средняго достатка и бѣднякамъ не оставалось другого средства какъ приобретать книги самимъ. При такихъ условіяхъ возникали въ Европѣ древнѣйшіе университеты; естественно, что и вся форма университетскаго преподаванія приспособлена была къ удовлетворенію потребности въ книгѣ. Въ университетѣ можно было услышать самыя цѣнныя книги; люди съ учеными степенями диктовали ихъ медленно, такъ что каждый студентъ могъ записать для себя точную копію такой книги“.

„Естественно”, продолжаетъ далѣе авторъ, „что аудиторіи старинныхъ университетовъ, игравшихъ заразъ роль типографій и книжныхъ магазиновъ, были огромны. Юридическія лекціи въ Болоньѣ привлекали до 20000 студентовъ, въ Парижѣ 500 лѣтъ тому назадъ стекалось студентовъ до 50 тысячъ, т. е. на семь тысячъ больше, чѣмъ было въ 1881 году во всѣхъ 26 факультетахъ всей Франціи“.

Берлинскій университетъ, считающій лишь сотню лѣтъ со дня основанія, принадлежитъ къ молодымъ разсадникамъ высшаго образованія, и потому онъ не испыталъ той эволюціи, которая опредѣлила вѣковое развитіе его старшихъ собратьевъ.

По характеру своей организаціи Берлинскій университетъ не представлялъ свободной корпораціи — это было учрежденіе правительственное. Идея объ основаніи въ Берлинѣ университета зародилась въ моментъ политическаго упадка Прусскаго королевства; ближайшимъ поводомъ было прекращеніе дѣятельности университета въ Галлѣ, существовавшаго съ 1694 года. Послѣ Тильзитскаго мира Галле перешелъ къ вновь образованному Вестфальскому королевствѣ, университетскія занятія прекратились, и явилась мысль использовать научныя силы, создавши университетъ въ Берлинѣ. Когда въ августѣ 1807 года въ этомъ смыслѣ сдѣлано было представленіе Прусскому королю Фридриху Вильгельму III, то, говорятъ, король воскликнулъ: „это—прекрасно, превосходно. Государство должно возмѣстить духовными силами то, что оно потеряло морально”.

Само собой понятно, что до тѣхъ поръ, пока Берлинъ былъ занятъ французами, не могло быть и рѣчи объ открытіи университета; наконецъ, 3-го декабря 1808 года французы

оставили Берлинъ, а съ 20 февраля 1809 года на постъ министра народнаго просвѣщенія былъ призванъ Вильгельмъ фонъ-Гумбольдтъ, „государственный мужъ съ Перикловымъ величіемъ духа“. Тогда дѣло организаціи университета въ Берлинѣ пошло быстрыми шагами: подыскивается подходящее помѣщеніе (дворецъ скончавшагося принца Генриха, брата Фридриха Великаго), приглашаются профессора, устанавливается связь новаго учрежденія съ академіей наукъ и искусствъ, съ королевской бібліотекой и т. д. Наконецъ 16-го августа 1809 г. послѣдовалъ королевскій указъ, утверждавшій всѣ предположенія ф.-Гумбольдта, а равно и первоначальный штатъ профессоровъ.

Лекціи въ новомъ университетѣ начались 15 октября 1810 г.; въ это время Вильгельмъ фонъ-Гумбольдтъ уже оставилъ постъ министра народнаго просвѣщенія, но все, что касалось организаціи университета, имъ было подготовлено, и обезпечено было дальнѣйшее развитіе университета

Въ годъ открытія Берлинскій университетъ считалъ въ своемъ составѣ 58 преподавателей ¹⁾: 24 ординарныхъ, 9 экстраординарныхъ профессоровъ, 6 членовъ академіи наукъ, 14 приватъ-доцентовъ и 5 лекторовъ. Ко дню столѣтняго юбилея число преподавателей достигло 508 (изъ нихъ 108 ординарныхъ, 104 экстраординарныхъ профессоровъ и 226 приватъ-доцентовъ). Учебновспомогательныя учрежденія университета при его открытіи по числу едва достигали полдюжины, въ настоящее время число научныхъ учреждений: кабинетовъ, лабораторій и т. п. достигаетъ до 82, и если содержаніе университета въ первые его годы исчислялось суммой до 300 тысячъ марокъ, то теперь ежегодный бюджетъ достигаетъ до 4½ милліоновъ.

Особенно интереснымъ представляются цифры, показывающія число студентовъ за сто лѣтъ существованія университета. На первый семестръ 1810 года ²⁾ записалось всего 256 лицъ; это былъ полный составъ дѣйствительныхъ иммагрикулированныхъ студентовъ, вольныхъ слушателей еще не было; въ 1830 году число студентовъ достигло до 1937, при чемъ кромѣ того уже имѣлось 550 вольныхъ слушателей. Въ

¹⁾ Среди нихъ: Шлейермахеръ, Шмальць, Савиньи, Гуфеляндъ, Грефе, Фихте, Теръ.

²⁾ Prof. W. Paszkowski, Berlin in Wissenschaft u Kunst, 1910, S. 10.

1841 году общее число студентов (1677) и вольных слушателей (384) было меньше; затѣмъ количество студентовъ вплоть до 70 годовъ колеблется въ предѣлахъ отъ 1½ до 2 тысячъ. Быстрый ростъ числа студентовъ начинается послѣ франко-прусской войны и послѣ того, какъ Берлинъ становится столицей объединенной Германіи: въ 1880 году университетъ считаетъ 4107 студентовъ и 407 вольныхъ слушателей; въ 1888 году число студентовъ достигло до 8284 (въ томъ числѣ 405 женщинъ) и число вольныхъ слушателей 1442 (изъ нихъ 327 женщинъ); въ зимній семестръ 1909 года число студентовъ достигло до 9242 (632 женщины) и число вольнослушателей 1098 (355 женщинъ). Ко дню юбилея профессоръ Максъ Ленцъ въ своей рѣчи таксируетъ число имматрикулированныхъ студентовъ до 8000, а общее число всѣхъ, допущенныхъ къ слушанію лекцій, включая имматрикулированныхъ студентовъ, до 14,000 ¹⁾.

Эти немногія цифры показываютъ, что развитіе Берлинскаго университета протекало съ развитіемъ политическаго значенія, и вмѣстѣ съ тѣмъ съ ростомъ могущества Прусскаго королевства. Мы видимъ, какъ быстро поднялось число слушателей съ того момента какъ Берлинъ сталъ столицей Германской имперіи. Нельзя забывать также о той притягательной силѣ, которая создалась и окружила Берлинскій университетъ особымъ ореоломъ. П этой притягательной силой служили имена представителей научныхъ дисциплинъ, которые занимали кафедръ въ Берлинскомъ университетѣ. Прусское правительство не щадило расходовъ для того, чтобы привлекать въ Берлинскій университетъ лучшія научныя силы не только Германіи, но и Голландіи и наилучшимъ образомъ обставляя учебновспомогательныя учрежденія. Не говоря уже о блестящихъ именахъ ученыхъ, занимающихъ кафедръ въ настоящее время, достаточно будетъ привести изъ прошлой дѣятельности Берлинскаго университета, чтобы убѣдиться въ притягательной его силѣ, такія имена представителей гуманитарныхъ знаній какъ Фихте, Гегеля, Тречке, Моммзена, Ранке, Савиньи и Нибура, а изъ представителей физико-математическихъ и естественно-историческихъ знаній—Якоби,

¹⁾ Max Lenz. Rede zur Jahrhundertfeier d. Universität Berlin 1910, S. 15.

Кронекера, Вейерштрасса, Гельмгольца, Вирхова, Дю буа-Реймона, Кирхгофа и мног. др.

§ 2. Содержаніе университетскихъ дисциплинъ и подраздѣленіе ихъ по факультетамъ уже строго установилось ко времени открытія Берлинскаго университета и въ общихъ чертахъ удержалось до настоящаго времени.

Для нагляднаго сопоставленія научныхъ дисциплинъ представляется весьма удобной схема, основанная на понятіи о внутреннемъ и внѣшнемъ мірѣ ¹⁾. Согласно такому сопоставленію обособляются научныя дисциплины, познающія съ одной стороны внѣшній матеріальный міръ, (три царства природы), а съ другой—міръ внутренній, міръ человѣческаго сознанія. Науки естественныя обнимаютъ изученіе представителей трехъ царствъ природы; науки же, изучающія человѣка, какъ часть природы, составляютъ главнымъ образомъ серію наукъ медицинскихъ; далѣе,—науки, изучающія человѣка, какъ общественную единицу, будутъ представлены серіей наукъ гуманитарныхъ и юридическихъ, наконецъ, человѣкъ, какъ мыслящій аппаратъ, служитъ объектомъ изученія наукъ филологическихъ и психологическихъ. Исходя изъ такого построенія, легко убѣдиться, что вся совокупность университетскихъ научныхъ дисциплинъ будетъ объединяться съ одной стороны математическимъ методомъ, а съ другой находить для себя какъ бы завершеніе въ наукахъ философскихъ (философія въ собственномъ смыслѣ слова).

По вышеприведенной схемѣ легко представляется подраздѣленіе университетскихъ дисциплинъ по факультетамъ. Въ университетѣ Берлинскомъ, какъ и вообще въ нѣмецкихъ университетахъ, всѣхъ факультетовъ четыре: богословскій факультетъ (рубрика отдѣловъ III и IV нашей діаграммы), юридическій факультетъ (рубрика отд. III и IV), медицинскій факультетъ (отд. II и III) и наконецъ факультетъ философскій, обнимающій всѣ остальные рубрики и отдѣлы. Соотвѣтственно нашей схемѣ логичность обычнаго подраздѣленія проявляется съ необыкновенной ясностью: науки богословскія занимаютъ совершенно обособленное положеніе, науки юридическія и медицинскія обладаютъ характеромъ прикладнаго знанія, въ то время, какъ всѣ остальные дисциплины, базируются

¹⁾ В. Куриловъ. Общій курсъ химіи на современныхъ основахъ, Варшава, 1910.

Математическій методъ, математика, науки механико-физико-химическія, какъ развивающія и укрѣпляющія основной методъ мышленія

I				II	III	IV
Науки, изучающія мертвую и живую природу, примѣры:				Науки, изучающія человѣка какъ часть природы, примѣры:	Науки, изучающія человѣка какъ об- щественную един. примѣры:	Науки, изучающія человѣка какъ мы- слящій аппаратъ. примѣры:
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>			
Минералогія.	Ботаника	Зоологія	Астрономія.	а) Анатомія	а) Исторія	а) Языковѣдѣніе
Геологія.	Физиологія растений	Физиологія живот- ныхъ		б) Физиологія че- ловѣка	б) Соціологія	б) Логика
					Науки юридическія	в) Психологія
					Науки медицинскія	Науки богословскія

↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓
Философія въ собственномъ смыслѣ слова.

на единомъ математическомъ методѣ, получаютъ свое завершеніе философіей и служатъ содержаніемъ философскаго факультета. Въ нашихъ русскихъ университетахъ философскій факультетъ подраздѣленъ на два: физико-математическій и филологическій, причемъ каждый въ свою очередь раздѣляется на нѣсколько отдѣленій.

§ 3. Эволюція факультетскаго преподаванія въ Берлинскомъ университетѣ даетъ весьма любопытную картину развитія отдѣльныхъ дисциплинъ. Въ рѣчи Макса Ленца ¹⁾ мы находимъ картину эволюціи факультетовъ за 100 лѣтъ существованія Берлинскаго университета. По сравненію съ первымъ годомъ на богословскомъ факультетѣ ко дню юбилея число доцентовъ увеличилось впятеро, число студентовъ въ 12 разъ и тѣмъ не менѣе сравнительное развитіе богословскаго факультета далеко отстало отъ развитія другихъ факультетовъ. Точно также отстало сравнительное развитіе юридическаго факультета, хотя здѣсь число доцентовъ увеличилось въ восемь разъ и по абсолютному числу слушателей этотъ факультетъ занимаетъ второе мѣсто послѣ философскаго факультета. На медицинскомъ факультетѣ число преподавателей лишь немного менѣе, тѣмъ на факультетѣ философскомъ; между тѣмъ число слушателей едва достигаетъ $\frac{1}{3}$ числа студентовъ философскаго факультета. Что касается до философскаго факультета, то онъ первый годъ существованія университета былъ наименьшимъ по числу слушателей, а въ настоящее время каждый второй студентъ университета принадлежитъ къ философскому факультету.

Весьма интересно, что еще въ 1807 году первый выбранный ректоръ университета философъ Фихте какъ бы предсказалъ такую судьбу отдѣльнымъ факультетамъ. Онъ полагалъ, что юридическій и богословскій факультетъ, какъ таковыя, не должны имѣть мѣста въ университетѣ. „Науки богословскія и юридическія, говоритъ онъ „лишь по стольку принадлежать къ области университетскаго преподаванія, по скольку онѣ могутъ быть отнесены къ исторіи или филологіи“. Точно также Фихте отрицаетъ какъ предметъ университетскаго образованія всѣ тѣ дисциплины, которыя носятъ

¹⁾ Max Lentz, Rede, l. c. S. 20 и слѣд.

практическій характеръ. Поэтому медицинскія науки должны преподаваться специальнымъ учрежденіемъ,— имъ имѣть мѣста въ учебномъ планѣ университетскаго образованія, только философскій факультетъ имѣеть право принадлежать къ университету. Этотъ факультетъ въ сущности представляетъ весь университетъ.

Разсматривая взгляды Фихте, Ленцъ въ своей рѣчи находитъ, что во многихъ отношеніяхъ мнѣніе Фихте соответствуетъ дѣйствительному положенію вещей ¹⁾.

1) Есть одна сторона дѣла, на которую нельзя не обращать вниманія. До тѣхъ поръ пока мы стоимъ на абстрактно-идейной точкѣ зрѣнія, возможно говорить о нецѣлесообразности включенія въ университетскую науку также дисциплины, имѣющихъ прикладной характеръ или практическое значеніе. Нельзя не согласиться и съ тѣмъ, что всѣ научныя дисциплины, образующія замкнутые въ себѣ, цѣльные шклы, обнимаются философскимъ факультетомъ. Итакъ, съ точки зрѣнія научной догмы университетъ долженъ состоять только изъ факультета философскаго, остальные факультеты должны выдѣлиться въ специальныя учебныя заведенія.

Достаточно поставить вопросъ въ нѣсколько иную плоскость, и картина рѣшенія его существенно мѣняется. Университетъ, по своей задачѣ учить и воспитывать будущіхъ гражданъ государства, есть несомнѣнно учрежденіе общественнаго характера и значенія. Далѣе, какъ учрежденіе строго автономное, университетъ имѣеть контроль со стороны общественнаго мнѣнія.

Существуютъ страны, гдѣ подъ влияніемъ „рабскихъ путей побочныхъ житейскихъ приспособленій“ общественнаго мнѣнія почти не существуетъ, оно склоняется либо подъ „измѣнчивыми вѣяніями сверху“, либо предъ „мало продуманными теченіями снизу“. Въ такихъ странахъ сами высшіе разсадники знаній должны позаботиться о своемъ контролѣ, о созданіи общественнаго мнѣнія. Они принуждены не только насаждать и воспитывать свободное исканіе истины, но создать и органъ самоконтроля. Такимъ органомъ должна явиться многочисленная научная коллегія изъ представителей научныхъ дисциплинъ. И чѣмъ многочисленнѣе такая направляющая коллегія, тѣмъ объективнѣе и совершеннѣе будетъ ея работа. Вотъ почему для такихъ странъ, какъ Россія, по моему мнѣнію, необходимо объединить въ университетахъ не только дисциплины философскаго факультета, но всѣ области прикладныхъ знаній. При такой организаціи всѣ факультеты, всѣ специальныя отдѣленія управляются вполне самостоятельно, но идейное направленіе и рядъ вопросовъ, опредѣляющихъ достоинство высшей школы, должно устанавливаться всей коллегіей. Примѣръ подобнаго симбіоза чистой науки съ науками прикладными являетъ хотя бы Бреславскій университетъ, въ которомъ на-ряду съ факультетами имѣется агрономическое отдѣленіе.

Что философскій факультетъ становится какъ бы центромъ всего университетскаго преподаванія, можемъ усмотрѣть не только изъ числа студентовъ и профессоровъ. Мы видимъ, что 19-й вѣкъ принесъ съ собою развитіе не только наукъ о внутреннемъ мірѣ, о человѣческомъ духѣ, но и дисциплинъ, изучающихъ природу и человѣка, какъ часть природы. Наряду съ развитіемъ наукъ историческихъ (включая сюда области богословія и юридическихъ наукъ), особенно быстро развиваются дисциплины физико-математическія и естественныя: физика, химія, ботаника, зоологія, геологія, анатомія, физиологія, хирургія. Особенное значеніе среди предметовъ философскаго факультета получила химія, какъ благодаря наибольшему количеству слушателей, посвящающихъ себя изученію этого предмета, такъ равно по числу и по прекрасному оборудованію учебновспомогательныхъ учреждений.

§ 4. Величественная картина развитія Берлинскаго университета становится понятной, если мы обратимъ вниманіе на то, что академическая жизнь Берлинскаго университета, если нѣсколько и нарушалась, иногда одновременно со вспысками политическихъ движеній, то все же въ теченіи цѣлаго столѣтія ни разу не было значительныхъ перерывовъ. Даже во время мартовской революціи 1848 года университетская жизнь была прервана лишь на одну недѣлю. Профессора и студенты составляли одну семью, тѣсно скованную принципами академической свободы. Эти принципы установлены статутами и закрѣплены традиціей. Самовосполненіе педагогическаго персонала гарантировало надлежащую научную подготовку профессоровъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ создавало въ студентахъ уваженіе къ наукѣ и ея авторитетамъ.

Организація университетовъ со спеціальными отдѣленіями имѣетъ за собой не только выгоду въ смыслѣ общественномъ, но представляетъ значительныя преимущества съ матеріальной точки зрѣнія.—Каждому, знакомому съ университетскою жизнью, понятно, что стоимость содержанія напр. факультета медицинскаго значительно ниже стоимости того же факультета, если бы онъ былъ организованъ отдѣльно отъ факультетовъ университета. То, что относится къ медицинскому факультету, въ полной мѣрѣ примѣняется ко всякимъ спеціальнымъ знаніямъ — вѣдь основой всѣхъ спеціальностей является чистая наука и та экономія, которая создается для медицинскаго факультета, будетъ имѣть мѣсто и для другихъ спеціальныхъ отдѣленій.

На почвѣ самоуправленія профессорской коллегіи развивались и укрѣплялись основные принципы высшей школы: свобода преподаванія, свобода ученія, тѣсная научная связь между учащими и учащимися, содѣйствіе и покровительство научному творчеству.

Подъ свободой преподаванія ¹⁾ разумѣется возможно широкое развитіе научной дисциплины, причемъ преподающему предоставляется право субъективнаго освѣщенія предмета. Научная дисциплина должна излагаться, какъ таковая, въ возможной полнотѣ, и дѣло студента—извлечь изъ преподаваемаго то, что нужно для его цѣли; такимъ путемъ достигается развитіе самостоятельности учащагося. Свобода преподаванія предполагаетъ далѣе и свободный выборъ метода преподаванія.

Свобода ученія составляетъ вторую базу академической жизни. Учебные планы, программы лишь рекомендуются правящей профессорской коллегіей, но самому учащемуся предоставляется право избрать изъ рекомендуемаго матеріала то, что онъ пожелаетъ, или что ему нужно непосредственно для тѣхъ или другихъ его цѣлей.

Каждый студентъ избираетъ изъ росписанія лекцій опредѣленные предметы и практическія занятія. Приобрѣтеніе послѣ окончанія курса званія доктора не требуется при поступленіи на государственную службу. Никакихъ правъ не связано съ этой ученой степенью, которая соотвѣтствуетъ нашей степени кандидата. Для того, чтобы быть допущеннымъ къ соисканію докторской степени, требуется лишь непремѣнно представить аттестатъ зрѣлости и доказательство пребыванія въ нѣмецкомъ университетѣ по крайней мѣрѣ 6 семестровъ. Кромѣ защиты диссертации назначается предварительное устное испытаніе по особой программѣ.

Отсутствіе какихъ либо привилегій, соединенныхъ съ окончаніемъ университетскаго курса, имѣетъ громадное значеніе для развитія свободы, ученія. На почвѣ свободного выбора изучаемыхъ предметовъ создается болѣе интересъ къ преподаваемому, а вмѣстѣ съ тѣмъ устанавливается связь между преподавателемъ и учащимся. Избирая опредѣленный циклъ предметовъ, студентъ имѣетъ возможность удовлетво-

¹⁾ Сравни В. Куриловъ. Автономная высшая школа, „Южная Заря“ 1907 г. №№ 243 и 244 (февраль).

рить какъ своимъ наклонностямъ, такъ равно и духу пытливости. Не принудительныя мѣры и не перспективы выгодъ, а лишь духъ исканія истины двигаютъ студента къ занятіямъ. При такихъ условіяхъ профессоръ становится ближайшимъ руководителемъ студента, его старшимъ товарищемъ. Кромѣ авторитета научнаго громадную роль играетъ и нравственный обликъ каждой отдѣльной личности. При существованіи научной связи съ юношествомъ, проникнутымъ идеалами молодости, само собой происходитъ взаимное пониманіе и болѣе тѣсное духовное общеніе между руководимымъ и руководителемъ.

Для того, чтобы на почвѣ научной связи профессоры и студентовъ могла создаться надлежащая атмосфера научнаго творчества, необходимъ цѣлый рядъ условій. Профессора не должны забывать, что задачей высшей школы служить созданіе культа науки, и вмѣстѣ съ тѣмъ не сохраненіе научной особи, но сохраненіе даннаго научнаго вида. Профессора должны чутко реагировать на запросы студенчества: не порицаніе и глумленіе, а сочувствіе и деликатное указаніе заблужденія должно опредѣлять взаимоотношенія между опытнымъ профессоромъ и увлекающимся юношей. Великій девизъ: „сначала люби, а потомъ учи“, примѣняется и здѣсь въ полной силѣ. Пусть студентъ заблуждается, пусть неправильно толкуетъ научныя истины,—это не важно: тотъ не ошибается, кто не работаетъ; важно то, чтобы неофитъ знанія работалъ, чтобы онъ горѣлъ исканіемъ истины. Вотъ такіе-то беззавѣтные искатели истины и составляютъ тотъ контингентъ лицъ, который смѣнитъ отдѣльныя особи, сходящія въ могилу, и который дастъ силы для сохраненія вида.

Что академическая свобода, что свобода научнаго изслѣдованія служила и служить краеугольнымъ камнемъ Берлинскаго университета можно видѣть изъ цѣлаго ряда рѣчей, которыя имѣли мѣсто во время Берлинскаго юбилея. М. Ленцъ ¹⁾, касаясь вопроса объ академической свободѣ, говоритъ слѣдующее: „трудно было бы правительству ее уничтожить или ослабить; въ такихъ случаяхъ не было бы у насъ недостатка въ союзникахъ, мы не боимся теперь подобной борьбы, по-

¹⁾ М. Lenz, 1 с. S. 20.

тому что мы не вѣримъ въ ея возможность, потому что мы знаемъ, что наше правительство хочетъ нашей свободы. Геній нашего государства съ нами. Наши правители знаютъ, какъ знаемъ мы, и какъ знаетъ каждый, что свобода академической жизни несокрушима“.

Эти идеи объ академической свободѣ, какъ основномъ постулатѣ университетской жизни, были съ полной определенностью высказаны Шлейермахеромъ и Савиньи, Фихте и Вильгельмомъ фонъ-Гумбольдтомъ. Вильгельмъ фонъ-Гумбольдтъ при созданиіи Берлинскаго университета придавъ ему названіе: „Universitas Litteraria“ ¹⁾. Поэтъ Brentano иллюстрировалъ въ нижеслѣдующихъ словахъ эту надпись, красующуюся на порталѣ университетскаго зданія:

Der Ganzheit, Allheit, Einheit,
Der Allgemeinheit
Gelehrter Weisheit,
Des Wissens Freiheit
Gehört dies Königliche Haus!
So leg'ich auch die goldnen Warte aus:
Universitati Litterariae”.

(Этотъ королевскій дворецъ принадлежитъ Нераздѣльному, Цѣлому, Единому, Всеобнимающему, ученой Мудрости Свободѣ Знанія. Такъ излагаю я эти золотыя слова: „Universitati Litterariae“ ²⁾).

¹⁾ Надпись надъ входомъ въ университетскія зданія: „Universitati Litterariae Fridericus Guilelmus III rex“.

²⁾ П. В. Каменскій въ адресѣ Екатеринославскаго Научнаго О-ва Харьковскому университету 1905 г. такъ опредѣляетъ основу университета:

„Университетъ своимъ усовершенствованнымъ методами, своей строгой, но не злобной критикой, своимъ объективнымъ, долгими усиліями добытымъ знаніемъ, всегда указывалъ человѣчеству наиболѣе вѣрные средства для наилучшаго оборудованія его жизненной постройки. Но эта огромная утилитарная заслуга университета блѣднѣетъ передъ его высокимъ значеніемъ какъ фактора, направляющаго помыслы человеческой души въ область „надстройки“, въ область эстетически прекраснаго и этически возвышеннаго.

Послѣдняя роль выпала на долю университета благодаря тѣмъ началамъ, тѣмъ тенденціямъ, которыя всегда были ему присущи, составляли его постоянную особенность, составляли его душу. Эта универси-

§ 5. Чествованіе столѣтняго юбилея Берлинскаго университета началось въ 6 часовъ вечера 10 октября торжественнымъ служеніемъ въ придворной церкви. Приглашенные на праздноество гости собрались въ 5½ часовъ вечера и заняли назначенныя для нихъ мѣста. На скамьяхъ передъ алтаремъ расположились профессора Берлинскаго университета, а налѣво и направо отъ алтаря представители высшихъ учебныхъ заведеній и другихъ учреждений, приглашенныхъ на чествованіе Берлинскаго университета. Студенчество было представлено въ маломъ числѣ, что было понятно, такъ какъ студенты были заняты въ то время подготовкой къ факелугу.

Богослуженіе началось съ музыкальнаго введенія на органѣ, исполненнаго директоромъ Иргангомъ. Затѣмъ хоръ подъ управленіемъ проф. Рюделя исполнилъ 100-й псаломъ; послѣ этого придворный пасторъ Дріандеръ прочиталъ изъ посланія къ Коринфянамъ текстъ „Господь есть духъ, гдѣ есть духъ Божій, тамъ свобода; убиваетъ буква—духъ дѣлаетъ живымъ“. Затѣмъ былъ исполненъ хоромъ „Eghabener

тетская душа есть неустанное, свободное отъ всякихъ вождельній исканіе истины, исканіе чистой правды, всеобъемлющихъ научныхъ идей, „высшихъ нравственныхъ идеаловъ“, какъ говорилъ въ своихъ лекціяхъ проф. Харьковскаго у-та А. Н. Стояновъ. Университетское знаніе, алкавшее истины, являлось, если придерживаться мысли Герберта Спенсера, проф. Гексли (Huxley) и проф. Харьковскаго у-та Л. Е. Владимірова, „сестрой-близнецомъ“ истинной религіи духа, обычно подмѣненной религіей формы, недостойной своего названія и достигалось оно въ большей степени усиліями самоотрѣченія отъ животной личности, идейной безличной любовью, чистосердечіемъ, самоотверженіемъ (self-denial), чѣмъ тонкостями логическихъ построеній (logica! acumen).

Такова духовная атмосфера, въ которой кроется секретъ общественнаго, общечеловѣческаго значенія университета, его обаянія на всѣхъ людей, вышедшихъ изъ состоянія первоначальной дикости. Вотъ почему университетъ близокъ и дорогъ не только пріобщившимся къ университетской жизни, но и всему культурному обществу: его умственные и нравственные теченія широкой волной вливаются въ море обыденной общественной жизни; они помогаютъ человѣку въ его работѣ къ „постройкѣ“ жизни, матерьяльно благоустроенной и справедливой и въ тоже время напоминаютъ всѣмъ людямъ, великимъ и малымъ, что въ ихъ душахъ хранится даръ, обычно присыпанный копотью будничной сутолоки, даръ къ дѣятельности въ области „настройки“, способность къ работѣ во имя идеи укрѣпленія умственной ясности и развитія объема эстетическихъ и нравственныхъ представленій“.

Neig über alles Lob" Мендельсона и послѣ того деканъ богословскаго факультета Кафтанъ сказалъ проповѣдь на тему: „существуютъ многіе дары, но одинъ духъ, много членовъ, но одно тѣло“. Проповѣдникъ комментировалъ отношеніе Universitatis litterariae къ христіанству и указалъ на то, что наука побуждаетъ человѣка къ мужеству въ исканіи истины и къ самоотрѣченію.

Проповѣдью закончилось торжество въ придворной церкви и послѣ „Отче нашъ“, публика подъ пѣніе хора оставила церковь, чтобы отправиться въ зданіе университета, гдѣ былъ назначенъ пріемъ и можно было видѣть факелцугъ.

Факелцугъ представлялъ весьма интересную и необычную демонстрацію. Свыше 3000 студентовъ приняло въ ней участіе, болѣе 80 экипажей съ разряженными студентами и со знаменами ферейновъ были разбѣяны среди движущейся толпы; кромѣ того въ факелцугѣ принимало участіе 4 военныхъ капеллы. Повсюду видны пестряя студенческія шапочки, грудь украшена одной, двумя или тремя лентами. Всевозможные знаки студенческаго достоинства были выставлены какъ бы на показъ. Въ толпѣ среди корпорированныхъ студентовъ, одѣтыхъ въ красивые костюмы, можно было видѣть студентовъ некорпорированныхъ въ обыкновенныхъ костюмахъ и временами небольшія группы студентокъ.

Впереди толпы выступала военная капелла, а за ней карета четверкой, въ которой находилось пурпурно-красное университетское знамя. За ней слѣдовало 5 экипажей съ членами избраннаго для юбилейныхъ дней студенческаго бюро, затѣмъ уже открывался безчисленный рядъ факельщиковъ, по четыре въ рядъ, прерываемыхъ время отъ времени экипажами со студентами въ ихъ парадныхъ костюмахъ и знаменами. Цѣлый рядъ улицъ былъ захваченъ этимъ торжественнымъ шествіемъ, мимо каждаго даннаго мѣста проходила непрерывная цѣпь студентовъ почти въ теченіи получаса. Передъ приближеніемъ факелцуга къ университетской площади полиція очистила ее отъ посторонней публики. Факелцугъ еще не дошелъ до университета, какъ внезапно изъ зданій оперы и старой бібліотеки пущены были 4 сильныхъ прожектора; эти прожекторы освѣтили университетъ, причемъ особенно рѣзко выдѣлился памятникъ Гельмгольцу; почти ровно въ 8 часовъ на университетской площади показалась голова процессіи, съ ея безчисленными факелами. Прожекторы тухнутъ, зданіе оперы и императорскій дворецъ выдѣляются те-

перь, освѣщенные тысячами факеловъ. Послѣ того какъ весь факелцугъ собрался на площади, по данному сигналу была исполнена традиціонная пѣснь „Gaudeamus igitur”. Много-тысячный хоръ сопровождался нѣсколькими военными капеллами. Затѣмъ музыка исполняетъ мелодію „Ich bete an die Macht der Liebe“ и знамя Берлинской „Alma mater” вносится въ университетское зданіе въ сопровожденіи 5 представителей Берлинскаго студенчества, разодѣтыхъ въ полную парадную форму; знамя въ университетѣ встрѣчаетъ ректоръ Эрихъ Шмидтъ, который привѣтствуетъ студентовъ. Затѣмъ представители студенчества возвращаются къ своимъ товарищамъ, процессія снова движется; проходя мимо университета, студенты привѣтствуютъ ректора съ почетными гостями, которые стоятъ на балконѣ, освѣщаемые прожекторами, которые вновь приведены въ дѣйствіе, и звучитъ могучее „Hoch” въ честь Берлинскаго университета. Около 9 час. вечера закончился факелцугъ, но университетскіе гости еще долго оставались въ гостепріимныхъ университетскихъ залахъ. Здѣсь былъ приготовленъ легкій ужинъ à la fourchette, и съѣхавшимся представителямъ университетовъ и академій всего міра была предоставлена возможность къ взаимному знакомству.

Въ тотъ же день 10 октября утромъ представители университетовъ, техническихъ высшихъ школъ и академій были приглашены въ залъ сената для обсужденія вопроса о порядкѣ рѣчей и привѣтствій. Строго говоря, это засѣданіе заключалось въ томъ, что ректоръ Эрихъ Шмидтъ сообщилъ, какой порядокъ выработанъ распорядителями бюро на время торжественнаго засѣданія и торжественнаго обѣда. Въ засѣданіи присутствовало около 200 лицъ, которымъ предложено было распредѣлиться на группы. Выдѣлены были группа германскихъ профессоровъ, романская группа, скандинавская группа, славянская и др. Каждая группа должна была избрать, смотря по числу представителей одного или двухъ ораторовъ, имѣющихъ говорить отъ лица группы. Наша славянская группа была весьма немногочисленна. Петербургскій университетъ былъ представленъ ректоромъ и профессоромъ Д. Д. Гриммомъ, Московскій университетъ вовсе не имѣлъ представителя, равно какъ университеты Юрьевскій, Саратовскій и Томскій. Кіевскій университетъ былъ представленъ проф. Кулаковскимъ, отъ Казанскаго университета былъ проф. Хвостовъ, отъ Харьковскаго—проф. Зоммеръ, отъ Военно-

медицинской академіи въ Петербургѣ—проф. Максимовъ, и этими представителями исчерпывалась славянская группа ¹⁾).

Къ намъ примкнули затѣмъ представители Гельсингфоргскаго и Софійскаго (проф. Иширковъ) университетовъ²⁾ и, въ заключеніе, въ нашей же группѣ оказался представитель Константинопольскаго университета Ахметъ Мидхадъ. Представителемъ и ораторомъ нашей группы быть избранъ ректоръ Петербургскаго университета Д. Д. Гриммъ.

Послѣ того какъ въ сенатской залѣ конченъ былъ выборъ представителей группъ, проректоръ университета Каль пригласилъ насъ въ залъ собраній („новая ауля“), устроенный въ зданіи бывшей бібліотеки, гдѣ должны были происходить торжественныя засѣданія. Мы ознакомились здѣсь съ расположеніемъ помѣщенія и съ мѣстами, которыя заранѣе были приготовлены для каждаго изъ насъ. Послѣ этого члены нашей славянской группы рѣшили собраться вмѣстѣ въ тотъ же день за обѣдомъ, чтобы обсудить различные вопросы, которые могли явиться при разсмотрѣніи деталей нашего участія въ чествованіи Берлинскаго университета. Во время этой товарищеской бесѣды возникъ прежде всего вопросъ о томъ, на какомъ языкѣ должно быть сдѣлано привѣтствіе отъ славянской группы во время торжественнаго засѣданія. Послѣ довольно продолжительнаго обмена мнѣній было принято, чтобы привѣтствіе было сдѣлано на русскомъ языкѣ, исходя изъ того соображенія, что мы являемся представителями университетовъ, въ которыхъ идетъ преподаваніе именно на этомъ языкѣ.

§ 6. Первое торжественное засѣданіе, въ новомъ университетскомъ залѣ, происходило 11-го октября. Хотя официально засѣданіе было назначено съ 10 часовъ утра, но всѣ гости были уже на мѣстахъ за четверть часа раньше. Центральная часть кресель была предназначена для придворныхъ чиновъ, министровъ, представителей державъ, императорской свиты, военныхъ чиновъ. Налѣво отъ кафедры расположились представители иностранныхъ университетовъ и академій и направо—представители германскихъ университетовъ.

¹⁾ Представитель Академіи Наукъ А. С. Лаппа-Данилевскій не вошелъ въ нашу группу, такъ какъ представители академій составили особую интернациональную группу.

Ровно въ 9³/₄ въ залу вошли профессора Берлинскаго университета подъ звуки фанфаръ; впереди шли два педеля, одѣтые въ ярко-краснаго цвѣта мантии, за ними шествовалъ ректоръ Эрихъ Шмидтъ, одѣтый во фракъ, съ накинутымъ поверхъ него краснымъ, вышитымъ золотомъ, плащомъ, на головѣ--бархатный баретъ, надѣтый слегка набекрень. Профессора шествуютъ по факультетамъ съ деканомъ впереди, въ мантияхъ и баретахъ различныхъ цвѣтовъ соответственно факультету; больше всего бросается въ глаза рѣзкій красный цвѣтъ медиковъ. Профессора занимаютъ особыя мѣста направо и налево отъ каѳедры. Послѣ того, какъ профессора заняли свои мѣста, ректоръ и деканъ пошли навстрѣчу къ императору. И вотъ снова раздались фанфары, и подъ звуки исполняемой оркестромъ студенческой пѣсни „Feierlich schallender Jubelgesang schwärmender Brüder beim Becherklang“, прослѣдовалъ на свое мѣсто Императоръ Вильгельмъ II, сопровождаемый Императрицей, герцогомъ Иоганномъ Альбрехтомъ съ супругой, Кронпринцемъ и принцемъ Рупрехтомъ Баварскимъ. Впереди него шли ректоръ и 4 декана. Деканы заняли свои мѣста среди профессоровъ, а ректоръ взошелъ на каѳедру. Первое слово ректора состояло въ привѣтствіи Императору, императорскому дому и прибывшимъ гостямъ. Затѣмъ онъ, вспомнивши заслуги передъ Берлинскимъ университетомъ Александра и Вильгельма фонъ-Гумбольдтовъ, далъ краткій обзоръ развитія университета въ теченіи XIX столѣтія и особливо подчеркнул успѣхи, достигнутые естественными науками. Указалъ на то, что безчисленныя семинаріи, организуемая въ университетѣ, ставятъ учителя въ особыя тѣсныя духовныя отношенія съ учащимися. Профессоръ имѣетъ возможность ближе ознакомиться съ подготовкой учащагося и можетъ сообщить ему не только объективную науку, но и воздѣйствовать въ воспитательномъ смыслѣ.

Послѣ привѣтственной рѣчи ректора, каѳедру занялъ императоръ Вильгельмъ II, который сказалъ, примѣрно, слѣдующую рѣчь: „моему любимому университету Фридриха Вильгельма выражаю я поклонъ и пожеланія счастья. Съ самаго дня его основанія судьба его тѣсно связана съ судьбою нашего отечества. Основаніе Берлинскаго университета было однимъ изъ шаговъ, которые предшествовали возрожденію монархіи послѣ тяжелаго кризиса. Берлинскій университетъ

не былъ вначалѣ тѣмъ, чѣмъ онъ долженъ былъ сдѣлаться по замыслу его основателей; но въ немъ дѣйствовали Фихте, Шлейермахеръ, Савиньи, и благодаря тому онъ становится, спустя уже немного лѣтъ, центромъ духовной жизни того времени. Сегодня признано его высокое международное значеніе, но цѣль „Universitas litterarum“, къ которой стремился планъ Вильгельма фонъ-Гумбольдта еще не вполне осуществленъ для Берлина. Эта задача имѣетъ быть выполнена созданіемъ самостоятельныхъ институтовъ для изслѣдованій, что намѣчалъ ф. Гумбольдтъ. Развитие научнаго изслѣдованія не могло идти въ шагъ съ университетскимъ преподаваніемъ и академіями,—имѣется широкій пробѣлъ въ области естественныхъ наукъ. Мы должны создать учрежденія, гдѣ бы ученый могъ жить изслѣдованіемъ, свободный отъ преподаванія. Мнѣ доставлена уже теперь собранная по моей инициативѣ путемъ частныхъ пожертвованій приличная сумма между 9 и 10 милліонами марокъ въ мое распоряженіе, за что я жертвователямъ выражаю благодарность во имя научнаго изслѣдованія. Я принимаю эту сумму для того, чтобы направить на путь совмѣстную работу единомышленниковъ къ великой цѣли: „tua] res agitur“, говорится здѣсь для каждаго изъ насъ. Я поставилъ для себя цѣлью вызвать въ жизнь подъ моимъ протекторатомъ и именемъ общество для созданія и содержанія институтовъ для изслѣдованія (испытательныхъ институтовъ—Vorschungsinstitute). Этому обществу имѣю я теперь передать находящіяся въ моемъ распоряженіи суммы. Въ попеченіи правительства также не будетъ недостатка. Такимъ образомъ сегодняшній юбилейный день долженъ быть началомъ новаго пути и въ тоже время—возвращеніемъ къ старому идеалу „Universitatis litterarum“ и далѣе—„Пусть Берлинскій университетъ сознаетъ въ дальнѣйшемъ, что онъ есть Пруссскій университетъ. Наука есть достояніе всего человѣчества, но это не будетъ препятствовать тому, чтобы въ Alma mater Berolinensis и у каждаго изъ ея профессоровъ нашли себѣ мѣсто нѣмецкіе нравы и любовь къ императору и государству. Пусть университетъ и въ дальнѣйшемъ пользуется превосходной привилегіей культивировать истинное знаніе, которое, по прекрасному выраженію Гумбольдта, „внутри зарождается и внутри укореняется“, которое образуетъ характеры и создаетъ характеры. Наука дѣлаетъ это съ благородной свободой, которая сама для себя создаетъ законы,

совершаетъ это съ высшими чувствами, что она есть правитель того богатства, которое дано всему человечеству: „communis hominum thesaurus situs est in magnis veritatibus“. Всякая истина исходитъ отъ Бога и духъ ея дѣйствуетъ на каждое дѣло, которое исходитъ изъ истины и къ ней стремится. Пусть этотъ духъ истины наполняетъ васъ, товарищи, пусть онъ проникаетъ въ мою дорогую высшую школу во всѣхъ ея дѣйствіяхъ. И старость ея будетъ тогда такова же какъ юность, и будетъ она городомъ на горѣ, въ который стремятся народы, и украшеніемъ, и защитой отечества”.

На рѣчь императора отвѣчалъ Эрихъ Шмидтъ, который все время рѣчи императора не оставлялъ кафедръ. Онъ отмѣтилъ, что для студентовъ является высокою честью, что Его Величество привѣтствуетъ ихъ, какъ товарищей („*Kommitone*“). Онъ закончилъ свою рѣчь слѣдующими словами: „Въ Гецѣ фонъ Берлихингенѣ звучатъ два призыва: да здравствуетъ свобода, да здравствуетъ Императоръ, мы соединимся въ одномъ призывѣ: Его Величеству Императору и королю „*Noch*“.

Послѣ этого подъ звуки музыки былъ исполненъ гимнъ „*Heil dir im Siegerkranz*“.

Вслѣдъ за рѣчью Императора и отвѣтнымъ словомъ ректора, говорилъ привѣтствіе министръ народнаго просвѣщенія ф. Троттъ цу Сольцъ (*v. Trott zu Solz*), который уже не выходилъ на кафедру: кафедру занималъ все время ректоръ университета. Рѣчь министра сводилась къ обычнымъ въ этомъ родѣ пожеланіямъ, причемъ перестройка библіотеки съ новой залой и новыми аудиторіями являлась какъ бы юбилейнымъ даромъ университету со стороны министерства.

Не произвела особаго впечатлѣнія и слѣдующая затѣмъ рѣчь обербюргермейстера, принесшаго университету въ качество дара 200 тысячъ марокъ на заграничныя командировки.

Нужно сказать вообще, что нѣмцы, какъ, ораторы производятъ далеко неблагоприятное впечатлѣніе; виной тому является устарѣлая форма изложенія. Нѣмецкій ораторъ напоминаетъ намъ отчасти провинціальныхъ трагиковъ, кое-гдѣ сохранившихся въ російскихъ захолустьяхъ, кстати и некстати вливающихъ въ свои рѣчи необыкновенное количество ложноклассическаго пафоса.

Вслѣдъ за отвѣтомъ ректора на рѣчь представителя городского самоуправления послѣдовали рѣчи иностранныхъ

представителей высшихъ школъ и академій. Отъ прусскихъ университетовъ говорилъ привѣтствіе ректоръ старѣйшаго Грейсвальдскаго университета проф. Бляйбтрой (Bleibtreu); отъ остальныхъ нѣмецкихъ университетовъ говорилъ проректоръ Гейдельбергскаго университета проф. Шубертъ (Schubert). Затѣмъ слѣдовали привѣтствія въ слѣдующемъ порядкѣ.

Университеты Австро-Венгріи—ректоръ Вѣнскаго университета Бермацикъ (Bergmatzik).

Отъ Швейцарскихъ университетовъ—ректоръ Арнольдъ Мейеръ (Arnold Meyer).

Отъ группы романскихъ университетовъ говорили проф. Пуанкарэ (Poincaré), изъ Парижа и профессоръ Бруги (Brugi) изъ Падуи.

Отъ Великобританіи и колоній говорилъ лордъ Страткона (Strathcona).

Отъ голландскихъ университетовъ проректоръ Лейденскаго университета Блокъ (Blok).

Отъ Скандинавской группы профессоръ Гьерне (Hjärne) изъ Упсалы.

Отъ Славянской группы ректоръ Потербургскаго университета Гриммъ.

Отъ Соединенныхъ Штатовъ президентъ Гадлей (Hadley) изъ Ньюгавена.

Отъ греческихъ университетовъ проф. Ламброзъ (Lambros) изъ Афинъ.

Отъ Японской группы профессоръ Коганеи (Koganei) изъ Токио.

Затѣмъ слѣдовали привѣтствія отъ отъ высшихъ техническихъ школъ Германіи (профессоръ Мюллеръ (Müller) изъ Бреславля); отъ королевской академіи наукъ въ Берлинѣ проф. Вальдейеръ (Waldeyer) и отъ всѣхъ другихъ академій Блазерна (Blaserna) изъ Рима, президентъ академіи наукъ. Последнее привѣтствіе принадлежало ректору Беллерману (Bellerman) отъ имени среднихъ школъ и учительскаго персонала города Берлина.

Привѣтствія протекали въ слѣдующемъ порядкѣ: пока говорилъ представитель одной какой либо группы, члены слѣдующей группы съ представителемъ во главѣ оставляли свои мѣста и приближались къ кафедрѣ, имѣя въ рукахъ сво-

ихъ адреса университету. Ректоръ университета въ это время стоялъ возлѣ каѳедры и, выслушавшій рѣчь представителя группы, привѣтствовалъ его рукопожатіемъ, причемъ громко называлъ фамилію лица и тотъ университетъ, который былъ имъ представленъ. За представителемъ группы слѣдовали члены группы, представители отдѣльныхъ университетовъ. Каждому изъ нихъ ректоръ пожималъ руку и громко произносилъ названіе университета. Имена нѣкоторыхъ университетовъ, какъ, напр., Оксфорда и Кембрича были встрѣчены рукоплесканіемъ. Послѣ церемоніи пожатія руки, представители передавали привѣтственные адреса свои проректору; послѣдній размѣщалъ ихъ на этажерку возлѣ каѳедры.

Несмотря на довольно длительную процедуру всей церемоніи, тѣмъ не менѣе, благодаря удивительному порядку, въ общемъ все засѣданіе заняло около 4 часовъ. Послѣ привѣтствій отъ университетовъ, ректоръ, снова поднявшись на каѳедру, сказалъ общую благодарственную рѣчь. Основной ея идеей служило признаніе единой науки, объединяющей все человѣчество во имя служенія истинѣ. Въ этой рѣчи для каждой группы университетовъ можно найти нѣсколько словъ, рисующихъ отношеніе ректора къ научному творчеству той или другой народности. Несомнѣнно большее вниманіе было удѣлено нѣмецкимъ университетамъ, затѣмъ шли университеты французскіе и англійскіе. Относительно русскихъ университетовъ было сказано нѣсколько словъ въ томъ смыслѣ, что нѣмецкое прилежаніе и германская настойчивость не могутъ считаться наслѣдствомъ единственно нѣмцевъ, такъ какъ такими добродѣтелями можетъ похвалиться также и славянская группа, представленная Россіей.

Послѣ рѣчи ректора проректоръ сообщилъ цѣлый рядъ полученныхъ пожертвованій и подарковъ университету отъ различныхъ учреждений и лицъ и затѣмъ засѣданіе было закрыто.

Въ 3 часа дня начался торжественный обѣдъ въ выставочномъ паркѣ, который расположенъ въ центрѣ Берлина, около городской станціи Lehrterbahnhof. На этомъ обѣдѣ присутствовало 607 лицъ, причемъ установленъ былъ такой порядокъ, что каждый приглашенный получалъ при входѣ печатный алфавитный указатель, гдѣ онъ могъ найти номеръ стола и номеръ отведеннаго ему мѣста. При этой брошюрѣ приложенъ былъ планъ расположенія столовъ. Центральное мѣсто за обѣдомъ занималъ ректоръ Эрихъ Шмидтъ, напра-

во отъ него сидѣлъ принцъ Рупрехтъ Баварскій, а налѣво принцъ Августъ-Вильгельмъ; направо отъ принца Рупрехта занималъ мѣсто государственный канцлеръ, а налѣво отъ принца Августа-Вильгельма—министръ народнаго просвѣщенія. Первая рѣчь была сказана государственнымъ канцлеромъ, въ ней отмѣчалась тѣсная связь университетской жизни съ народной жизнью. „Берлинскій университетъ заслужилъ свое почетное мѣсто во всемъ свѣтѣ, онъ былъ врагомъ всякой фразы, руководящими цѣлями были не имя и названіе, но трудъ и самостоятельныя изслѣдованія“. Государственный канцлеръ провозгласилъ тость за Императора. Послѣ него говорилъ проректоръ Каль, одаренный необыкновенно зычнымъ голосомъ; онъ привѣтствовалъ присутствующихъ на обѣдѣ принцевъ, а равно почетныхъ гостей, неимѣющихъ непосредственнаго отношенія къ университету, причемъ не были забыты и представители прессы. Послѣ краткихъ рѣчей принца Августа-Вильгельма (тость за процвѣтаніе Берлинскаго университета) и министра народнаго просвѣщенія, весьма длинную рѣчь произнесъ проф. Виллямовичъ-Меллендорфъ, рѣчь, которая въ сущности привлекла наибольшее вниманіе. На ряду съ серьезными идеями, она полна была шуточныхъ замѣчаній и юмористическихъ сравненій. Онъ говорилъ, обращаясь къ „товарищамъ по научному творчеству всего міра“. „Вѣра въ идею науки возноситъ на пьедесталъ ученыхъ всѣхъ націй“; „обращаясь къ присутствующимъ представителямъ мы привѣтствуемъ ихъ не только какъ товарищей, но и какъ друзей, всѣ университеты представляютъ одну семью и то, что пропущено научнымъ изслѣдованіемъ въ одномъ университетѣ, то пополняется въ другомъ“. „Насъ облагораживаетъ истина, мы рыцари науки и истины“. „Пусть будемъ мы миннезингерами на служеніе наукѣ, передъ лицомъ всякихъ тирановъ, также и передъ лицомъ самаго нетерпимаго тирана—общественнаго мнѣнія“.

Послѣ проф. Виллямовича-Меллендорфа обратили на себя вниманіе еще двѣ рѣчи: рѣчь очень молодого по виду студента и рѣчь проф. Адольфа Гарнака. Представитель студентовъ особенно обратилъ вниманіе въ своей рѣчи на ту тезу, которая многократно повторялась въ рѣчахъ профессора Эриха Шмидта во время торжественнаго засѣданія, а равно и въ рѣчахъ другихъ ораторовъ. Эта теза сводится въ концѣ концовъ къ тому положенію, что задача университета заключается не столько въ образованіи научномъ, сколько въ

воспитаніи человѣческаго характера, энергіи, работоспособности „Наше высшее желаніе“, говорилъ представитель студентовъ, „сдѣлаться сильными характерами“.

Проф. Гарнакъ высказалъ сожалѣніе о томъ, что лишь малое число студентовъ могло принять непосредственное участіе въ университетскомъ праздникѣ и обращался своей рѣчью къ представителямъ студентовъ; въ его рѣчи звучалъ снова тотъ же мотивъ развитія твердаго характера „старайтесь такъ вести вашу работу, какъ если бы вы одни и только одни могли ее сдѣлать“. Закончилъ свою рѣчь проф. Гарнакъ тостомъ за студентовъ и студентокъ.

Непосредственно послѣ обѣда присутствующіе прослѣдовали въ Королевскій театръ, гдѣ въ тотъ день дана была комическая опера Моцарта „Свадьба Фигаро“. Ровно въ 8 часовъ прибылъ Дворъ: Императоръ съ принцессой Викторіей-Луизой и съ принцами Августомъ-Вильгельмомъ и Оскаромъ и гости ихъ: герцогъ и герцогиня Юганнъ-Альбрехтъ и принцъ Рупрехтъ Баварскій. Представленіемъ въ королевскомъ театрѣ закончился второй день праздника.

§ 7. Третій день праздника 12 октября начался также въ 10 час. утра торжественнымъ актомъ въ университетской новой залѣ. Внѣшній видъ теперь былъ нѣсколько иной, чѣмъ наканунѣ. Императорская фамилія на этотъ разъ не присутствовала, и если сами хозяева профессора и студенты университета по прежнему были разодѣты въ парадную одежду, то нарядъ гостей былъ нѣсколько проще: разноцвѣтныя тоги и накидки, съ разнообразными головными уборами представителей университетовъ у многихъ смѣнились теперь на обычный фракъ.

Засѣданіе открылось обычнымъ порядкомъ—шествіемъ профессорскаго персонала подъ звуки фанфаръ. Каѳедру занялъ исторіографъ университета проф. Максъ Ленцъ, который произнесъ неоднократно выше цитированную торжественную рѣчь къ столѣтію Берлинскаго университета. Послѣ рѣчи Ленца начались рѣчи декановъ, сообщающихъ о присужденіи степени почетнаго доктора ко дню столѣтняго юбилея. Эти присужденія носили двойкій характеръ; однимъ лицамъ степени присуждались по политическимъ соображеніямъ или во имя заслугъ ихъ по отношенію къ Берлинскому университету, другую категорію лицъ составляли представители знанія, которымъ почетная степень присуждалась

во имя ученыхъ заслугъ. Императоръ Вильгельмъ II былъ удостоенъ степени доктора правъ. Министръ народнаго просвѣщенія удостоенъ степени доктора богословскаго факультета, министръ финансовъ получилъ степень доктора медицины и т. д. Изъ нашихъ русскихъ ученыхъ удостоены степени доктора философіи академикъ Шахматовъ и профессоръ Виноградовъ, читающій въ Оксфордѣ и въ Москвѣ.

Нельзя не отмѣтить двѣ особенности, которыя обращали на себя вниманіе во время этого акта. Съ внѣшней стороны производила впечатлѣніе вѣками установленная латинская формула производства въ ученую степень. Деканы являлись какъ бы королями науки, создающими, называющими и провозглашающими новыхъ адептовъ знанія („ego decanus... stego, creatum renuntio, renuntiatum proclamo“). Нельзя не отмѣтить далѣе то явленіе, что одинъ факультетъ избиралъ въ почетные доктора членовъ другого факультета въ томъ же университетѣ; въ этомъ съ полной опредѣленностью проявлялось вѣковой традиціей установленное взаимное уваженіе профессоровъ другъ къ другу. Этотъ традиціонный обычай напоминаетъ о томъ, что только на почвѣ взаимнаго уваженія членовъ коллегіи можетъ быть создано уваженіе общественнаго мнѣнія ко всей коллегіи въ ея цѣломъ.

Торжественное собраніе рѣчами декановъ и было исчерпано, закончилось около половины второго, а съ трехъ часовъ дня уже начался организованный студентами Gartenfest (праздникъ въ саду) снова въ выставочномъ паркѣ Lehrterbahnhof'a. На этомъ праздникѣ соединились литература и исторія. Подъ руководствомъ профессоровъ-специалистовъ разработаны были какъ костюмы участниковъ, такъ равно и характеръ увеселеній. Здѣсь можно было видѣть разнообразныя студенческіе костюмы 1810 года — года основанія университета. На-ряду съ группами студентовъ, въ саду гуляли пары, одѣтыя по модѣ временъ Людовика XVI. Время отъ времени проходили шествія ученой коллегіи: ректоръ въ сопутствіи 4 декановъ въ тогахъ и мантияхъ 1810 года; подъ причудливыми баретами виднѣлись смѣющіяся лица молодежи. За ними нѣсколько педелей тащили на веревкѣ традиціоннаго монаха-студента съ упитаннымъ „Biergesicht“омъ, шествіе замыкалось студентами съ толстыми фоліантами въ рукахъ, которыми они пользовались время отъ времени, какъ орудіями „защиты и нападенія“. На ряду съ картинами, рисующими

жизнь студенчества, можно было видѣть на этомъ праздникѣ воспроизведеніе сценокъ уличной жизни, а равно и тѣхъ незамысловатыхъ увеселеній (карусели, балаганы и т. п.), которыя были неразлучны съ ярмарками и праздниками въ то время, когда еще не было ни газа, ни электричества. Въ одномъ изъ зданій можно было видѣть живыя картины студенческой жизни отъ 1600—1810 года: тутъ была и докторская „промоція“ (возведеніе въ степени доктора), и студенческая „клязура“, и студенческій судъ. Въ другихъ зданіяхъ былъ представленъ студенческій карцеръ, Ауербаховскій погребъ и т. д.

По окончаніи праздника въ саду, на которомъ присутствовало до 18000 лицъ, предстояло принять участіе въ послѣднемъ актѣ юбилея, въ студенческомъ коммерсѣ.

Коммерсъ имѣлъ мѣсто въ громаднхъ ресторанныхъ залахъ около станціи „Zoologischer Garten“. На коммерсѣ присутствовали, кромѣ министра народнаго просвѣщенія, профессоровъ и студентовъ, также и бывшіе студенты университета, такъ что общее количество присутствующихъ достигало до 8000 человекъ. Подъ управленіемъ студентовъ исполнялись традиціонныя студенческія пѣсни, смѣнявшіяся тостами и саламандрами. „Freibier“, предоставленное Берлинскимъ университетомъ, лилось рѣкой. Коммерсъ закончился къ часу ночи.

На слѣдующій день для представителей группъ состоялся обѣдъ у Императора Вильгельма, на которомъ присутствовало свыше 100 лицъ.

§ 8. Закончились трехдневныя празднества столѣтняго юбилея Берлинскаго университета, прошла передъ глазами пестрая картина академическихъ нарядовъ, отзвучали безчисленныя рѣчи ораторовъ—и снова все вошло въ обычную колею жизни. Но не безслѣдными останутся эти дни въ исторіи культуры всего человѣчества. Праздникъ Берлинскаго университета есть міровой праздникъ постольку, поскольку одинаковыми являются для всего образованнаго человѣчества идеалы университетской жизни.

На примѣрѣ столѣтней жизни Берлинскаго университета мы еще лишній разъ убѣждаемся въ непобѣдимой силѣ міровыхъ общечеловѣческихъ идей. Сто лѣтъ тому назадъ такой общественный дѣятель, какъ Вильгельмъ фонъ Гумбольдтъ, тогдашній министръ народнаго просвѣщенія, въ своей замѣткѣ „о внутренней и внѣшней организаціи высшихъ учебныхъ

заведеній Берлина“ отмѣтили съ особенной настойчивостью, что всякое вмѣшательство центральной власти во внутренній распорядокъ академической жизни является безусловно вреднымъ. Онъ говоритъ „университетскія дѣла идутъ гораздо лучше сами собой безъ вмѣшательства правительства“.

Въ теченіи ста лѣтъ этотъ взглядъ на академическую свободу,—на свободу самоуправленія является руководящимъ въ исторіи Берлинскаго университета, и о нерушимости этого завѣта не забываетъ упомянуть въ своей рѣчи Вильгельмъ II, а историографъ университета Максъ Ленцъ не можетъ не отмѣтить, что въ настоящее время Берлинскому университету нѣтъ основаній бояться за свою автономію.

Сто лѣтъ тому назадъ богословъ Шлейермахеръ и философъ Фихте утверждаютъ идеалы, какъ профессорской, такъ и студенческой коллегіи. „Каждый университетскій профессоръ долженъ быть ученымъ, но и великая ученость бесполезна въ университетѣ безъ педагогическаго дарованія и лекторскаго таланта“. Безполезно всеобъемлющее знаніе тому, кто будетъ давать съ кафедръ вмѣсто живого слова пустую форму. „Профессоръ“, говоритъ ¹⁾ Шлейермахеръ, „который читаетъ свои лекціи по разъ навсегда написанной тетради, напоминаетъ намъ о тѣхъ временахъ, когда еще не было книгопечатанія. Въ настоящее время такимъ людямъ каждый будетъ удивляться и не понимать, почему государство оплачиваетъ какъ привилегію то, что эти люди забыли о книгопечатаніи“. И вотъ прошло сто лѣтъ, и мы видимъ, что живое слово въ Берлинскомъ университетѣ получило особое развитіе и новое выраженіе. Въ официальной рѣчи Эриха Шмидта отмѣчаются тѣ семинаріи, которыя способствуютъ ближайшему общенію профессора и студента. На почвѣ свободы ученія и свободы преподаванія культивируется и развивается духовная связь учащихся съ учащимися, университетъ не только учитъ—университетъ воспитываетъ.

Сто лѣтъ тому назадъ Шлейермахеръ и Фихте, говоря о задачахъ студентовъ, указываютъ, что университетъ не специальная школа и не академія. На первомъ планѣ стоитъ здѣсь не приобрѣтеніе знаній для практической жизни, а съ другой стороны университетъ не даетъ готоваго ученаго. Главной

¹⁾ Fichte, Schleiermacher, Steffens. Ueber das Wesen der Universität, herausg. v. Spranger Leipzig, 1910.

задачей студента служить воспитаніе характера и самодѣятельности. На почвѣ изученія тѣхъ или другихъ научныхъ дисциплинъ воспитывается настойчивость, создается твердый мыслящій аппаратъ, умѣющій владѣть собой. Цѣльное научное міросозерцаніе должно служить руководителемъ жизни, должно направлять человѣка въ неуклонномъ стремленіи его къ исканію истины.

И вотъ черезъ сто лѣтъ университетской жизни проходитъ передъ нами дѣятельность питомцевъ Берлинскаго университета. Не говоря уже объ именахъ профессоровъ, мы находимъ цѣлый рядъ блестящихъ именъ: Гейне и Граббе, Фердинандъ Лассаль и Карлъ Марксъ, Путткамеръ и Альбертъ Франкъ служатъ живымъ свидѣтелямъ, что задача создания сильныхъ характеровъ не осталась пустымъ звукомъ. И современное нѣмецкое юношество видимо хорошо воспринимаетъ эту идею: „наша главная задача сдѣлаться сильнымъ характеромъ”, говорить на торжественномъ обѣдѣ представитель студенчества.

Съ точки зрѣнія міровой культуры юбилей Берлинскаго университета отмѣтилъ новый путь къ совершенствованію человѣческаго знанія: это созданіе особыхъ испытательныхъ институтовъ по отдѣльнымъ областямъ тѣхъ дисциплинъ, которыя получили и получаютъ особое развитіе. На первой очереди здѣсь стоятъ институты по физической и общей химіи, по радиоактивности, иммунохиміи и т. д. И если созданіе этихъ институтовъ еще строже опредѣляетъ учебновоспитательную задачу университетовъ, то вмѣстѣ съ тѣмъ еще болѣе увеличивается ихъ значеніе съ точки зрѣнія проведенія въ жизнь общечеловѣческихъ идеаловъ. Профессора университета, суть рыцари духа, они—„миннезингеры, находящіеся на служеніи науки и истины”, говоритъ Виллямовичъ-Меллендорфъ. Они несутъ въ жизнь завѣты всеобщей любви и всеобщаго мира, они являются связующимъ цементомъ для братства народовъ.

И если велики задачи университетской науки по отношенію къ непосредственнымъ питомцамъ высшей школы такъ, какъ онѣ обрисовались въ рѣчахъ различныхъ ораторовъ, то наиболѣе важнымъ на Берлинскомъ юбилей является установленіе той основной мысли, что всѣ университеты въ совокупности служатъ единому общечеловѣческому идеалу.

Вотъ почему и нашъ Варшавскій университетъ ¹⁾, посылая привѣтствіе университету Берлинскому, заканчиваетъ свой официальный адресъ слѣдующими словами.

„Вспоминая славное прошлое Берлинскаго университета, взирая на его блестящее настоящее, университетъ Варшавскій шлетъ ему самыя горячія пожеланія развитія и процвѣтанія, дабы на многіе вѣка духъ научной пытливости, созданный Берлинскимъ университетомъ, служилъ могучимъ импульсомъ къ исканію научной истины, ведущей человѣчество къ братству народовъ, въ царство добра красоты и правды”.

1) Первоначальный текстъ адреса, на русскомъ языкѣ составленный авторомъ статьи, былъ переведенъ съ нѣкоторыми необходимыми измѣненіями на латинскій языкъ проф. С. И. Вѣховымъ. Этотъ первоначальный текстъ представленъ былъ въ слѣдующихъ выраженіяхъ:

Адресъ Берлинскому университету имени
Фридриха Вильгельма.

Императорскій Варшавскій университетъ привѣтствуетъ университетъ Берлинскій въ день столѣтія его плодотворной дѣятельности.

По основнымъ идеямъ, по методамъ изслѣдованія, по своей задачѣ—исканія истины, наука—едина для всѣхъ народовъ. Подобно тому, какъ въ музыкѣ высота тона одинакова для всѣхъ инструментовъ, опредѣляясь частотой колебаній воздушныхъ, также и науки, разрабатываемыя различными народами, одинаковы въ основномъ своемъ тонѣ—познать природу и человѣка, въ своемъ стремленіи—„улучшить долю богатыхъ и бѣдныхъ, счастливыхъ и несчастныхъ“.

Но какъ звуки отдѣльныхъ инструментовъ различаются тембромъ, соотвѣтственно числу и качеству обертоновъ, точно также каждый народъ вноситъ въ научное творчество особенности національнаго характера.

Берлинскій университетъ въ теченіи сотни лѣтъ высоко держалъ свое научное знамя, служа свѣточемъ германской культуры. Онъ далъ міровой наукѣ не только цѣлый рядъ великихъ именъ, отмѣченныхъ печатью нѣмецкаго генія, но и создалъ рядъ школъ и научныхъ направленій во всѣхъ отрасляхъ знанія и во всѣхъ странахъ свѣта.

Вспоминая славное прошлое Берлинскаго университета, взирая на его блестящее настоящее, университетъ Варшавскій шлетъ ему самыя горячія пожеланія развитія и процвѣтанія, дабы на многіе вѣка духъ научной пытливости, созданный Берлинскимъ университетомъ, служилъ могучимъ импульсомъ къ исканію научной истины, ведущей человѣчество къ братству народовъ, въ царство добра красоты и правды.

Проф. В. В. КУРИЛОВЪ.

ИнтернаціональнЫЙ ★ ★

★ ★ Конгрессъ

ПО

ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ВЪ ЛОНДОНЪ

отъ 27 мая по 2 іюня (н. ст.) 1909 г.



ЕНАТЕРНЮСЛАВЪ.
ТИПОГРАФІЯ ГУБЕРНСКАГО ЗЕМСТВА.

Печатано по распоряженію г. Директора Екатеринославскаго
Высшаго Горнаго Училища.

Интернаціональный конгрессъ по прикладной химіи въ г. Лондонѣ 1909 года.

Отчетъ о командировкѣ проф. В. В. Курилова.

съ двумя приложеніями докладовъ автора на этомъ конгрессѣ, представленный въ Совѣтъ Екатеринославскаго Высшаго Горнаго Училища.

Лондонскій интернаціональный конгрессъ по прикладной химіи принадлежитъ къ тѣмъ съѣздамъ дѣятелей науки и техники, которые созываются регулярно черезъ извѣстный промежутокъ времени и которые, поэтому, получили вполне опредѣленную физиономію. Первый конгрессъ по прикладной химіи былъ созванъ въ Бельгіи въ 1894 г., второй съѣздъ состоялся черезъ два года въ 1896 г. во Франціи, затѣмъ также черезъ два года состоялись два съѣзда—третій въ Австріи въ 1898 г. и четвертый снова во Франціи въ 1900 г.; начиная съ 1900 г. конгрессы по прикладной химіи созываются черезъ каждые 3 года: пятый былъ созванъ въ 1903 г. въ Германіи, шестой—1906 г. въ Италіи и, такимъ образомъ, Лондонскій конгрессъ 1909 года является седьмымъ по счету.

Лондонскій конгрессъ былъ открытъ 27-го мая въ 3 часа дня принцемъ Уэльскимъ, вице-патрономъ конгресса. При открытіи держали рѣчи: предсѣдатель организаціоннаго комитета Рамзай и представители отдѣльныхъ странъ: Вилей изъ Вашингтона, Готье изъ Парижа, Виттъ изъ Берлина, Патерно изъ Рима и Арреніусъ изъ Стокгольма; послѣдній въ качествѣ представителя отъ тѣхъ странъ, которыя участвовали въ конгрессѣ, но не имѣли собственныхъ представителей *).

Работа въ секціяхъ—научные доклады и обсужденія различныхъ вопросовъ чистой и прикладной химіи—началась съ 28-го мая и продолжалась до 2-го іюня, когда съѣздъ былъ закрытъ и принято было

*) Такимъ образомъ Арреніусъ явился также и представителемъ Россіи, несмотря на то, что въ списокъ странъ принимавшихъ участіе въ конгрессѣ указана Россія, во главѣ съ президентомъ тайнымъ совѣтникомъ Тавилдаровымъ; тѣмъ не менѣе официально на конгрессѣ Россія не была представлена ни при его открытіи, ни въ заключительномъ засѣданіи конгресса. Такое положеніе дѣла многимъ членамъ конгресса представлялось ненормальнымъ и, особенно, въ виду того обстоятельства, что доклады русскихъ ученыхъ на Лондонскомъ конгрессѣ и по числу своему и по научнымъ достоинствамъ, занимали весьма видное мѣсто.

приглашеніе правительства Сѣверо - Американскихъ Соединенныхъ Штатовъ созвать слѣдующій восьмой международный конгрессъ въ 1912 году въ Нью-Йоркѣ.

Въ седьмомъ международномъ конгрессѣ приняло участіе 3630 лицъ, при чемъ организаціонные комитеты, подготавливавшіе этотъ конгрессъ были образованы въ слѣдующихъ государствахъ: 1) Австрія, 2) Англія, 3) Англійская Индія, 4) Бельгія, 5) Богемія, 6) Болгарія, 7) Бразилія, 8) Венгрія, 9) Голландія, 10) Голландская Индія, 11) Германія, 12) Греція, 13) Данія, 14) Испанія, 15) Италія, 16) Канада, 17) Норвегія, 18) Перу, 19) Португалія, 20) Россія, 21) Румынія, 22) Сербія, 23) Сѣверо-Американскіе Соединенные Штаты, 24) Урагвай, 25) Франція, 26) Швейцарія, 27) Швеція, 28) Японія.

Въ какой мѣрѣ организаціонные комитеты перечисленныхъ государствъ принесли пользу общему дѣлу съѣзда, сказать трудно; несомнѣнно, что главная работа по организаціи выпала на долю лондонскаго комитета, работавшаго подъ предѣлательствомъ Вильяма Рамзая при большомъ числѣ сотрудниковъ. Нѣкоторые изъ организаціонныхъ комитетовъ, образованныхъ въ странахъ, принимавшихъ участіе въ конгрессѣ, отнеслись къ дѣлу организаціи чисто формально, и все участіе выразилось во внесеніи въ списокъ членовъ организаціоннаго комитета извѣстнаго числа представителей науки и техники. Къ сожалѣнію, къ подобнымъ организаціоннымъ комитетамъ приходится отнести и нашъ русскій организаціонный комитетъ.

Задача интернаціональных конгрессовъ въ существенныхъ своихъ чертахъ сводится къ слѣдующимъ основнымъ моментамъ: а) ознакомленіе представителей техники съ главнѣйшими успѣхами чистой науки, б) представленіе возможно полной картины успѣховъ техники и с) личное знакомство представителей науки и техники и возможность широкаго общенія научныхъ и техническихъ интересовъ. Таковая задача достигается путемъ секціонныхъ докладовъ и ихъ обсужденій; личное же знакомство является возможнымъ благодаря собраніямя для дружеской бесѣды въ разнаго рода „пріемахъ“, въ совмѣстныхъ прогулкахъ, въ экскурсіяхъ, при посѣщеніи разнаго рода достопримѣчательностей и т. д. Является весьма интереснымъ отмѣтить мнѣнія самихъ участниковъ съѣзда о задачахъ международныхъ конгрессовъ, мнѣнія, которыя высказывались въ докладахъ и рѣчахъ. Такъ, напр., директоръ фабрики Людовикъ Шухтъ изъ Финненбурга говоритъ слѣдующее: „Конгрессы прикладной химіи служатъ съ одной стороны для ознакомленія со спеціальными изслѣдованіями въ кругу специалистовъ, съ другой стороны они имѣють цѣлью показать ши-

рокой публикѣ, въ сколь различныхъ направленіяхъ вліяетъ химическое знаніе на промышленность, торговлю и на весь экономическій прогрессъ народа“.

Отто Виттъ въ своей рѣчи „Приложеніе біологическаго понятія объ эволюціи къ успѣхамъ прикладной химіи“ говоритъ, примѣрно, слѣдующее: „одинокая химическая фабрика въ странѣ, незатронутой химической промышленностью, представляется практической невозможностью: химическія фабрики, если онѣ, вообще говоря, происходятъ, то происходятъ сообществами. Чѣмъ разнообразнѣе и многочисленнѣе отрасли химической промышленности, тѣмъ болѣе онѣ процвѣтають, вопреки жалобѣ на все болѣйшій ростъ конкуренціи. Сами химики основываютъ общества, академіи, институты, синдикаты, и кто можетъ отрицать тѣ блестящіе результаты, которые достигаются такими объединеніями. Самый конгрессъ представляетъ современную форму симбіотическихъ стремленій между химиками, и эти стремленія тѣмъ замѣчательнѣе, что они являются интернаціональными“.

Среди постановленій заключительнаго засѣданія, мы находимъ пожеланія, сводящіяся къ тому, чтобы каждый слѣдующій конгрессъ прикладной химіи представлялъ бы успѣхи и положеніе химической промышленности тѣхъ странъ, которыя принимаютъ участіе въ конгрессѣ. Особое вниманіе должно быть обращено на то государство, въ которомъ созванъ конгрессъ и, наконецъ, должно быть обращено вниманіе на соотношеніе между развитіемъ химической промышленности и таможеннымъ тарифомъ.

Согласно указаннымъ задачамъ конгрессовъ по прикладной химіи, опредѣляются и способы достиженія этихъ задачъ.

Для возможности всесторонняго ознакомленія съ положеніемъ химической науки и промышленности, занятія конгресса подраздѣлены были по одиннадцати секціямъ. Первая секція посвящена была аналитической химіи; вторая—химіи неорганической, и связаннымъ съ нею отраслямъ промышленности; секція третья—металлургической промышленности и горному дѣлу съ двумя подсекціями: а) металлургія и горное дѣло, б) взрывчатые вещества; четвертая секція посвящена была химіи органической и связаннымъ съ нею отраслямъ промышленности: (а 1) химія органическая и связанныя съ нею отрасли промышленности, (а 2) химія физиологическая и фармакологія и (б) красящіе вещества и ихъ приложеніе; пятая секція занималась промышленностью и химіей сахара; шестая секція разбита была на 2 подсекціи а) крахмалистыя вещества, б) броженіе; секція седьмая—по агрономической химіи; восьмая секція съ 3 отдѣлами: а) гигиены и медицинской хи-

ми, в) фармацевтической химии, с) питательные вещества; девятая секция занималась вопросами фотохимии и фотографии; десятая секция — электрохимией и физической химией и, наконец, одиннадцатая секция посвящена была вопросам права, политической экономии и законодательства в их отношениях к химической промышленности.

Прежде, чем перейти к общей характеристикѣ докладовъ и постановлений конгресса по секціямъ, слѣдуетъ указать на два, неизбѣжныхъ, впрочемъ, обстоятельства, которыя вѣ значительной степени затрудняли систематическое ознакомленіе съ работами конгресса. Первое обстоятельство заключалось вѣ томъ, что доклады дѣлались на четырехъ языкахъ: англійскомъ, нѣмецкомъ, французскомъ и итальянскомъ. Распредѣленіе докладовъ носило — и это было вторымъ неудобствомъ — характеръ чисто хаотическаго безпорядка. Эти два обстоятельства дѣлали то, что вѣ одной и той же секціи приходилось иногда слушать два доклада одинъ за другимъ, принадлежащіе кѣ различнымъ отдѣламъ знанія, и изъ этихъ докладовъ одинъ сообщался, на примѣръ, по итальянски, а слѣдующій за нимъ по англійски. Нужно-ли удивляться поэтому, что часто на секціонныхъ докладахъ присутствовало незначительное число слушателей, самое цѣнное — обмѣнъ мнѣніями послѣ доклада совершенно не имѣлъ мѣста. Повидимому, послѣдовательность, вѣ которой поставлены были доклады опредѣлялась временемъ ихъ поступленія; поэтому иногда выходили замѣчательные курьезы: послѣ доклада о какой-нибудь детали химическаго производства слѣдовалъ докладъ натурфилософскаго характера. Оба указанная мною обстоятельства затрудняющія работу вѣ секціяхъ, я назвалъ неизбѣжными. Конечно, казалось-бы на первый взглядъ, организаціонный комитетъ долженъ былъ распредѣлить послѣдовательность докладовъ надлежащимъ образомъ по ихъ содержанію. Но если представить, что всѣхъ секцій — одиннадцать, и что вѣ каждой секціи вѣ среднемъ, во всякомъ случаѣ, не меньше 20—30 докладовъ, прибавить кѣ тому, что нѣкоторые доклады поступали почти наканунѣ открытія съѣзда, то будетъ ясно, до какой степени трудной задачей было установленіе надлежащей послѣдовательности докладовъ. На предшествующемъ Римскомъ конгрессѣ порядка вѣ этомъ отношеніи было больше, но нельзя не принять во вниманіе, что и докладовъ было доставлено меньше.

Второе затрудненіе — такъ сказать, „многоязычіе“ конгресса является зломъ еще вѣ большей степени неизбѣжнымъ. Несмотря на то, что именно химики ввели интернаціональную химическую азбуку,

употребляютъ во всѣхъ странахъ одинаковую или близкую номенклатуру, тѣмъ не менѣе они далеки еще отъ введенія единого международнаго языка. Я помню, какъ еще на прошломъ Римскомъ конгрессѣ случалось мнѣ обмѣниваться мнѣніями съ товарищами по профессіи о единомъ языкѣ на международныхъ конгрессахъ. Я предлагалъ тогда пользоваться при докладахъ упрощеннымъ латинскимъ языкомъ, надѣясь провести въ жизнь такое предложение именно въ Римскомъ конгрессѣ. Несмотря на горячую поддержку нѣкоторыхъ изъ моихъ знакомыхъ, тѣмъ не менѣе большинство химиковъ отнеслось къ этой идеѣ крайне скептически, какъ къ утопіи, и все дѣло ограничилось частными разговорами.

Чтобы нарисовать хотя-бы и далеко неполную картину разнообразія работъ Лондонскаго конгресса, остановимся на нѣкоторыхъ докладахъ, сдѣланныхъ въ тѣхъ секціяхъ, которыя имѣли на конгрессѣ выдающійся успѣхъ. Въ секціи аналитической химіи Констанъ изъ Цюриха предложилъ пользоваться одинаковымъ способомъ опредѣленія летучихъ составныхъ частей твердаго топлива. Такъ какъ результаты анализа для различныхъ углей сравнимы лишь въ томъ случаѣ, когда они отнесены къ обезвоженному и обеззоленному углю или коксу, то Констанъ находитъ необходимою относить результаты анализа къ количеству выхода кокса. Такимъ образомъ содержаніе летучихъ веществъ представить ничто иное, какъ дополненіе до 100% выхода кокса по способу Американскаго комитета анализа угля. Этотъ послѣдній способъ гласитъ слѣдующее: берется 1 гр. свѣжаго, невысушеннаго, измельченнаго угля въ платиновый тигель, вѣсящій отъ 20—30 граммъ; тигель закрывается крышкой. Послѣ этого тигель нагрѣвается на полномъ пламени Бунзеновской горѣлки въ теченіе 7 мин., при чемъ высота свободнаго пламени горѣлки не менѣе 20 сантим., тигель покоится на платиновомъ треугольникѣ и дно тигля отстоитъ отъ отверстія горѣлки на 6—8 сантим. Налетъ верхней стороны крышки тигля долженъ обгорѣть, внутренняя сторона должна оставаться покрытой углемъ. При примѣненіи этого метода разница въ опредѣленіяхъ для одной и той же пробы выхода кокса большею частью меньше одного процента и очень рѣдко достигаетъ до двухъ процентовъ.

Бекеръ въ докладѣ своемъ „о чистыхъ препаратахъ“, сдѣланномъ въ той же первой секціи, указываетъ на то обстоятельство, что обозначеніе „химически—чистый“ ведетъ очень часто къ ложнымъ заключеніямъ, т. к. химически чистые реактивы часто вовсе не могутъ быть приготовлены. Поэтому онъ предлагаетъ, чтобы при химиче-

скихъ препаратахъ, выпускаемыхъ фабрикой, прилагался-бы химическій анализъ. Таковой анализъ одновременно долженъ служить для указанія степени чистоты, а равно и гарантировать, вообще, качество продукта.

Изъ двухъ приведенныхъ примѣровъ докладовъ въ секціи аналитической химіи видно, что доклады эти касались, какъ отдѣльныхъ методовъ опредѣленія, такъ равно затрагивали болѣе общіе вопросы, стоящіе на почвѣ взаимнаго соглашенія. На ряду съ другими докладами перваго типа: „опредѣленіе бора“ Коко, „анализъ сплавовъ сурьмы“ Николардо и Клея, „скорый анализъ баббита“ Воккера и Витмана и проч., мы имѣемъ результативное постановленіе секціи представляющее уже вопросъ соглашенія. Для того, чтобы упростить методы анализа и изслѣдованія маселъ и смолистыхъ продуктовъ, конгрессъ выражаетъ пожеланіе, чтобы секція аналитической химіи установила особую таблицу, которая опредѣляла-бы тѣ основанія, какія примѣняются для сужденія о чистотѣ названныхъ продуктовъ.

Въ секціи неорганической химіи разсматривались доклады, носящіе весьма разнообразный характеръ. Наряду съ докладами, касающимися производства сѣрной кислоты (докладъ Рашига), керамической промышленности (Кеппелера), изслѣдованія порландскихъ цементовъ (Фере) и т. д., имѣются и такіе доклады, какъ Нида (новые успѣхи въ технологіи порландскаго цемента въ Соединенныхъ Штатахъ) и Моргхида (кальцій-карбидъ въ Америкѣ), которые касаются статистики и экономики процессовъ. Мы встрѣчаемъ далѣе и описанія новыхъ аппаратовъ (Клода для жидкаго воздуха и спасательный аппаратъ съ жидкимъ кислородомъ), а равно и такіе доклады, которые на первый взглядъ кажутся стоящими нѣсколько далеко въ ряду тѣхъ отраслей промышленности, которыя обычно относятся къ неорганической химіи. Такъ, на примѣръ, имѣется докладъ Грене о веществахъ, употребляемыхъ для пломбированія зубовъ. При болѣе внимательномъ разсмотрѣннн этотъ докладъ однако же не лишенъ интереса для химика. Вещества, примѣняемая для пломбъ, могутъ быть подраздѣлены на классы: 1) легкоплавкіе сплавы; 2) амальгамы; 3) цементы; 4) фарфоръ. Легкоплавкіе сплавы имѣютъ лишь историческій интересъ. Амальгамы употребляются очень часто; приготовляются онѣ непосредственно передъ пломбировкой зуба, причемъ въ оловянныхъ амальгамахъ количество олова мѣняется отъ 48—36%, количество серебра въ серебряныхъ амальгамахъ 52—64%. Амальгамы имѣютъ тотъ недостатокъ, что онѣ современнымъ исчезаютъ, и образуется пустота между пломбой и зубомъ. Что касается цементовъ, то

они даютъ совершенную пломбу, но также довольно быстро изнашиваются. Относительное содержаніе составныхъ частей, примѣняемое для приготовленія подобныхъ цементовъ, представляется слѣдующей таблицей, въ которой дается составъ порошка, а также и жидкости, которая смѣшивается съ порошкомъ передъ пломбировкой.

	Порошокъ.			Жидкость.			
	I	II	III	I	II	III	
Окись цинка	100	90	83.	Вода	34	52	44
Кремнеземъ	—	10	7.	Окись алюминія . . .	5	8	2
Магнезія . . .	—	—	10.	Фосфорный ангидридъ	61	40	41
				Окись цинка	—	—	12

Въ послѣднее время примѣняются также такія пломбы, въ которыхъ порошкомъ служитъ силико-алюминатъ кальція, а жидкостью—фосфатъ алюминія.

Съ химической точки зрѣнія интересно то, что, повидимому, застываніе пломбы связано не только съ чисто химическимъ процессомъ цементаобразованія, но и со свертываніемъ примѣняемыхъ жидкостей, носящихъ характеръ псевдораствора.

Въ третьей секціи, посвященной горному и заводскому дѣлу, мы находимъ какъ доклады, относящіеся непосредственно къ металлургии, такъ равно и такіе доклады, которые могли-бы быть отнесены къ другимъ секціямъ. Изъ докладовъ металлургическаго характера имѣются: А. Джемса, новые успѣхи въ методѣ ціанированія, Розе—электролитическое раффинированіе золота; Баннистера—по металлургии цинка. Изъ докладовъ, попавшихъ какъ бы по недоразумѣнію въ эту секцію, въ виду отдаленнаго отношенія къ вопросамъ горнаго дѣла, слѣдуетъ отмѣтить сообщеніе Джерома Александра подъ заглавіемъ „химія коллоидовъ и нѣкоторыя ея практическія приложения“. Послѣ краткаго изложенія свѣдѣній о природѣ коллоидовъ, авторъ перечисляетъ всѣ тѣ случаи, когда свертываніе зелей и другія ихъ свойства находятъ приложение для практическихъ цѣлей. Указывается здѣсь и на приложение коллоидовъ для предупрежденія накипи въ паровыхъ котлахъ и роль ихъ при сужденіи о качествѣ почвы, и на вліяніе псевдорастворовъ на структуру металловъ, и на роль коллоида при гальванопластикѣ, и т. д. Результативное постановленіе этой секціи выразилось въ пожеланіи установленія единообразныхъ методовъ изслѣдованія, при чемъ принято, что путь, предложенный проф. Фрезениусомъ, представляется наиболѣе вѣрнымъ.

Четвертая секція, какъ выше было указано, состоитъ изъ 3 под-секцій; изъ этихъ трехъ подсекцій, подсекцію (а 2) Лондонскій кон-грессъ постановилъ выдѣлить въ особую секцію, названную секціей біохимической. Въ эту секцію включается кромѣ фізіологической хи-міи также и фармакологія.

Четвертая секція на Лондонскомъ конгрессѣ не была богата докладами. Докладъ Конекъ Норваля изъ Буда-Пешта касался про-изводныхъ гомо-антипирина; затѣмъ Ловеландъ доложилъ объ успѣ-хахъ, достигнутыхъ при фабрикаціи мыла и глицерина. Имѣются да-лѣе 2 доклада Огго: „новый способъ приготовленія нитробензола“, „іодъ-магній-пирроль и примѣненіе его для органическихъ синтезовъ“. Обширный докладъ былъ сдѣланъ Югунакомъ въ подсекціи фізіоло-гической химіи и фармакологіи, который носилъ заглавіе „современ-ное состояніе гидролиза бѣлковыхъ веществъ“. Авторъ разсмотрѣлъ сначала примѣняемые до сихъ поръ ускорители гидролиза (сода или баритъ, 20% сѣрная или соляная кислота) и затѣмъ остановился на примѣненіи для гидролиза 15—25% фтороводородной кислоты. Обна-ружилось, что эта кислота представляетъ сильно дѣйствующій ре-активъ, который даетъ возможность достигать полного гидролиза, а уменьшая продолжительность реакціи и понижая температуру дѣй-ствующиыхъ веществъ, реализуется полученіе естественныхъ пептидовъ.

Также въ фізіологической подсекціи были сдѣланы доклады Бер-дера и Даля „о строеніи аминовъ и ихъ соотношеніе съ кровянымъ давленіемъ“; Штейделя „о нуклеиновой кислотѣ“ и мн. др.

Въ заключеніе разнообразія картины дѣятельности конгресса, достаточно упомянуть о докладахъ хотя-бы десятой секціи, которая посвящена вопросамъ электрохиміи и физической химіи. Здѣсь снова мы имѣемъ ту особенность въ распредѣленіи матеріала, которая рѣз-ко выразилась на Лондонскомъ конгрессѣ. Большая часть докладовъ этой секціи принадлежала электрометаллургіи и вообще технической электрохиміи. Гюнцъ доложилъ о приготовленіи чистыхъ металловъ щелочей и щелочныхъ земель; докладъ Ганзена касался добыванія кальцій-карбида; той-же области промышленности касался докладъ Туккера и др. Кромѣ докладовъ, имѣющихъ технической интересъ, встрѣчаются здѣсь и доклады чисто научнаго характера; къ послѣд-нимъ могутъ быть отнесены сообщенія, сдѣланныя русскими учеными Ипатьевымъ, Кистяковскимъ, Меншуткинымъ и авторомъ настоящаго отчета.

Изъ упомянутыхъ выше работъ Лондонскаго конгресса можно съ полнымъ правомъ заключить, что главную роль на сѣздѣ играли

вопросы прикладной химии. Приведенный материал касался именно техъ секцій (секцій неорганической, органической и физической химии), въ которыхъ скорѣе всего можно было ожидать чисто научныхъ сообщений. Въ этомъ отношеніи—превалированіемъ техники надъ вопросами чистой науки, Лондонскій конгрессъ въ значительной мѣрѣ отличался отъ предшествующаго Римскаго конгресса, въ которомъ сообщеніямъ чисто научнаго характера отведено было болѣе достойное мѣсто. Этотъ своеобразный, такъ сказать, чисто практическій характеръ Лондонскаго конгресса, сказался и въ постановленіяхъ съѣзда. Такъ, напр., секція восьмая вноситъ постановленія, касающіяся керамической промышленности, секція третья (а) и одиннадцатая высказываютъ пожеланія объ образованіи комитета, который бы выяснилъ правительствамъ странъ, принимающихъ участіе въ конгрессѣ ту важность, которую имѣетъ установленіе единого закона по отношенію къ вреднымъ газамъ при химической и металлургической промышленности—„уничтоженіе дыма, покрывающаго промышленныя части Англии и другихъ странъ, будетъ благодѣніемъ для жителей и послужитъ къ выгодѣ для предпринимателей“. Наконецъ одиннадцатая секція внесла цѣлый рядъ постановленій, касающихся законовъ о патентахъ на изобрѣтенія.

Въ началѣ настоящаго краткаго отчета было указано, что цѣли конгрессовъ достигаются главнѣйше тремя путями: секціонными докладами, докладами на общихъ собраніяхъ всѣхъ секцій и, наконецъ, путемъ экскурсій, „пріемовъ“ всякаго рода, позволяющихъ осуществить личное знакомство членовъ конгресса другъ съ другомъ. Характеръ секціонныхъ докладовъ въ общихъ чертахъ нами обрисованъ, что касается докладовъ въ общихъ собраніяхъ, то на Лондонскомъ конгрессѣ они были немногочисленны и не представляли особаго интереса; большее вниманіе обратилъ на себя по своему содержанію докладъ Галлера изъ Парижа о естественной и искусственной камфорѣ. Какъ извѣстно, въ 1899 году Японія монополизировала производство естественной камфоры какъ у себя, такъ и на островѣ Формозѣ. Кромѣ того, цѣна камфоры въ періодъ послѣднихъ 30 лѣтъ увеличилась, примѣрно, вдесятеро, и понятно, поэтому, явилось стремленіе готовить камфору искусственнымъ путемъ. Въ настоящее время удалось разработать техническій методъ полученія камфоры, исходя изъ скипидара. При этомъ получается продуктъ, который по своему качеству соотвѣтствуетъ естественной камфорѣ.

Докладъ свой Галлеръ заканчиваетъ, примѣрно, слѣдующими, не лишними интереса, словами. Очень многіе искусственное полу-

чение камфоры сравниваютъ съ искусственнымъ полученіемъ ализарина и индиго, и нѣкоторые разсматриваютъ искусственное получение камфоры, какъ новый триумфъ техники. Что касается первыхъ двухъ веществъ, то, несомнѣнно, наука и промышленность здѣсь побѣдили природу. Удастся-ли нѣчто подобное достигнуть въ камфорной промышленности? По мнѣнію Галлера, является поспѣшнымъ отвѣтить на этотъ вопросъ и, именно, потому, что во-1-хъ, съ открытіемъ технического метода полученія камфоры, культура камфорнаго дерева, хотя вначалѣ и упала, но теперь поднялась снова и, во-2-хъ, потому, что производство скипидарнаго масла, исходнаго вещества для приготовленія камфоры, ограничено, и цѣна этого продукта подвержена значительнымъ колебаніямъ.

Остается указать на „неофициальную“, такъ сказать, дѣятельность конгресса.

Мнѣ приходилось слышать отъ многихъ членовъ конгресса весьма горячія одобренія тому умѣнію, съ которымъ англійскіе химики сьорганизовали всякаго рода „приемы“ и экскурсіи. Если просмотрѣть программу конгресса, то можно видѣть, что на каждый вечеръ, а также иногда и на промежутокъ между утреннимъ и вечернимъ засѣданіями имѣются „reception“ (приемы), „garden party“ (приемы въ саду), „river party“ (прогулки по рѣкѣ) и т. д. Эти „приемы“, носящіе, какъ увеселительный характеръ, такъ и дающіе возможность членамъ конгресса познакомиться другъ съ другомъ или возобновить старыя знакомства, начались съ вечера 26-го мая приѣмомъ членовъ конгресса лордомъ мэрѣмъ, а на слѣдующій день былъ приѣмъ у министра иностранныхъ дѣлъ Гаркурта. За этими приѣмами отъ городского самоуправления и отъ англійскаго правительства, приѣмами, въ которыхъ участвовало до 2000 членовъ конгресса, слѣдовали „evening party“ (вечера) у частныхъ лицъ: Альфреда Монда, Эмиль Монда, Саломона, сэра и леди Нобль, леди Белль; на эти вечера желающіе члены конгресса могли заранѣе записываться; тѣ же члены конгресса, которые являлись официальными делегатами отъ правительственныхъ или ученыхъ учреждений получали особыя приглашенія. Несмотря на то, что всѣ эти приемы и вечера носили нѣсколько „англійско-чопорный“ характеръ (аккуратное начало и конецъ въ показаное въ приглашеніи время, представленіе хозяевамъ черезъ особаго церемоніймейстера, громко выкрикивающаго имя гостя и всѣ его титулы), они вносили значительное оживленіе въ научную дѣятельность конгресса и не мало способствовали его культурному успѣху.

Доклады, сдѣланные авторомъ настоящаго отчета, на Лондонскомъ

конгрессъ въ секціи VII (агрикультурхиміи) „физико-химическія свойства русскаго чернозема“ (приложеніе I) и въ секціи X (электрохимія и физическая химія) „новые факты по гипотезѣ непрерывной химической цѣпи“ (приложеніе II) при семъ прилагаются изъ протоколовъ конгресса, въ извлеченіяхъ на нѣмецкомъ языкѣ.

Въ заключеніе выражаю мою благодарность Совѣту Екатеринославскаго Высшаго Горнаго Училища, давшему мнѣ возможность принять участіе въ работахъ конгресса и доложить лично послѣднія мои работы, вышедшія изъ химической лабораторіи Горнаго Училища.



SECTION VII.

Agrikulturchemie.

Physico-chemische Eigenschaften der Russischen Schwarzerde.

Von Prof. Dr. B. Kuriloff, Jekaterinoslaw.

ABSTRACT.

Der Boden ist durch eine Zusammenwirkung der unbelebten und belebten Natur entstanden. Bei der Verwesung der Pflanzen und Tierreste spielten die Prozesse solcher Zusammenwirkung, unter Einfluss des Klimas, ihre Rolle. Die kristallinischen Verwitterungsprodukte zerfielen, zergingen und trennten sich von einander; es wurde eine geschmeidige, fugsame Masse gebildet; diese Masse absorbierte neu ankommende Produkte, d.h. die Produkte der pflanzlichen und thierischen Verwesung. Zusammen mit diesem Prozesse trat die Thätigkeit der Wurmer, und kleinen Thierwesen im allgemeinen, ins Spiel, die Reste des pflanzlichen und thierischen Wesens wurden zerkleinert und mit dem Verwitterungsprodukte innig gemischt. Auf solche Weise entstand in jedem Boden ein bewegliches Gebilde, ein inniges Gemisch der Verwitterungsprodukte und organischen Reste. Solches Gebilde enthält leichter assimilirbare Nährstoffe und ist, so zu sagen, ein lebendiger Teil des Bodens; es ist mehr reactionsfähig und dient vorzugsweise zur Ernährung der Pflanze; dieses Gebilde birgt Humus in sich und wird am leichtesten durch Mineralsäuren angegriffen.

Das oben erwähnte Gedilde des Bodens besteht aus Additionsverbindungen der ersten Klasse (d.h. die Verbindungen, derer Zusammensetzung der Valenzregel entspricht), Additionsverbindungen der zweiten Klasse (Absorptionsverbindungen von van Bemmelen) und schliesslich aus den Kolloiden.

Aus der Hypothese der chemischen Kette (Atti. del VI. Congresso, VI. vol., S 230) folgt: 1. Absorptionsverbindungen, und, im allgemeinen, Additionsverbindungen der zweiten Klasse, sind als ein Zwischenglied der chemischen Kette zu betrachten. 2. Dem Zwischengliede kommen die

Eigenschaften seiner Nachbarn zu; in diesem Falle--die Eigenschaften der Additionsprodukte der ersten Klasse und der Kolloide. 3. Der Uebergang von den kristallinen zu den kolloidalen Körpern geht in solchen Gebilden vor sich, worin möglichst verschiedenartige Molekül-gattungen auftreten *).

Dieser Ansicht nach besteht der innige Teil des Bodens hauptsächlich aus Additionsprodukten der zweite Klasse. Diese Körper haben keine einfache stöchiometrische Zusammensetzung, und können nicht auf verschiedene Art und Weise in derselben Zusammensetzung erhalten werden. Zeitliche Aenderung der Zusammensetzung, und leichte Uebergänge von kristallinen zu kolloidalen Körpern charakterisiren daher das innige Gebilde jedes Bodens, abgesehen davon, ob die Kolloide selbst in kleiner oder grosser Menge vorhanden sind.

Die oben angegebene Auffassung wird durch die physicochemischen Eigenschaften der Schwarzerde interpretirt. Die Resultate der chemischen Analyse des Bodens und Salzsäure-Extracten (Methode v. van Bemmelen) sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt.

*) Arbeiten des Verfassers: *Annal. de chimie et de physique* (viii.) 8, 518. *Zeitschrift für Elektrochemie* 12, 209; *russisch-Journ. der physiko-chemisch. Gesellschaft* 39, 989; 40, 480.

† Vergl. van Bemmelen, *Z. anorg. Ch.* 42, 265. *Landw. Versuchstation.* 35, 73, 69; A. Mitscherlich, *Bodenkunde*, 264; Arbeit des Verfassers—*Bodenuntersuchungen—Material zur Wertschätzung der Böden* (Deutsch referirt: *Annuaire géologique et minéralogique de la Russie*, 9, 90 u.s.f.).

SECTION X.

Elektrochemie u. Physikalische Chemie.

Neue Tatsachen zur Hypothese der kontinuierlichen chemischen Kette.

Von Professor *Dr. B. Kuriloff*, Jekaterinoslaw₈₁.

ABSTRACT.

Die kontinuierliche chemische Kette verbindet den Urstoff als einen Vertreter der Einfachheit und Plasma als einen Vertreter der Komplizirtheit durch eine Reihe der chemischen Individuen.

Urstoff—einfache Körper—Verbindungen aus zwei Elementen—Verbindungen aus drei Elementen—Komplexe Verbindungen—Additionsprodukte der ersten Klasse—Additionsprodukte der zweiten Klasse—Absorptionsverbindungen—... Hydrogele—... Plasma *).

Verbindungen aus zwei und drei Elementen, komplexe Verbindungen und Additionsprodukte der ersten Klasse gehorchen dem Gesetze der einfachen stöchiometrischen Verhältnisse und dem Gesetze der konstanten Zusammensetzung; die Zusammensetzungen aller dieser Individuen kann auf Grund der Atomtheorie sowie auf Grund des periodischen Systems erklärt werden. Diesen Kategorien bestimmter chemischer Individuen folgen nun Gebilde mit komplizirterer Zusammensetzung, die aus dem Rahmen des üblichen Klassifikationssystems heraustreten, aber noch keine zeitlichen Veränderungen aufweisen. Solche Gebilde (viele Hydraten, Ammoniakaten, kristallinische Absorptionsverbindungen, viele doppelten und komplexen Salze, Lösungen u.s.w.) wurden als Additionsprodukte der zweiten Klasse bezeichnet.

Solche Systems bilden ein Uebergangsglied von kristallinen Substanzen zu solchen Systemen, die sich nicht dem Gesetz der konstanten Zusammensetzung und den einfachen stöchiometrischen Beziehun-

*) Theorie der Ammoniakate (russische Ausgabe der Jekaterinoslaw. Bergakademie, Auszüge: Chemisch. Zentralblatt 1905, Physikal-Chemisch. Zeitschrift 1905, *Annal. de Chimie et de Physique* 1906, Vergl.: *Atti del VI. Congresso Internazionale di Chimica Applicata*, VI. vol., p. 230).

gen der Komponente und dem Valenzgesetze unterwerfen, und mit der Zeit Veränderungen der Zusammensetzung und der Eigenschaften erleiden. Verschiedene Absorptionsverbindungen bilden einen natürlichen Uebergang von kolloidalen zu kristallinen Substanzen, stellen also ein Verbindungsglied zwischen der Materie im statischen und in dynamischen Zustande dar.

Die Gleichgewichtsverhältnisse in Systemen aus ZnCl_2 , NH_3 und H_2O haben das erste Beispiel solcher Uebergänge geliefert. Es wurde bewiesen (Zeitschrift für Elektrochemie, XII., 209, Atti. d. VI. Congresso, VI., 230, Sitzung 2. Mai 1906), dass hier bei stetiger Zugabe von Ammoniak im Gebiete des zunehmenden Niederschlages ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$ entsteht, also ein chemischer Körper von konstanter Zusammensetzung, der die einfachen stöchiometrischen Verhältnisse aufweist und dem Valenzgesetze gehorcht. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes bestätigt die erwähnte Zusammensetzung. Wir haben hier den Uebergang vom kristallinen Körper, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$ zum kolloidalen Körper, Zn(OH)_2 , der kleine Mengen der in der Lösung anwesenden Molekülattungen absorbiert.

Die neuen Tatsachen sind folgende:

(1) Die Gleichgewichtsverhältnisse der Systeme aus drei Komponenten ZnSO_4 , NH_3 und H_2O zeigen: (a) von allen basischen Salzen für ZnSO_4 und H_2O kann nur eins und nämlich von der Zusammensetzung $\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$ zu den chemischen Individuen gerechnet werden; (b) es wurde der Uebergang von $\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$ zu kolloidalen Gebilden durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes verfolgt (Versuche von Fräulein W. Zubkowskaja, Journ. der russisch. physikochemisch. Gesellschaft, chemischer Theil, Bd. XXXIX, S. 989, 1907), und (c) die Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen illustriert die erwänten Schlüsse (Versuche von S. Cumanoff, Journal der russischen physicochemisch. Gesellschaft, Bd. XL, S. 476, 1908).

(2) Die oben angegebenen Beispiele stellen den Uebergang von kristallinen basischen Salzen zu den kolloidalen Gebilden dar. Die Versuche von W. Wolzin (Journ. russisch. physikochemisch. Gesellsch. Bd. XL, S. 480, 1908) zeigen den Uebergang von komplexen Salzen zu kolloidalen Gebilden. Es wurde bei diesen Versuchen erwiesen, dass es sich bei der stetigen Zugabe zu $\text{K}_4(\text{CN})_6$ von FeCl_3 in der wässrigen Lösung Pseudolösungen bilden, die mit der Zeit die Koagulation aufweisen. Die Zeit, die zur Koagulation erforderlich ist, hängt wie von anfänglicher Konzentration von FeCl_3 so auch von der Konzentration von K_4FeCl_6 ;

alle Mischungen, die anfangs eine Lösung darstellen, früh oder spät koagulieren.

(3) Hypothese der chemischen Kette fordert, dass wir den Uebergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern unter solchen Gebieten suchen müssen, wo möglichst verschiedenartige Molekülhgattungen auftreten. Wir haben in den erwähnten Beispielen den Uebergang zu kolloidalen Körpern ausgehend aus basischen und komplexen Salzen realisiert. Zum Schluss ist es lohnenswert ein Beispiel zu zeigen, wo der Uebergang zu den Kolloiden ausgehend aus den Kristallgemischen oder festen Lösungen vor sich stattfindet. Solchen Fall stellt die Schmelze aus Kaliumalaun und Citronensäure dar. Die Abkühlungskurve des reinen $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ zeigt eine Unterkühlung, und als die Schmelze etwa bei der Temperatur 90° zu einer Kristallart erstarrt, die Abkühlungskurve hat ein fast horizontales Stück; die Periode fast konstanter Temperatur ist deutlich ausgeprägt. Die Gemische aus $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ und $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ (z.B. im Verhältnisse 1:4) geben bei der Erstarrung eine durchsichtige glasartige Masse, und die Abkühlungskurve dieser kolloidalen Masse nähert sich zur theoretischen Abkühlungskurve eines nach dem Newtonschen Gesetze erkaltenden Körpers.



Памяти Александра Михайловича Зайцева *)

Докладъ въ засѣданіи Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ, отдѣленіе физики и химіи, 14 октября 1910 года.

Проф. В. В. Курилова.

А. М. Зайцевъ родился въ городѣ Казани 20 іюня 1841 года. Онъ происходилъ изъ богатой купеческой семьи. Отецъ А. М. почетный гражданинъ Михаилъ Саввичъ Зайцевъ былъ женатъ три раза. Отъ второй супруги его, изъ дворянскаго рода Ляпуновыхъ, М. С. имѣлъ трехъ сыновей: Константина, Александра и Михаила, которые впоследствии сдѣлались химиками; отъ третьей супруги, происходившей изъ рода Доленго-Грабовскихъ, онъ имѣлъ двухъ сыновей: Павла и Алексѣя, изъ которыхъ П. М. также посвятилъ себя занятіямъ по химіи, а Алексѣй Михайловичъ сдѣлался минералогомъ. Нельзя не отмѣтить, что любовь къ естествознанію проявилась и въ младшемъ поколѣніи: сынъ Александра Михайловича — Николай, дѣти Михаила Михайловича: Михаилъ и Николай, сына Павла М. — Викторъ посвятили себя также химической спеціальности.

Среднее образованіе А. М. получилъ во второй Казанской гимназіи **), гдѣ окончилъ курсъ въ 1858 году, по такъ

*) Лабораторія Варшавскаго Университета можетъ по справедливости гордиться именемъ Егора Егоровича Вагнера, бывшаго ученикомъ А. М. Зайцева. Долгомъ лабораторіи является помянуть добрымъ словомъ покойнаго А. М. не только какъ учителя проф. Вагнера, но и какъ учителя многихъ русскихъ химиковъ, и дать сильную характеристику его научной дѣятельности. Последняя задача выполняется какъ предлагаемымъ вступительнымъ докладомъ В. В. Курилова, такъ слѣдующимъ докладомъ Л. С. Шерля. Въ заключеніе печатается докладъ проф. В. И. Никольскаго, посвященный характеристикѣ личности А. М. Зайцева.

**) Дальнѣйшія біографическія свѣдѣнія взяты изъ изданія: „За столѣтъ“. Біографическій словарь профессоровъ и преподавателей Императорскаго Казанскаго Университета (1804—1904) подъ редакціей Н. П. Загоскина. Казань. 1904 года, стр. 323.

называемому отдѣленію „законовѣдовъ.“ Такъ какъ лишь окончившіе по отдѣленію „латинистовъ“ могли непосредственно поступать въ университетъ безъ экзамена, то А. М. пришлось держать при поступленіи въ университетъ дополнительный экзаменъ по латинскому языку. Университетскій курсъ А. М. окончилъ въ 1862 году со степенью кандидата по отдѣленію камеральныхъ наукъ.

Уже во время прохожденія университетскаго курса будущій ученый старательно занимался химіей подъ руководствомъ профессора А. М. Б у т л е р о в а, который привлекалъ молодежь въ свою аудиторію благодаря какъ удивительно блестящему ораторскому дарованію, такъ равно тѣмъ широкимъ обобщеніямъ, которыя уже и въ то время начиналъ вносить А. М. Б у т л е р о в ъ въ изложеніе химіи.

А. М. З а й ц е в ъ немедленно по окончаніи курса отправился за границу, гдѣ оставался до конца 1865 года. Свои заграничныя занятія А. М. началъ съ сентября 1862 года въ Марбургскомъ университетѣ подъ руководствомъ профессора Г е р м а н а К о л ь б е. Проведя здѣсь четыре семестра, А. М. работалъ затѣмъ, съ августа мѣсяца 1864 года по апрѣль 1865 года, въ лабораторіи медицинской школы въ Парижѣ подъ руководствомъ профессора Адольфа В ю р ц а. Лѣтній семестръ 1865 года А. М. снова работаетъ въ Марбургѣ въ лабораторіи К о л ь б е; здѣсь онъ окончилъ свою работу „о новомъ рядѣ органическихъ сѣрнистыхъ соединеній“ (Liebigs Annalen, 139, 354), которая была представлена имъ въ качествѣ диссертации въ Лейпцигскій университетъ для соисканія степени доктора философіи, каковая степень и была имъ получена.

Въ Казань А. М. возвратился въ концѣ августа 1865 года. Заграницу онъ ѣздилъ въ качествѣ частнаго лица; вернувшись въ Казань онъ не имѣлъ никакого служебнаго положенія и работалъ въ лабораторіи А. М. Б у т л е р о в а въ качествѣ практиканта. Прохожденіе профессорской іерархической лѣстницы А. М. началъ съ 5 апрѣля 1866 года, когда былъ назначенъ лаборантомъ при кафедрѣ агрономической химіи. Въ 1868 году онъ выдержалъ магистерскій экзаменъ и защитилъ диссертацию подъ заглавіемъ „о дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторыя органическія соеди-

ненія двуатомной сѣры и о новомъ рядѣ органическихъ сѣрнистыхъ соединеній, полученномъ при этой реакціи. Казань 1867 г.“ Штатнымъ доцентомъ по кафедрѣ химіи назначенъ 7 февраля 1869 года; въ 1870 году защитилъ диссертацию на степень доктора химіи подъ заглавіемъ: „новый способъ превращенія жирныхъ кислотъ въ соотвѣтствующіе имъ алкоголи. Нормальный бутильный алкоголь (пропилъ-карбинолъ) и его превращеніе во вторичный бутильный алкоголь (мѣтил-этил-карбинолъ). Казань, 1870,“ и былъ утвержденъ экстраординарнымъ профессоромъ химіи, а ровно черезъ годъ, 6 ноября 1871 года, получилъ должность ординарнаго профессора, въ каковой должности оставался до дня смерти, послѣдовавшей 19 августа 1910 года.

Такимъ образомъ А. М. отдалъ преподавательской дѣятельности въ Казанскомъ университетѣ 44 года своей жизни. Уже будучи лаборантомъ агрономической лабораторіи, онъ руководилъ по порученію А. М. Бутлерова практическими занятіями по качественному анализу, въ то же время подъ его руководствомъ стали производиться научныя изслѣдованія (работа К. Лукашевича). Съ переходомъ А. М. Бутлерова въ Петербургскій университетъ (1869 года) и В. В. Марковникова въ университетъ Московскій (1871 года), А. М. Зайцевъ остается главой Бутлеровскаго направленія въ Казани и въ теченіи почти 40 лѣтъ высоко держитъ принятое имъ научное знамя. Подъ его руководствомъ сдѣлано почти до полутора ста работъ изъ области органической химіи.

Органическая химія, ко времени появленія ученія А. М. Бутлерова о химическомъ строеніи органическихъ веществъ, уже имѣла значительную степень развитія. Ученіе объ особой жизненной силѣ, служившей какъ бы гранью между веществами мертвой и живой природы, было къ тому времени совершенно оставлено, а вмѣстѣ съ тѣмъ и самая систематика органическихъ веществъ должна была получить новыя обоснованія. Оставлено было подраздѣленіе органической химіи на отдѣлы соотвѣтственно источникамъ полученія тѣхъ или иныхъ органическихъ веществъ. Благодаря Гергардту, Каницаро и другимъ понятіе о двухобъемныхъ молекулярныхъ формулахъ стало обще-

принятымъ. Унитарная система, смѣнившая дуалистическія представленія, особенное вниманіе обращаетъ на классификацію органическихъ веществъ. Гергардтомъ устанавливаются гомологическіе ряды, которые и кладутся въ основу таковой классификаціи органическихъ соединений*). Подъ гомологами разумѣются группы соединений, представляющихъ такое соотношеніе, что по составу, химической функціи и превращеніямъ одного члена можно предвидѣть составъ, химическую функцію и превращенія всякаго другого члена того же ряда; были выдѣлены гомологическіе ряды углеводовъ, галоидопроизводныхъ, кислородныхъ соединений, куда вошли ряды спиртовъ, алдегидовъ, кетоновъ, кислотъ, и т. п., гомологическіе ряды азотистыхъ соединений, мышьяковистыхъ соединений и т. д.

Разработка химіи въ новомъ направленіи, на почвѣ унитарной теоріи, имѣла своимъ естественнымъ результатомъ установленіе цѣлаго ряда аналогій между минеральными и органическими веществами. В ю р т ц ъ, открывшій въ 1849 году первичные амины, рассматривалъ ихъ, какъ замѣщенные амміаки; въ томъ же году Г о ф м а н ъ, приготовившій вторичные и третичные амины, указывалъ, что всѣ классы аминовъ могутъ быть представлены, какъ амміакъ, въ которомъ атомы водорода замѣщены одинаковыми или различными органическими радикалами. Такимъ образомъ амины являлись аналогами амміака, и близость химическихъ свойствъ ихъ съ амміакомъ оправдывала подобную аналогію; вмѣстѣ съ тѣмъ опредѣлился рядъ веществъ, принадлежавшихъ къ опредѣленному типу амміака, причемъ типъ представился какъ бы единицей для сравненія всѣхъ тѣхъ, способныхъ къ аналогичнымъ реакціямъ. Вслѣдъ за установленіемъ типа NH_3 , установлены были типы H_2 , H_2O , HCl и CH_4 .

Въ теоріи типовъ Г е р г а р д т а, получившей окончательное выраженіе въ его „Traité de chimie organique“, вышедшей въ 1857 году, обращено было главное вниманіе на реакціи обмѣна и потому типами являлись тѣ основныя формулы, которыя выводились изъ реакцій обмѣна. Если,

*) Gerhardt, *Precis de chimie organique* 2 ч. 1845 г.

напримѣръ, спирты принадлежали къ типу воды, то именно, потому, что часть водорода въ составѣ спирта могла реагировать, подобно водороду воды. Въ дальнѣйшемъ своемъ развитіи мало по малу теорія типовъ получаетъ значительныя видоизмѣненія. Напримѣръ по Вилліамсону (1853 г.) отдѣльными частямъ типа приписываются опредѣленныя функціи. Если, напримѣръ, частица спирта C_2H_5O принад-

лежитъ типу воды $\begin{matrix} H \\ | \\ H-O \end{matrix}$, то атомы водорода и остатокъ C_2H_5 способны къ взаимному обмѣну. Кекуле (1859 г.) типы представляетъ какъ простѣйшія формы соединенія атомовъ—элементовъ различной валентности.

Открытіе новыхъ фактовъ, главнымъ образомъ, установленіе наличности такихъ соединеній, въ составѣ которыхъ однѣ и тѣ же группы или атомы могли имѣть различныя химическія функціи (напр. гидроксильныя группы въ оксикислотахъ), заставило придавать типическимъ формуламъ новое и совершенно своеобразное выраженіе. Типическія формулы стали расчленяться соотвѣтственно характернымъ группамъ состава сложнаго тѣла, и вмѣстѣ съ тѣмъ стало создаваться, благодаря трудамъ Кекуле, Купера и другимъ, новое ученіе, нашедшее себѣ выраженіе въ теоріи химическаго строенія. Это новое ученіе и было развито въ болѣе совершенной формѣ А. М. Бутлеровымъ.

Въ основу теоріи строенія было положено ученіе о четырехвалентномъ углеродѣ, т. е. углеродѣ, обладающемъ четырьмя связями средства, засчетъ которыхъ происходитъ образованіе органическихъ соединеній. Затѣмъ второй базой теоріи строенія является ученіе о валентности или атомности остатковъ: каждая группа атомовъ получается изъ дѣйствительно существующаго органическаго соединенія отнятіемъ атомовъ того или иного элемента, валентность остатка опредѣляется валентностью отнятой части соединенія. Такимъ образомъ, напримѣръ, засчетъ отнятія отъ метана CH_4 одного атома водорода происходитъ одноатомная метиловая группа CH_3 . Наконецъ, третьей базой структурнаго ученія является представленіе о возможности двойныхъ и тройныхъ связей; напримѣръ, структурная фор-

мула этилена C_2H_4 представится подь формой $\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}$ ацети-

лена— $\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix}$ и т. д.

Теорія химическаго строенія рѣзко отличается отъ теоріи типовъ въ томъ ея выраженіи, какое было дано Гергардтомъ. Если въ теоріи типовъ главное вниманіе обращено было на реакціи обмѣна, то теорія химическаго строенія разсматривала задачу въ болѣе общемъ видѣ и въ конечномъ своемъ выраженіи задавалась весьма широкими цѣлями. Въ 1858 году Бутлеровъ пишетъ слѣдующее *): „Хотя типическія формулы могутъ выражать только двойныя разложенія, а не внутреннюю конституцію тѣхъ, но изъ этого еще не слѣдуетъ, что эта конституція никогда не будетъ извѣстна“. Въ 1861 г. въ своемъ докладѣ „нѣчто о химическомъ строеніи тѣлъ“, онъ основывается на той мысли, что теорія должна вытекать изъ фактовъ и, слѣдовательно, не можетъ базироваться на одной или нѣсколькихъ химическихъ реакціяхъ.

Теорія химическаго строенія въ представленіи А. М. Бутлерова составила главнѣйшее приобрѣтеніе прошлаго столѣтія; она давала возможность, исходя изъ немногихъ основныхъ положеній, объяснить свойства извѣстныхъ въ то время химическихъ веществъ, и, самое главное, представляла средство для предвидѣнія цѣлаго ряда еще неизвѣстныхъ химическихъ соединеній. Особенно блестящими являются открытія изъ области изомерныхъ веществъ. Извѣстно было до Бутлерова существованіе изомерныхъ спиртовъ, но теорія типовъ была безсильна для того, чтобы съ полной наглядностью установить число изомеровъ. Этотъ вопросъ рѣшила теорія химическаго строенія, и синтезъ триметилкарбинола, произведенный самимъ Бутлеровымъ въ 1864 году, открылъ собою ряды новыхъ химическихъ соединеній, предвидимыхъ теоріей строенія. Подобнаго рода синтезы не могли, естественно, ограничивать-

*) Статья В. Марковникова о Бутлеровѣ Ж. Р. Ф.-Х. Общества 19, стр. 81, 1887 г.

ся какимъ либо опредѣленнымъ классомъ соединеній, они естественно распространились на всѣ классы органическихъ веществъ*).

Новая идея, какъ бы блестяща она ни была, очень медленно входитъ въ общее самосознаніе, она требуетъ для своего утвержденія не только цѣлаго ряда опытныхъ данныхъ, ее подтверждающихъ, но также извѣстнаго промежутка времени. Научная мысль отличается своеобразной инертностью: разъ установившіяся представленія не безъ борьбы уступаютъ мѣсто новымъ идеямъ.

Но если блестящія идеи, пробивающія новые пути встрѣчаютъ сопротивленіе со стороны научныхъ авторитетовъ, зато онѣ находятъ поддержку среди молодежи, жадно стремящейся къ новизнѣ; и чѣмъ блестяще новая идея, тѣмъ больше находитъ она для себя послѣдователей. Къ такимъ блестящимъ, открывающимъ новые горизонты, идеямъ несомнѣнно принадлежитъ теорія химическаго строенія. Нужно ли удивляться поэтому, что на разработку идей А. М. Бутлерова отдали свои силы самыя талантливыя изъ тогдашней химической молодежи. Эти ученики, проникнутые идеями своего великаго учителя, становятся впоследствии во главѣ химическихъ университетскихъ лабораторій и сами дѣлаются центрами, вокругъ которыхъ группируются научныя силы. Такими центрами являются: въ Москвѣ—В. В. Марковниковъ, въ Петербургѣ—М. Д. Львовъ, въ Варшавѣ—А. Н. Поповъ и въ Казани—А. М. Зайцевъ. Самыми блестящими изъ этихъ четырехъ именъ по справедливости являются В. В. Марковниковъ и А. М. Зайцевъ.

А. М. Зайцевъ, какъ ученикъ А. М. Бутлерова, направилъ всю свою дѣятельность на установленіе основныхъ положеній теоріи химическаго строенія. Въ его докторской диссертациі 1870 года устанавливается, съ точки зрѣнія теоріи строенія, изомерія бутиловыхъ спиртовъ. Къ тому времени было извѣстно три бутиловыхъ спирта общей формулы C_4H_9OH , изъ которыхъ, по теоріи строенія, могли быть признаны: одинъ—за вторичный спиртъ

*) Значеніе работъ А. М. Бутлерова изложено въ статьѣ А. М. Зайцева, помѣщенной въ Ж. Р. Ф.-Х. Общества 1887 годъ, т. 19 стр. 13.

$\text{CH}_3\text{CHONCH}_2\text{CH}_3$ (спиртъ де-Люиня), другой за первичный изобутиловый спиртъ (бутиловый спиртъ броженія) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ и третій—третичный триметилкарбиноль $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ Бутлерова; оставалось получить четвертый изомеръ — первичный спиртъ состава $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Полученіе послѣдняго вещества давало новый фактъ къ установленію теоріи химическаго строенія, химическія же его отношенія имѣли результатомъ новыя отправныя идеи для углубленія понятія о химической изомеріи.

А. М. Зайцевъ блестяще справился съ поставленной задачей. Имъ былъ разработанъ методъ перехода отъ хлорангидридовъ жирныхъ кислотъ къ спиртамъ при дѣйствиі амальгамы натрія. Для успѣха превращенія А. М. ввелъ новый растворитель, именно безводную (ледяную) уксусную кислоту.

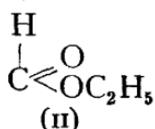
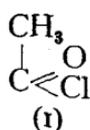
Какъ выше было указано, одной изъ основъ теоріи строенія является ученіе о кратныхъ связяхъ. Мы видимъ нѣсколько работъ А. М., касающихся этого вопроса; такъ въ 1875 году (Ж. Р. Ф. Х. Общества т. 7, стр. 289), А. М. устанавливаетъ, что іодъ и водородъ должны выдѣляться изъ іодуровъ предѣльныхъ одноатомныхъ алкоголей отъ сосѣднихъ углеродныхъ атомовъ и даетъ общее правило, по которому происходитъ отщепленіе іодоворода. Затѣмъ, по тому же вопросу имѣются работа А. М. совмѣстно съ Е. Е. Вагнеромъ (*Ibid.* стр. 293), въ которой рѣшается вопросъ о присоединеніи частицы галоидоворода къ непредѣльнымъ углеводородамъ: „галоидъ присоединяется къ тому изъ ненасыщенныхъ углеродныхъ атомовъ, который находится въ связи съ радикаломъ метиломъ“.

Если вопросъ о порядкѣ присоединенія и отнятія элементовъ галоидоводородныхъ кислотъ не былъ рѣшенъ исключительно работами Зайцева, то во всякомъ случаѣ, надо признать несомнѣннымъ, что имъ въ окончательной формѣ былъ установленъ тотъ основной принципъ, по которому въ строеніи непредѣльныхъ углеводородовъ свободное сродство принадлежитъ двумъ сосѣднимъ углероднымъ атомамъ.

Въ сентябрѣ 1876 г., на V съѣздѣ естествоиспытателей въ Варшавѣ, А. М. доложилъ о синтезѣ и свойствахъ

діаллилкарбинола (Ж. Р. Ф.-Х. Общества, т. 7, стр. 340). Въ этомъ докладѣ разсматривалась реакція іодцинкаллила на этилмуравьиный эфиръ.

Введеніе въ реакцію органическаго синтеза цинкоорганическихъ соединеній не было новостью въ то время. Полученіе А. М. Бу т л е р о в ы мъ третичнаго спирта триметилкарбинола, при помощи цинкметила, въ достаточной мѣрѣ доказало пригодность для реакціи синтеза подобнаго рода веществъ. Но если при полученіи третичнаго спирта А. М. Бу т л е р о в ъ вводилъ въ реакцію хлорангидридъ кислоты, то въ синтезѣ З а й ц е в а въ реакцію съ іодцинкаллиломъ вводится этилмуравьиный эфиръ. Примѣненіе послѣдняго вещества станетъ понятнымъ изъ сравненія структурныхъ формулъ кислотнаго хлорангидрида (I) и этилмуравьианаго эфира (II). Въ обѣихъ формулахъ имѣется карбонильная группа CO, въ которой углеродъ связанъ съ кислороднымъ атомомъ при помощи двойной связи. Надо было глубоко воспринять идеи структурнаго ученія, чтобы 34 года тому назадъ выступить съ такого рода синтезами, которые имѣли единственнымъ руководящимъ началомъ то положеніе, что аналогичная связь атомовъ въ частицѣ обусловливаетъ аналогичныя химическія превращенія. Какъ недавно еще господствовала теорія типовъ, по которой аналогичныя реакціи имѣли мѣсто лишь въ области веществъ, принадлежащихъ къ одному типу.

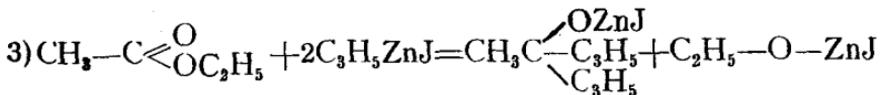
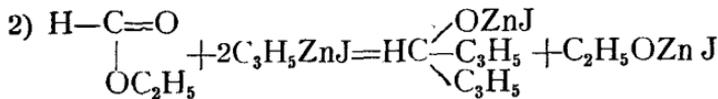
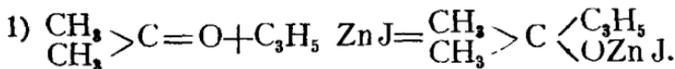


На томъ же Варшавскомъ съѣздѣ А. М. З а й ц е в ъ (работа совмѣстно съ И. А. К а н о н н и к о в ы м ъ), дѣлаетъ докладъ о реакціи іодцинкаллила не только на этилмуравьиный эфиръ и ацетонъ, но и на этилоуксусный эфиръ.

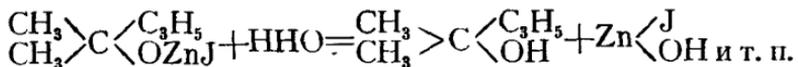
Въ болѣе подробной замѣткѣ 1877 года (Ж. Р. Ф.-Х. Общества, т. 9, стр. 17) имѣется уже установленіе схемы превращенія для указанныхъ выше реакцій. Таковыя реакціи разсматриваются протекающими въ двѣ стадіи, причемъ засчетъ первой стадіи происходятъ сложные промежуточные продукты, образовавшіеся вслѣдствіе нахождения въ карбонильной группѣ двойной связи. А. М. З а й ц е в ъ представилъ эти реакціи въ видѣ слѣдующихъ схемъ:

Въ болѣе подробной замѣткѣ 1877 года (Ж. Р. Ф.-Х. Общества, т. 9, стр. 17) имѣется уже установленіе схемы превращенія для указанныхъ выше реакцій. Таковыя реакціи разсматриваются протекающими въ двѣ стадіи, причемъ засчетъ первой стадіи происходятъ сложные промежуточные продукты, образовавшіеся вслѣдствіе нахождения въ карбонильной группѣ двойной связи. А. М. З а й ц е в ъ представилъ эти реакціи въ видѣ слѣдующихъ схемъ:

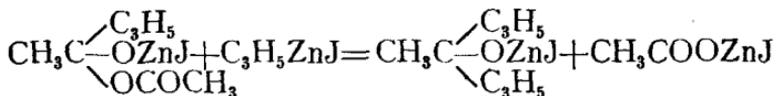
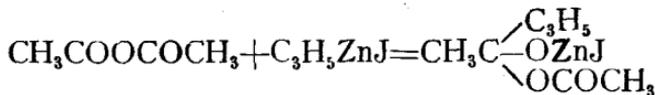
1-ая стадія.



2-я стадія.



Къ этимъ гремъ схемамъ въ 1907 г. (Ж. Р. Ф.-Х. О. т. 39, стр. 1232) А. М. прибавилъ схемы аналогичнаго характера съ ангидридами кислотъ:



Приведенными схемами дается новый способ приготовления непредѣльных третичныхъ спиртовъ. Идея этого способа—дѣйствіе цинкоорганическаго соединенія на карбонильную группу встрѣчается и въ другихъ изслѣдованіяхъ А. М.; такъ въ 1885 году (Ж. Р. Ф.-Х. Общества т. 17, стр. 178), онъ пользуется этой реакціей для синтеза третичныхъ предѣльныхъ спиртовъ изъ кетоновъ. Онъ обращаетъ въ этой статьѣ вниманіе на то обстоятельство, что при дѣйствіи іодистаго этила и цинка на дипропилкетонъ и діэтилкетонъ происходятъ соответствующіе спирты, въ то время какъ ацетонъ и метилэтилкетонъ даютъ продукты ушлотненія. Это обстоятельство А. М. объясняетъ тѣмъ, что въ по-

слѣднемъ случаѣ въ сосѣдствѣ съ карбонильной группой имѣются метиловые остатки.

Подобнаго рода заключенія не служатъ ли новымъ доказательствомъ того, насколько глубоко воспринялъ А. М. идеи своего великаго учителя: химическое строеніе ставится имъ въ полный параллелизмъ съ химическими отношеніями реагирующихъ веществъ; теорія химическаго строенія дѣлается сокращеннымъ выраженіемъ всей совокупности фактическихъ данныхъ. Геніальный А. М. Бутлеровъ въ устанавливаетъ новую идею, намѣчаетъ ея основные руководящія пункты, талантливый ученикъ его А. М. Зайцевъ въ воспринимаетъ идеи учителя во всей ихъ полнотѣ и утверждаетъ ихъ цѣлымъ рядомъ новыхъ опытныхъ данныхъ.

Будучи талантливымъ ученикомъ А. М. становится самъ образцовымъ учителемъ. Представитель научнаго направленія долженъ являть собою примѣръ настойчивости и прилежанія, онъ долженъ обладать оригинальностью мыслей, которая, съ беззавѣтной преданностью дѣлу, привлекаетъ къ себѣ новыхъ адептовъ. Не говоря уже о синтезѣ непредѣльныхъ третичныхъ спиртовъ, который далъ богатый матеріалъ для работъ начинающихъ химиковъ, во многихъ замѣткахъ А. М. мы найдемъ такія мысли, которыя давали толчокъ къ новымъ и новымъ изслѣдованіямъ. Такъ, напримѣръ, въ цитированной выше замѣткѣ А. М. 1877 года объ образованіи непредѣльныхъ спиртовъ, съ полной опредѣленностью намѣчено было представленіе объ окисленіи непредѣльныхъ спиртовъ въ смыслѣ присоединенія гидроксильныхъ группъ по мѣсту двойной связи. Не это ли представленіе и легло впоследствии въ основу работъ Е. Е. Вагнера по окисленію непредѣльныхъ углеводовъ.

Въ замѣткѣ А. М. 1878 года (Ж. Р. Ф.-Х. Общества т. 10, стр. 365) указывается возможность перехода отъ углеводовъ цѣпеобразнаго сложенія къ терпенамъ, какъ къ углеводородамъ замкнутой группировки атомовъ. Этотъ переходъ представляется А. М. происходящимъ за счетъ гидратации и дегидратации. Эта схема представленія стоитъ въ полномъ параллелизмѣ съ современнымъ намъ синтезомъ, напр., лимонена исходя изъ гераниола.

Какъ примѣръ детальной разработки затронутыхъ А. М. вопросовъ можетъ служить его изслѣдованіе 1881 года

„О продуктѣ возстановленія хлористаго сукцинила и о нормальной α — оксибутириновой кислотѣ“.

Еще въ 1873 году (Liebig's Annalen 171, 258) А. М. получилъ реакціей возстановленія хлористаго сукцинила новое вещество состава $C_4 H_6 O_2$. Онъ придалъ тогда этому веществу строеніе янтарнаго алдегида. Теперь, подъ влияніемъ новаго опытнаго матеріала, А. М. признаетъ это вещество за бутиролактонъ и при дальнѣйшихъ своихъ изслѣдованіяхъ (Ж. Р. Ф.-Х. О. 13, 155) изучаетъ превращеніе этого лактона въ нормальную бутириновую кислоту.

Нельзя не отмѣтить, что А. М. во всѣхъ своихъ работахъ является по преимуществу экспериментаторомъ. Этимъ объясняется, быть можетъ, та сжатость изложенія, которую онъ придаетъ своимъ статьямъ, обычно называя ихъ „замѣтками“.

Выше мы видѣли, какое значеніе придавалъ А. М. отношенію іодоводорода къ непредѣльнымъ органическимъ соединеніямъ для сужденія о строеніи послѣднихъ. Это отношеніе комбинировалось имъ часто для той же цѣли съ реакціей окисленія. Съ 1885 года начинаются работы А. М. по установленію строенія непредѣльныхъ кислотъ. Прежде всего (Ж. Р. Ф.-Х. О. 17, 417) изучается реакція окисленія олеиновой и элаидиновой кислотъ марганцово-кислымъ калиемъ въ щелочномъ растворѣ, затѣмъ, пользуясь отношеніемъ къ іодоводороду, устанавливается строеніе какъ олеиновой и эруковой кислоты, такъ и кислотъ имъ изомерныхъ („замѣтка“ А. М. Зайцева по этому вопросу 1892 г. Ж. Р. Ф.-Х. О. 24, 504). Придавая олеиновой и элаидиновой кислотамъ одно и тоже строеніе, А. М. разсматриваетъ ихъ, какъ двѣ стереоизомерныя формы, склоняясь въ этомъ случаѣ ко взгляду Вислиценуса. Аналогично характеризуется изомерія кислотъ эруковой и брассидиновой.

Пробѣгая мысленно длинный рядъ работъ А. М., мы видимъ, что вначалѣ А. М. воспринялъ во всей ихъ полнотѣ идеи А. М. Бутлерова и проявилъ себя весьма искуснымъ экспериментаторомъ. Изъ такихъ работъ выше были указаны: полученіе первичнаго бутиловаго спирта и работы, касающіеся отнятія и присоединенія элементовъ іодоводорода.

Говоря строго, реакціи іодцинкаллина на вещества, содержащая карбонильную группу, изучались А. М. также под влиянием импульса, полученного от учителя А. М. Бутлерова. Однако же в этих работах чувствуется уже, что А. М. Зайцев начинает определяться как глава самостоятельного направления. Та широта обобщений, которая связала в одно целое по отношению к іодцинкаллину такие разнообразныя группы веществъ, какъ алдегиды, кетоны, сложные эфиры, наконецъ ангидриды кислотъ, позволяла создать новые пути для синтеза весьма многихъ органическихъ соединений. Нужно ли удивляться поэтому, что изъ лабораторіи А. М. Зайцева появилось такъ много изслѣдованій начинающихъ химиковъ.

Широкое примѣненіе методовъ окисленія и реакціи непредѣльныхъ соединений съ іодоводородомъ давали не только средство къ познанію химическаго строенія новыхъ получаемыхъ въ Казанской лабораторіи веществъ, но въ тоже время въ рукахъ такого опытнаго учителя, какимъ сдѣлался А. М. Зайцевъ, эта методика изслѣдованія служила къ упражненію химической мысли и къ подготовкѣ новыхъ научныхъ работниковъ.

Въ слѣдующемъ докладѣ Л. С. Шперля приводится сопоставленіе всѣхъ работъ школы А. М. Зайцева; здѣсь я укажу только; такъ сказать, на конечный результатъ, который данъ былъ школой А. М. Въ числѣ его учениковъ мы видимъ Казанскихъ профессоровъ: И. А. Канонникова, В. И. Сорокина, Кіевскаго профессора С. Н. Реформатскаго, Варшавскаго профессора Е. Е. Вагнера, Харьковскаго профессора А. А. Альбицкаго, Московскаго приватъ-доцента А. Н. Реформатскаго, профессора Донскаго Политехникума М. М. Зайцева.

Если не ограничивать понятія о научной школѣ только тѣмъ кругомъ лицъ, которыя вполне восприняли и развивали при дальнѣйшей своей дѣятельности идеи учителя, но расширить это понятіе, включить также и всѣхъ тѣхъ, которые работали въ лабораторіи А. М. Зайцева и пользовались его руководствомъ при началѣ своей дѣятельности, то въ числѣ учениковъ Зайцева мы встрѣтимъ цѣлый рядъ именъ и не только среди профессоровъ химіи, но и среди представителей другихъ отраслей знанія.

Состоящіе въ данный моментъ профессорами въ Варшавскомъ университетѣ на медицинскомъ факультетѣ В. И. Никольскій и С. М. Максимовичъ вначалѣ своей научной дѣятельности работали въ лабораторіи А. М. Зайцева. Не малое вліяніе оказаль Александръ Михайловичъ на брата своего Алексѣя Михайловича, извѣстнаго минералогa, который пользовался при началѣ своей дѣятельности указаніями и руководствомъ А. М. Авторъ настоящаго доклада прошель практику по органической химіи также въ лабораторіи А. М.

Извѣстный профессоръ Казанскаго университета, благополучно здравствующій, имѣющій также многочисленныхъ учениковъ, Ф. М. Флавицкій, школы Бутлерова и Бекетова и покойный профессоръ Казанскаго университета Г. И. Глинскій также имѣють работы, сдѣланныя въ лабораторіи А. М. Зайцева.

Дѣятельность А. М. Зайцева весьма высоко цѣнилась современниками. 5 апрѣля 1888 года, когда исполнилось 25 лѣтъ его научной и педагогической дѣятельности, почитателями покойнаго было устроено чествованіе, въ которомъ приняли участіе не только химики—ученики А. М., затѣмъ казанскіе профессора и отдѣльныя лица, но также и ученые учрежденія. Совѣтъ Варшавскаго университета привѣтствовалъ юбиляра тепло составленнымъ адресомъ. Среди многочисленныхъ телеграммъ, полученныхъ въ день юбилея, мы встрѣчаемъ телеграммы отъ Кіевскаго Общества Естествоиспытателей, отъ химическихъ лабораторій Петербурга, Варшавы, Кіева, Одессы, Новой-Александріи.

29 декабря 1885 года Академія Наукъ избрала А. М. Зайцева своимъ членомъ - корреспондентомъ. Въ 1888 году А. М. избранъ почетнымъ членомъ Кіевскаго Общества естествоиспытателей, въ 1893 году Казанское Общество естествоиспытателей также избрало А. М. своимъ почетнымъ членомъ. Московское общество любителей естествознанія, антропологии и этнографіи избрало А. М. Зайцева своимъ почетнымъ членомъ въ 1900 году. Въ 1903 г. А. М. Зайцевъ былъ избранъ почетнымъ членомъ Кіевскаго университета и въ послѣдніе годы жизни ему было предложено высшее ученое званіе — члена Академіи Наукъ.

Въ слѣдующемъ затѣмъ докладѣ профессора В. И. Никольскаго будетъ дана характеристика А. М. Зайцева, въ отношеніяхъ его къ своимъ ученикамъ, въ которыхъ съ особенной рѣзкостью проявилась какъ удивительная преданность А. М. къ своему дѣлу, такъ равно его необыкновенная простота и скромность. Я позволю себѣ здѣсь указать лишь на ту черту дѣятельности А. М. Зайцева, которая характеризовала его жизненный путь. Онъ принадлежалъ къ числу тѣхъ профессоровъ, которые исключительно преданы своему дѣлу, своей лабораторіи. Онъ чуждался какой бы то ни было карьеры внѣ его ученой педагогической дѣятельности. Не избирался ни въ какія административныя должности по университету *), въ послѣдніе годы жизни онъ уклонился даже отъ избранія въ академики, такъ какъ это связано было съ оставленіемъ созданной имъ химической лабораторіи. Единственно, что могло оторвать А. М. отъ его лабораторныхъ занятій, это были его заботы объ учащейся молодежи и А. М. не разъ отдавалъ свое время работамъ по Обществу вспомошествованія нуждающимся студентамъ.

Смерть А. М. Зайцева откликнулась болью въ сердцахъ его почитателей. Уже 21 августа въ „Русскихъ Вѣдомостяхъ“ появился некрологъ А. М., написанный Н. Д. Зелинскимъ; 22 августа, въ той же газетѣ ученикомъ покойнаго А. Н. Реформатскимъ помѣщены теплыя воспоминанія о покойномъ учителѣ. Здѣсь мы читаемъ слѣдующее: „Въ дѣятельности А. М. отмѣчаются двѣ черты: безкорыстная и глубокая истинная преданность чистой наукѣ, а съ нею рѣдкая способность возбуждать горячую любовь къ наукѣ, увлекать, воодушевлять и объединять въ этомъ направленіи учащуюся молодежь, и рѣдкая непосредственная человѣческая любовь къ учащейся молодежи. Да, это дѣйствительно былъ нашъ учитель—другъ! Недаромъ же самой искренней любовью — любовью молодыхъ горячихъ студенческихъ сердецъ — окружали мы нашего дорогого учителя“.

*) Когда въ 1905 году изданъ былъ указъ, расширяющій университетскую автономію, то А. М. былъ избранъ деканомъ факультета, но спустя не продолжительное время сложилъ съ себя эту должность.

Александръ Михайловичъ Зайцевъ

И ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ ШКОЛА ¹⁾.

Л. С. Ш пер ля.

Направленіе и общій характеръ химической дѣятельности Александра Михайловича Зайцева сложились подъ вліяніемъ трехъ крупнѣйшихъ величинъ своего времени—Кольбе, Вюрца и въ особенности А. М. Бутлерова. Идеями своихъ учителей проникнуты почти всѣ работы А. М. Геніальныя мысли Бутлерова не покидаютъ Казанской химической лабораторіи за все время завѣдыванія его А. М. Зайцева.

Вліяніе Бутлерова, Кольбе и Вюрца яснѣе всего, конечно, видно въ самыхъ раннихъ работахъ Зайцева.

Таковой является его магистерская диссертация ²⁾, если не считать кандидатской работы ³⁾, стоящей обособленно отъ идей остальныхъ изслѣдованій.

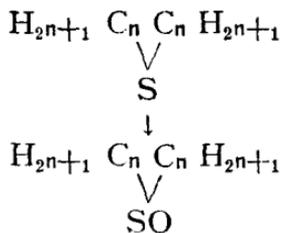
Въ магистерскую диссертацию вошелъ экспериментальный матеріалъ, полученный А. М. въ лабораторіи Кольбе и Вюрца, пополненный новыми данными. Содержание работы составляетъ изслѣдованіе дѣйствія азотной кислоты на нѣкоторыя органическія соединенія двухвалентной сѣры.

¹⁾ Докладъ читанный 4 октября 1910 г. въ засѣданіи отдѣленія Физики и Химіи Общества Естествоиспытателей при И. В. У., посвященномъ памяти А. М. Зайцева.

²⁾ „О дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторыя соединенія двуатомной сѣры и новомъ рядѣ органическихъ сѣрнистыхъ соединеній, полученномъ при этой реакціи.“ Казань 1867 г.

³⁾ „О ди мидосалициловой кислотѣ“, *Liebigs Annal.* 133₂₂₁.

Будучи знакомъ съ работами Сarius'a ¹⁾, Loig'a ²⁾, v. Oefele ³⁾, касающимися этого вопроса, А. М. стремится получить сульфоны, гомологи этилсульфона, описаннаго v. Oefele. Подвергая дѣйствию азотной кислоты сѣрнистые амилъ, амилэтилъ и бутиль, онъ узнаетъ, что эти вещества не соединились, подобно сѣрнистому этилу съ двумя атомами кислорода, а только съ однимъ. Такимъ образомъ полученъ новый рядъ органическихъ сѣрнистыхъ веществъ, названный окисями сѣрнистыхъ соединенийъ алко-гольныхъ радикаловъ или сульфокислотами.



Тутъ же дѣйствиемъ іодистаго метила на сѣрнистый амилэтилъ полученъ триметилсульфинъ.

По поводу несовпаденія точекъ кипѣнія сѣрнистаго амилэтила, приготовленнаго А. М. съ таковой для того же вещества, полученнаго Сarius'омъ ⁴⁾ и Lippmann'омъ ⁵⁾ выдвинулся вопросъ принципиальнаго значенія о тождествѣ или различіи единицъ сродства сѣры, такъ какъ заподозрѣнная изомерія амилэтиловъ, приготовленныхъ изъ тождественныхъ спиртовъ, могла только обусловливаться различіемъ двухъ единицъ сродствъ сѣры. Вопросъ этотъ, имѣющій въ то время большое значеніе для теоріи строенія, былъ разрѣшенъ М. Зайцевымъ ⁶⁾.

Изслѣдованія дѣйствія азотной кислоты на тиоэфиры въ сопоставленіи съ результатами полученными v. Oefele при дѣйствиі того же реагента на другія углеродистыя соединенія двухвалентной сѣры позволяютъ А. М.-у вывести правильность относительно прямого присоединенія кислорода къ нѣкоторымъ сѣрнистымъ соединеніямъ ⁷⁾. Идею

¹⁾ Liebigs Annal. 119₁₁₈; ²⁾ 129₁₃; ³⁾ 128₃₇₀, 132₉₆; ⁴⁾ 119₁₁₈; ⁵⁾ 120₆; ⁶⁾ Ж. 2₄₇; ⁷⁾ Ж. 2₃₃.

подтверждаютъ результаты работъ Лукашевича ¹⁾ надъ дѣйствиемъ азотной кислоты на тиоуксусный эфиръ, тиоуксусный ангидридъ и двухсѣрнистыя соединенія. Законности эта, по словамъ, А. М. заключается въ слѣдующемъ: „Органическія соединенія двухэквивалентной сѣры, въ которыхъ углеродные паи, соединенные непосредственно съ сѣрсой, связаны только съ водородомъ, способны прямо присоединять къ себѣ кислородъ и такимъ образомъ переходить безъ распадѣнія, въ соединенія сѣры съ высшей эквивалентностью; соединенія же, въ которыхъ вышеопредѣленные углеродные паи связаны съ кислородомъ, не способны къ такому переходу. Правило это примѣнимо въ настоящее время только къ такимъ сѣрнистымъ соединеніямъ, которыя не содержатъ паевъ сѣры, связанныхъ обѣими единицами сродства съ однимъ и тѣмъ же углероднымъ паемъ“.

Почва сѣрнистыхъ соединеній оказывается не очень благодарной, а разработка экспериментальнымъ путемъ теоріи строенія чрезвычайно сильно привлекаетъ молодого ученаго. Вниманіе А. М-а останавливается на бутиловыхъ спиртахъ.

Теорія строенія предсказываетъ для нихъ четыре изомера—извѣстны только три. Слѣдуетъ найти четвертый и подтвердить такимъ образомъ еще разъ справедливость новой теоріи.

Для полученія первичныхъ алкоголей жирнаго ряда въ то время не было извѣстно хорошаго способа. Вслѣдствіе этого матеріаломъ для изслѣдованій являлись по преимуществу первичные спирты, образующіеся при броженіи.

При броженіи свекловичной патоки Вюрцу ²⁾ въ 1852 г. удалось получить бутиловый спиртъ броженія—изопропилъ карбинолъ. Вслѣдъ затѣмъ Де-Люинъ ³⁾ въ 1862 г. описываетъ новый бутиловый спиртъ—вторичный, метилкарбинолъ. Наконецъ, въ 1864 г. Бутлеровъ ⁴⁾ даетъ общій способъ приготовленія третичныхъ спиртовъ, и вмѣ-

1) Z. 1868(4) ^{641, 642, 643.}

2) Compt. r. 35₃₁₀; Ann. de ch. et de ph. (III) 42₁₂₉; Ann. 85₁₉₇, 93₁₀₇.

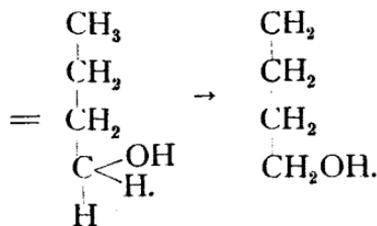
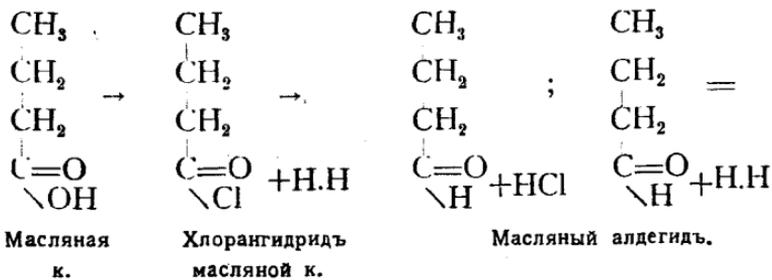
3) Compt. r. 55₆₂₄, 56₈₀₃; Ann. 125₂₅₂, 128₃₃₁.

4) Z. 1864₃₉₅, 1865₆₁₁.

стѣ съ тѣмъ приготовляетъ и изслѣдуетъ третичный бутиловой спиртъ — триметилкарбиноль. Недоставало, значитъ, настоящаго гомолога метиловаго, этиловаго и пропиловаго алкоholes—первичнаго бутиловаго спирта нормальнаго строенія ¹⁾.

Для приготовления первичныхъ алкоholes вообще и бутиловаго въ частности, слѣдовало выработать новый методъ, такъ какъ извѣстные въ то время оказывались неудовлетворительными. А. М. останавливается на хлорангидридахъ одноосновныхъ кислотъ, какъ на исходномъ матеріалѣ для новаго метода, при возстановленіи, которыхъ должны образоваться искомые спирты. Возстановляетъ ихъ водородомъ, употребляя для его выдѣленія амальгаму натрія и крѣпкую (ледяную) уксусную кислоту. Употребленіе этихъ реагентовъ исключило возможность явленій изомеризаціи.

Убѣдившись на опытахъ съ хлористымъ ацетиломъ въ вѣрности своихъ соображеній, А. М. вышеуказаннымъ путемъ возстановляетъ хлорангидридъ масляной кислоты и получаетъ нормальный первичный бутиловый спиртъ.



Первичный н.-бутиловый спиртъ.

¹⁾ Онъ былъ подъ руками у Schö u e n ' a Ann. 130₂₃₃, но остался не изслѣдованнымъ.

Послѣ опредѣленія его физическихъ свойствъ изслѣдуется его химическое содержаніе: онъ переводится въ іодистый бутиль, а послѣдній въ бутилень отщепленіемъ элементовъ іодистаго водорода при помощи алкогольнаго раствора ѣдкаго кали. Осуществляется переходъ отъ бутилена черезъ іодистый бутилень къ метилэтилкарбинолу, изслѣдуются также продукты дѣйствія хлорноватистой кислоты на бутилень.

Полученные экспериментальные результаты позволяютъ опредѣлить строеніе бутилена и вывести общее правило, что: „къ существованію въ дѣйствительности способны только такіе углеводороды рядъ $C_n H_{2n}$, у которыхъ два сосѣднихъ углеродныхъ атома находятся между собой въ двойной связи.“

Такимъ образомъ одно изъ положеній, поставленныхъ В. В. Марковниковымъ ¹⁾ именно, что при выдѣленіи галоидоводородныхъ кислотъ съ галоидомъ уходитъ водородъ, принадлежащій сосѣднему углеродному паю, явилось подкрѣпленіемъ для установки формулы строенія бутилена; другое же его положеніе, что нормальные гомологи этилового алкоголя, выдѣляя частицу воды, не могутъ переходить въ нормальные гомологи этилена — оказалось несостоятельнымъ.

Объ этихъ изслѣдованіяхъ А. М. доложилъ впервые въ 1869 г. на Московскомъ Съѣздѣ Естествоиспытателей; въ слѣдующемъ году они появляются въ Журналѣ Р. Ф. Х. О. въ видѣ отдѣльной печатной брошюры.

Не крупный самъ по себѣ фактъ полученія новаго изомера извѣстныхъ уже спиртовъ въ рукахъ мастера возросъ до классическаго изслѣдованія съ обширными обобщеніями, многозначущими для разрабатывающейся теоріи строенія, сталъ началомъ послѣдующихъ важныхъ открытій и далъ А. М.-у матеріалъ для его докторской диссертациі. Однимъ изъ такихъ открытій, прямо вытекающихъ изъ сдѣланныхъ раньше наблюденій, является разъясненіе во-

¹⁾ „Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ стр. 85.“

проса о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодистаго водорода въ органическихъ соединеніяхъ ¹⁾).

Вопросъ этотъ затронуть не въ общности, а только по отношенію присоединенія іодоводорода къ углеводородамъ этиленнаго ряда, и по отношенію выдѣленія его изъ іодангидридовъ предѣльныхъ одноатомныхъ спиртовъ. На счетъ послѣдняго явленія А. М. приходитъ къ тому же заключенію, къ какому раньше уже пришелъ В. В. Марковниковъ, т. е.: „если обратить вниманіе на извѣстную уже правильность, что между углеводородами $C_n H_{2n}$ могутъ существовать только такіе, у которыхъ свободное сродство принадлежитъ двумъ сосѣднимъ углероднымъ атомамъ, то вытекаетъ, какъ слѣдствіе этой правильности: іодъ и водородъ должны выдѣляться изъ іодуровъ предѣльныхъ одноатомныхъ алкоголей отъ сосѣднихъ углеродныхъ атомовъ“.

Что же касается законности отщепленія элементовъ іодистаго водорода въ томъ случаѣ, когда ближайшіе къ іоду атомы углерода различно гидрогенизированы, то Зайцевъ, въ противуположность Марковникову, правильно заключаетъ, что наиболѣе способнымъ терять свой одородъ будетъ наименѣе гидрогенизированный углеродный атомъ.

Къ вопросу о правильности присоединенія іодоводорода А. М. возвращается еще вмѣстѣ съ Е. Вагнеромъ ²⁾. На основаніи результатовъ спеціальной работы о превращеніи диэтилкарбинола въ метилпропилкарбинолъ они устанавливаютъ, что къ нормальнымъ углеводородамъ этиленнаго ряда, которые содержатъ одинаково гидрогенизированные ненасыщенные атомы углерода, изъ которыхъ одинъ связанъ съ метиломъ галоидъ присоединяется къ атому углерода связанному съ CH_3 .

Со временемъ на долю Е. Е. Вагнера ³⁾ выпало внести въ правило Зайцева существенную поправку. Она гласитъ, что вышеприведенная законность о порядкѣ выдѣленія элементовъ іодистаго водорода изъ соотвѣтственныхъ іоди-

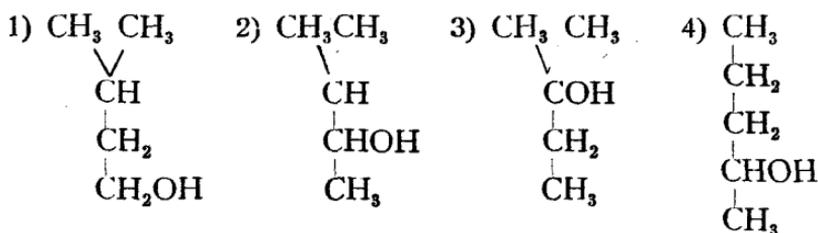
¹⁾ Ж. 7₂₈₉.

²⁾ Ж. 7₂₉₂, 362.

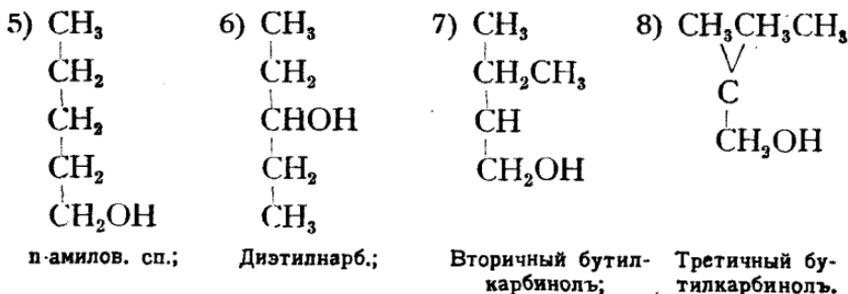
³⁾ Ж. 20₇₂.

стыхъ алкиловъ „выражаетъ собой лишь преобладающее направление реакціи, рядомъ съ которымъ происходитъ выдѣленіе элементовъ іодистаго водорода и въ обратномъ порядкѣ“.

Исслѣдованія вышеуказанной правильности не отвлекаютъ А. М-а отъ поисковъ еще неизвѣстныхъ теорій строенія изомеровъ спиртовъ. За бутиловыми алкоголями пришла очередь на амиловые. Тутъ оказалось, что изъ 8 мыслимыхъ по теоріи изомеровъ извѣстно только 5, а именно: 1) обыкновенный амиловый спиртъ—изобутилкарбиноль, полученный Д ю м а ¹⁾ въ 1835 г., 2) спиртъ приготовленный В ю р ц е м ъ ²⁾—метилизопропилкарбиноль, 3) амиловый алкоголь—диметилэтилкарбиноль — полученный въ 1867 г. П о п о в ы м ъ ³⁾; 4) метилпропилкарбиноль, открытый въ 1868 г. В ю р ц е м ъ ⁴⁾, и наконецъ нормальный первичный амиловый алкоголь, впервые полученный Л и б е н о м ъ и Р о с с и ⁵⁾



Изобутилкарбиноль; Метилизопропилк.; Диметилэтилкарб.; Метилпропилкарб.;

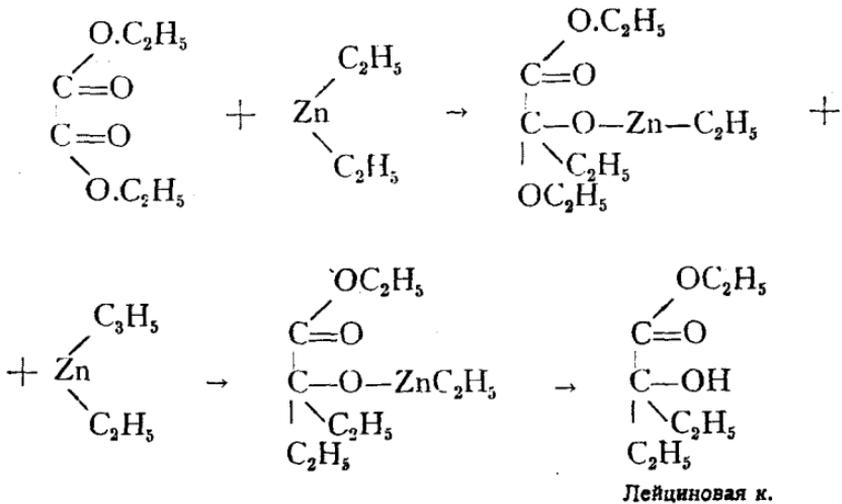


¹⁾ Ann. 13₈₀; ²⁾ Ann. 125₁₁₄, 127₂₃₆; ³⁾ Ann. 145₂₂₉; Z. 1867₈₈₄; ⁴⁾ Ann. 148;
⁵⁾ Ann. 159₇₀; Comp. г. 71.

Зайцевъ и Е. Вагнеръ принимаются за получе-
ніе диэтилкарбинола¹⁾.

Десятью годами раньше появились работы Ф р а н к л а н-
да и Д у п п а показавшія, что при взаимодействіи цинкоор-
ганическихъ соединеній съ эфирами щавелевой кислоты въ
послѣднихъ только одна карбоксэтильная группа изъ двухъ
вступаетъ въ реакцію; получается сложное образованіе,
при разложеніи коего водой образуется эфиръ оксикислоты.

Такъ напр., результатомъ реакціи щавелеваго этило-
ваго эфира и цинкоэтила является лейциновая кислота;
присутствующая въ ней однако карбоксэтильная группа
къ реакціи съ цинкалкиломъ уже не способна:



А. М. и Вагнеръ усматриваютъ причину этой неспо-
собности карбоксэтильной группы въ лейциновой кислотѣ;
реагировать съ цинкалкиломъ въ непосредственной связи
ея съ углеводородными радикалами и высказываютъ пред-
положеніе, что муравьиная кислота, какъ не содержащая
при карбоксилѣ углеводородныхъ группъ и по реакціямъ
занимающая между одноосновными карбоновыми кислотами
вообще обособленное положеніе, будетъ и по отношенію

¹⁾ Ж. 7²⁹⁰ ²⁾ Ann. 135²⁵⁻²⁹ 136.

къ цинкоорганическимъ соединеніямъ стоятъ обособленно. Эти предположенія подтвердились блестящимъ образомъ въ вышеназванной работѣ надъ синтезомъ диэтилкарбинола изъ этиловаго эфира муравьиной кислоты, іодистаго этила и цинка ¹⁾).

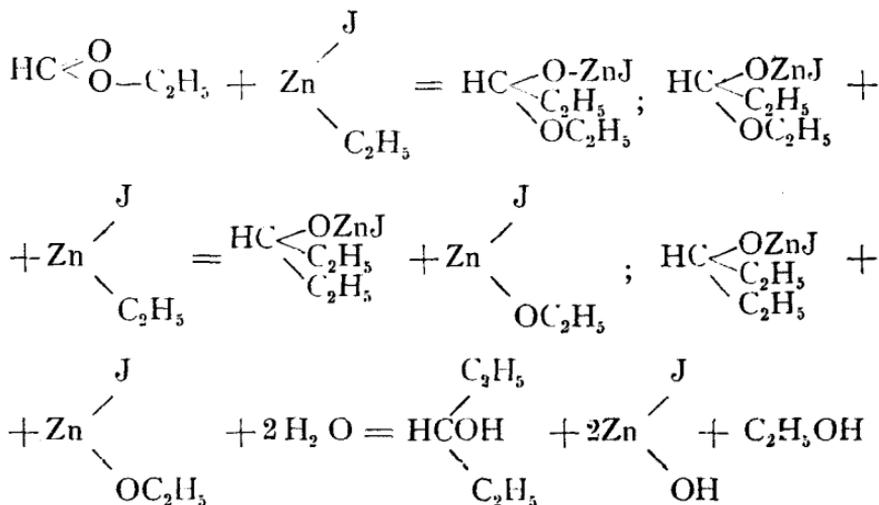
Эта работа, очевидно, послужила пунктомъ отправленія для послѣдующихъ самостоятельныхъ изслѣдованій Е. Е. Вагнера ²⁾, посвященныхъ изученію соотношенія цинкоорганическихъ соединеній къ алдегидамъ—веществамъ, содержащимъ такъ же, какъ и муравьиная кислота группу $-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \leq \\ \text{O} \end{matrix}$. Хотя алдегиды въ этомъ отношеніи были изслѣдованы еще въ 1863 г. Ритомъ и Бейльштейномъ, показавшими, что при этой реакціи образуются или ацетали или продукты уплотненія съ выдѣленіемъ воды, но эти изслѣдованія, указавшія на обособленное положеніе алдегидовъ между другими веществами, содержащими группу $\text{C} = \text{O}$, какъ эфиры щавелевой и муравьиной кислотъ и галоидангидриды кислотъ, стояли въ противорѣчій съ ожиданіями Вагнера и побудили его болѣе тщательно изучить реакцію алдегидовъ съ цинкоорганическими соединеніями, результатомъ чего и явился Вагнеровскій синтезъ вторичныхъ спиртовъ ³⁾.

Со временемъ, когда накопилось больше фактовъ, лучше и всестороннѣ освѣтившихъ химизмъ реакціи іодистыхъ алкиловъ на муравьиные эфиры и іодистаго аллила и цинка на эфиры другихъ предѣльныхъ кислотъ, а также другіе кислородсодержащіе органическія соединенія, А. М. оставляетъ первоначальное толкованіе ея, опирающееся на полной аналогіи съ химизмомъ реакціи Бутлерава между цинкоорганическими соединеніями и хлорангидридами кислотъ. Изъ новаго объясненія вытекаетъ, что въ реакціяхъ Зайцева принимаютъ участіе не цинкоорганическія, а іодцинкмоноорганическія соединенія.

¹⁾ В. Лавровъ: „Е. Е. Вагнеръ“ стр. 54.

²⁾ В. Лавровъ: „Е. Е. Вагнеръ“ стр. 55.

³⁾ Ж. 16₂₈₃.



Теоретическія соображенія, на основаніи которыхъ былъ разъясненъ ходъ реакціи полученія диэтилкарбинола изъ уксуснаго эфира, іодистаго этила и цинка даютъ лабораторіи обильный матеріалъ, какъ въ сторону использованія даннаго метода для полученія предѣльныхъ вторичныхъ спиртовъ, такъ и для модификаціи его въ сторону опытовъ дѣйствія іодистаго аллила и цинка на муравьиный эфиръ, на эфиры другихъ кислотъ, на кетоны и другія кислородъ содержащія органическія соединенія.

Такимъ образомъ И. Каоппиковъ и А. Зайцевъ получаютъ изъ муравьиаго эфира, іодистаго этила и метила съ цинкомъ нормальный вторичный бутиловый спиртъ ¹⁾; замѣняя іодистый метиль іодистымъ аллиломъ они однако, вмѣсто ожидаемаго вторичнаго спирта съ однимъ радикаломъ аллиломъ, получаютъ—диаллилкарбиноль ²⁾, вторичный спиртъ диэтиленоваго ряда.

Вводя въ реакцію этиловый эфиръ уксусной кислоты вмѣсто муравьиаго, удается В. Сорокинъ ³⁾ съ іодистымъ аллиломъ и цинкомъ получить диаллилметилкарбиноль—первый представитель третичныхъ спиртовъ ряда $\text{C}_n \text{H}_{2n-3}(\text{OH})$. Замѣной уксуснаго эфира — пропіоновымъ, маслянымъ, изомаслянымъ—получены и изслѣдованы гомологи диаллил-

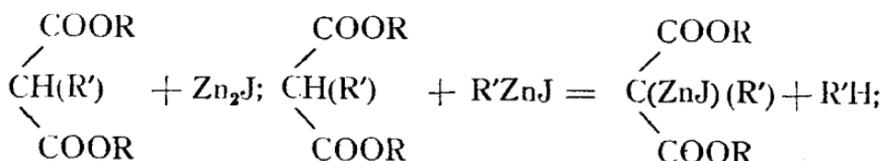
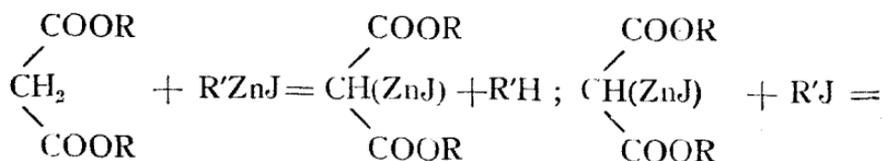
¹⁾ Ж. 6₂₀₈; ²⁾ 8₂₅₉; ³⁾ 8₄₂, 9₁₂

метилкарбинола — диаллилэтиль ¹⁾, диаллилпропилъ ²⁾, диаллизопропилкарбиноль ³⁾.

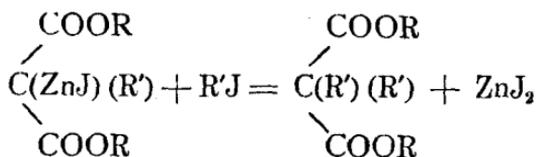
Щавелевый эфиръ съ C₃H₅J и Zn далъ диаллилщавелевую кислоту ⁴⁾, а янтарный эфиръ γ-диаллил-γ-оксимасляной к. и продуктъ обмыливанія послѣдняго—γ-диаллилбутиролактонъ ⁵⁾.

Что касается дѣйствія смѣси іодистаго аллила съ іодистымъ этиломъ и цинка на щавелевый этильный эфиръ, то по имѣющимся въ литературѣ показаніямъ Франкланда и Дуппа ⁶⁾, можно было ожидать, что іодюры, дѣйствуя совместно, дадутъ съ исходнымъ матеріаломъ аллилэтилщавелевый эфиръ. Исслѣдованіями С. Баратеева установлено ⁷⁾, что тутъ, какъ и въ случаѣ дѣйствія смѣси іодистыхъ этила и метила съ Zn на муравьиный эфиръ, каждый іодюръ реагируетъ самостоятельно, результатомъ чего въ данномъ случаѣ является механическая смѣсь диаллилщавелеваго и диэтилщавелеваго эфировъ.

Дѣйствіе Zn съ іодистымъ этиломъ или іодистымъ аллиломъ на малоновый эфиръ, изслѣдованное по порученію и подъ руководствомъ А. Ма, В. Матвѣевымъ ⁸⁾ и С. Жуковскимъ ⁹⁾, привело къ результатамъ еще разъ наглядно показывающимъ на обособленное въ этомъ отношеніи положеніе малоновой кислоты. Продуктами указанныхъ реакцій на малоновый эфиръ оказались: въ первомъ случаѣ диэтилмалоновый эфиръ и этанъ, а во второмъ — диаллилмалоновый эфиръ и пропиленъ.

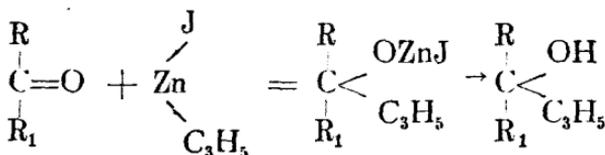


¹⁾ Ж. 13₄₈₈; ²⁾ 10₂₇₂; ³⁾ 11₂₉; ⁴⁾ 9₂₄; ⁵⁾ 33₃₅₀; 35₁₁₇₉; ⁶⁾ Ann. 135₃₆; ⁷⁾ 17₄₉₆; ⁸⁾ 19_{297.601}; ⁹⁾ 19_{297.642}.



Открытый путь введения радикала аллила въ муравьиный эфиръ, приведшій къ синтезу диаллилкарбинола, далъ надежду приготовить третичные спирты ряда $\text{C}_n \text{H}_{2n-1} \text{OH}$ при дѣйствиі іодистаго аллила и цинка на кетоны.

Первые опыты съ ацетономъ ¹⁾ привели къ желаемому результату и повторенные въ большемъ масштабѣ составили содержаніе статьи А. и М. Зайцевыхъ: „Синтезъ и свойства аллилдиметилкарбинола“ ²⁾. Пользуясь новымъ методомъ, который оказывается практически значительно болѣе удобнымъ, чѣмъ перенесенный на почву непредѣльныхъ соединений Бутлеровскій способъ получения третичныхъ спиртовъ жирнаго ряда, ученики А. М-а подъ его ближайшимъ руководствомъ получаютъ третичные спирты этиленнаго ряда, изслѣдуютъ ихъ свойства и превращенія.



Примѣняя для синтеза сначала простые кетоны приготавливаются, кромѣ вышеназваннаго аллилдиметилкарбинола, еще аллилдипропилкарбиноль ³⁾, аллилдиэтилкарбиноль ⁴⁾, аллилдиизопропилкарбиноль ⁵⁾; примѣняя смѣшанные кетоны получаютъ соотвѣтственные спирты: аллилметилпропилкарбиноль ⁶⁾, аллилметилэтилкарбиноль ⁷⁾, аллилметилгексилкарбиноль ⁸⁾, аллилметилтретичнобутилкарбиноль ⁹⁾, аллилметилизопропилкарбиноль ¹⁰⁾, аллилметилбутилкарбиноль съ нормальнымъ и вторичнымъ бутиломъ ¹¹⁾, аллилметилизобутилкарбиноль ¹²⁾. Изъ фенилэтилкетона и ацетофенона соотвѣтственно образуются аллилэтилфенилкарбиноль ¹³⁾ и

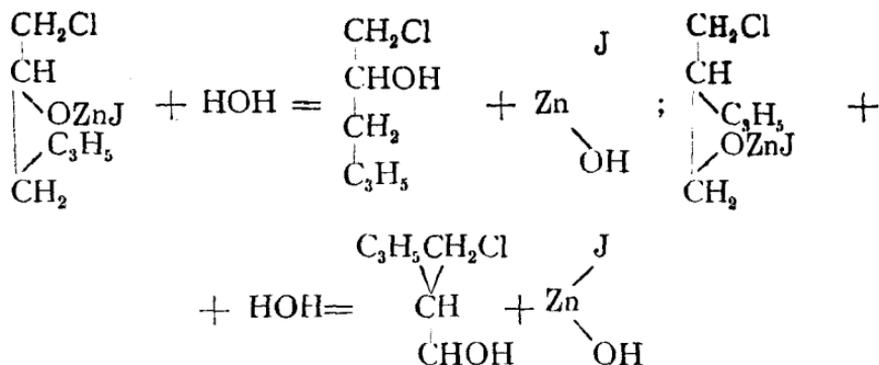
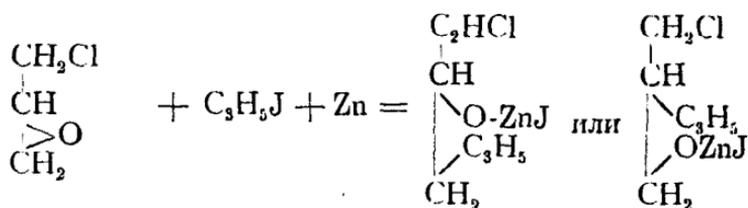
¹⁾ Ж 8; ²⁾ 8₂₆₃; ³⁾ 10₃₂₅₋₃₃₉; ⁴⁾ 10₃₆₄₋₃₉₃; ⁵⁾ 13₃₇; ⁶⁾ 11₄₀₀; ⁷⁾ 24₁₆₈; ⁸⁾ 24₄₇; ⁹⁾ 30₂₇₃; ¹⁰⁾ 32₇₉₄; ¹¹⁾ 33₂₈; ¹²⁾ 36₃₄₄; ¹³⁾ 30₁₄₆.

аллилметилфенилкарбиноль ¹⁾. Имѣется также указаніе, что дѣйствию іодистаго аллила и цинка была подвергнута камфора ²⁾. Въ послѣднее время эта реакція примѣняется къ моноциклическимъ кетонамъ ³⁾ и служитъ темой работъ М. Зайцева. Три представителя моноциклическихъ кетонъ ментонъ, метилциклогексанонъ и циклогексанонъ, реагируя съ іодистымъ аллиломъ и цинкомъ совершенно аналогично алифатическимъ кетонамъ, даютъ аллилментиль, аллилметилциклогексаниль и аллилциклогексаниль. Какъ реагируютъ ихъ гомологи, покажетъ время.

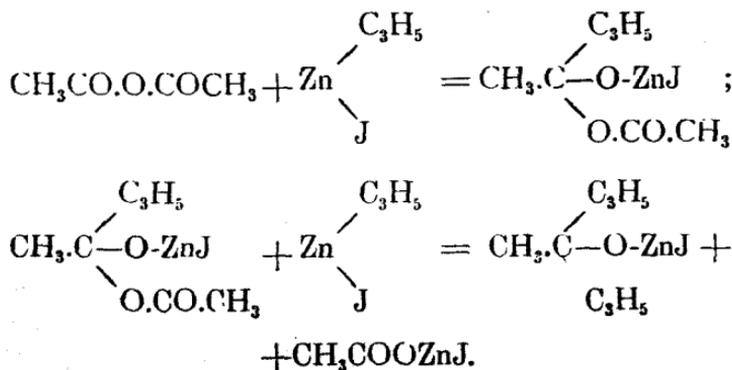
При полученіи вышеуказаннымъ методомъ аллилдиметилкарбинола найденъ былъ побочный продуктъ состава $C_9H_{18}O$. Послѣ тщательныхъ изслѣдованій ⁴⁾ выяснилось, что онъ представляетъ собою изопропилированный аллилдиметилкарбиноль. Происхожденіе его объясняется дѣйствиемъ іодистаго изопропила, присутствующаго какъ примѣсь въ употреблявшемся при реакціи іодистомъ аллилѣ, на готовый уже диаллилметилкарбиноль. Послѣдній синтезъ аналогиченъ полученію ароматическихъ углеводовъ по способу Цинке. Это объясненіе было подтверждено результатами спеціальной работы ⁵⁾, въ которой изъ смѣси іодистаго аллила съ іодистымъ первичнымъ изобутиломъ въ присутствіи цинка на ацетонъ полученъ аллилдиметилкарбиноль, въ коемъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ изобутильной группой.

Благодарная тема дѣствія іодистаго аллила и цинка на кислородныя органическія соединенія наводитъ А. М. Зайцева на мысль изслѣдовать въ этомъ отношеніи и такія вещества, въ которыхъ сродство кислорода распределено между двумя углеродными атомами, связанными непосредственно. Такими соединеніями, являются, какъ извѣстно, окиси двухатомныхъ радикаловъ. Какъ исходный продуктъ былъ избранъ эпихлоргидринъ. Оказалось, что таковой реагируетъ съ іодистымъ аллиломъ и цинкомъ совершенно аналогично уже указаннымъ выше кислородсодержащимъ соединеніямъ. Въ результатѣ былъ полученъ и изслѣдованъ ⁶⁾ хлороспиртъ, детальное строеніе, котораго осталось нерѣшеннымъ:

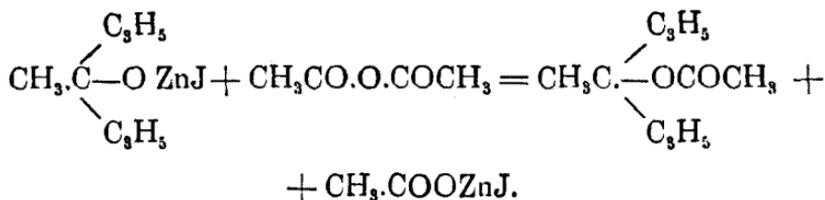
¹⁾ Ж. 33₃₈; ²⁾ 33₃₈₉; ³⁾ 41₁₀₅; ⁴⁾ 15₁₁₂₋₅₁₆, 16₇₄₁; ⁵⁾ 15₅₁₇; ⁶⁾ 15₅₁₄, 16₇₂₂.



Послѣдними, въ смыслѣ хронологическаго порядка, кислородсодержащими соединениями, къ которымъ А. М. примѣнилъ дѣйствіе іодистаго аллила и цинка, были ангидриды одноосновныхъ кислотъ. Раньше всѣхъ былъ произведенъ опытъ съ искуснымъ ангидридомъ ¹⁾. Оказалось, что при этой реакціи, веденной въ присутствіи эфира, получается диаллилметилкарбинолъ съ лучшимъ выходомъ и въ болѣе чистомъ видѣ, чѣмъ при дѣйствіи іодцинкаллила на уксусноэтиловый эфиръ. Схема реакціи слѣдующая:



Опытъ показалъ, что кромѣ спирта образуется всегда еще его сложный эфиръ:



Примѣненіе этой реакціи было распространено при участіи учениковъ А. М-а съ количественными видоизмѣненіями реагирующихъ веществъ и на ангидриды пропіоновой, масляной и изомасляной кислотъ ¹⁾ съ такими же благоприятными результатами, какъ и при укусномъ ангидридѣ.

Полученныя вышеописанными способами вещества представляли громадный и во многихъ случаяхъ интересный матеріалъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій. Обработка этого матеріала дала возможность не только А. М-у вывести не одну здравую химическую идею, но запасла также нѣкоторыхъ сотрудниковъ его на многіе годы химической экспериментальной работой, имѣющей немаловажное значеніе для общаго развитія химіи.

Установка строенія получаемыхъ спиртовъ производилась на основаніи ихъ эфировъ, галоидныхъ соединений и продуктовъ окисленія.

Имѣвшіеся препараты чистыхъ непредѣльныхъ спиртовъ и ихъ укусныхъ эфировъ позволяютъ А. М-у вывести соотношенія между точками кипѣнія спирта и соотвѣтствующаго ему укуснаго эфира ²⁾. Сопоставленія эти показали, что укусные эфиры кипятъ выше спиртовъ въ среднемъ на 18,⁰4 и что при замѣнѣ каждой метильной группы на аллильную точка кипѣнія возвышается въ предѣлахъ 34,⁰25—41,⁰5. По химическимъ превращеніямъ для непредѣльныхъ спиртовъ характерно отношеніе къ бромѣ и окисленіе.

(¹ Ж. 39,₁₂₂₂; ²) 9,₁₇

Благодаря нетруднымъ способамъ найденнымъ А. М. для получения спиртовъ, примѣняются новые или извѣстные уже методы превращенія ихъ въ соотвѣтственные непредѣльные углеводороды.

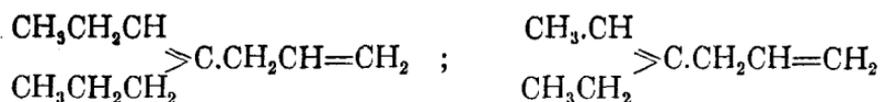
Въ то время знакомство съ непредѣльными углеводородами и ихъ строеніемъ было еще очень бѣдно фактами. Приготовление *n*-бутиловаго алкоголя и диэтилкарбинола позволяетъ черезъ ихъ іодюры и отщепленіе элементовъ іодистаго водорода перейти къ амилену и бутилену и, опираясь на выведенную раньше законность о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодоводорода, опредѣлить ихъ строеніе. Присоединяя затѣмъ къ этимъ углеводородамъ бромъ и замѣняя его, въ образованныхъ такимъ образомъ бромистыхъ соединеніяхъ, водными остатками получаютъ и изслѣдуются гликолы и продукты окисленія послѣднихъ азотной кислотой ¹⁾.

Нѣкоторые спирты этиленоваго ряда, полученные изъ кетоновъ, тоже превращаются въ соотвѣтственные углеводороды. Способъ этого превращенія конечно другой, чѣмъ вышеописанный. Здѣсь путемъ отнятія элементовъ воды при помощи сѣрной кислоты достигается полученія углеводородовъ. Поставленные опыты доказали, что взбалтываніе спирта съ крѣпкой сѣрной кислотой ведетъ къ полимеризаціи, между тѣмъ какъ нагрѣваніе до 100° съ разведенной кислотой чаще даетъ въ результатѣ продуктъ не полимеризованный.

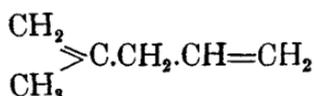
Первымъ былъ изслѣдованъ А. Зайцевымъ и В. Никольскимъ одинъ изъ углеводородовъ $C_{12}H_{20}$, полученный изъ аллилдиметилкарбинола при нагрѣваніи послѣдняго около недѣли въ запаянной трубкѣ съ равнымъ объемомъ разведенной сѣрной кислоты. Тщательныя изслѣдованія его отношеній къ бромъ, соляной кислотѣ и хромовой смѣси не привели къ окончательному заключенію о его строеніи ²⁾; Н. Альбицкимъ была опредѣлена также его свѣтопреломляющая способность ³⁾. Полученіемъ и дальнѣйшимъ изученіемъ двухъ другихъ углеводородовъ $C_{10}H_{18}$ и C_8H_{14} , образующихся подобно первому при дегидратациі аллилдипро-

¹⁾ Ж. 7₂₇₃, 814; ²⁾ 15₁₃₁; ³⁾ 15₅₂₄.

пилкарбинола и аллилдиэтилкарбинола, занимался съ успѣхомъ С. Н. Реформатскій¹⁾ и, опредѣливъ количества присоединяющагося къ нимъ брома и продукты окисленія хромовой смѣсью, заключилъ о существованіи въ каждомъ изъ нихъ двухъ этиленныхъ связей, что подтверждалось также ихъ оптическими свойствами (И. Канонниковъ). Строеніе ихъ на основаніи вышеуказанныхъ реакцій представляется въ слѣдующемъ видѣ:



Изученіе углеводорода C_6H_{10} , полученнаго А. и М. Зайцевыми²⁾ вмѣстѣ съ углеводородомъ $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$, при дегидратации аллилдиметилкарбинола выпало на долю Е. Любарскаго³⁾. Онъ приготовилъ его отнятіемъ элементовъ хлористаго водорода посредствомъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали отъ хлорюра аллилдиметилкарбинола. Послѣ изученія главнѣйшихъ его превращеній, оказалось, что углеводородъ представляетъ собою несимметрическій метилаллилэтиленъ съ формулой строенія.



Дѣйствіемъ іодцинкаллина на этиловые эфиры нѣкоторыхъ двусосновныхъ предѣльныхъ кислотъ были получены соответственныя оксикислоты. Первой изъ нихъ и вообще первой оксикислотой двухатомной одноосновной ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3$, была получена, какъ уже упоминалось, кислота диаллилщавелевая⁴⁾. Надъ разработкой вопроса о ея свойствахъ, превращеніяхъ и строеніи работали: Е. Шацкий⁵⁾, С. Баратаевъ⁶⁾, П. Буличъ⁷⁾, С. Фокинъ⁸⁾. Исслѣдованія эти имѣютъ не только частное значеніе, какъ показавшія химическія отношенія упомянутой кислоты, но

1) Ж. 15_{129:518}; 2) 8₃₆₉; 3) 32₁₄₀; 4) Ж. 9₂₄; 5) 17_{61:88}; 6) 17₃₀₇; 7) 19_{73:97}; 8) 22₃₂₂.

и, какъ увидимъ ниже, немаловажное общее значеніе въ особенности для разъясненія вопроса о процессахъ окисленія.

Въ лабораторіи А. М. Зайцева подвергались окисленію различныя соединенія. Въ то время за недостаткомъ фактическаго матеріала, такъ какъ извѣстны были лишь работы Р и н н е и Т о л л е н с а объ окисленіи аллиловаго спирта, окисленіе непредѣльныхъ спиртовъ было очень мало разработано. Результаты окисленія диаллилкарбинола, диаллиметилкарбинола и аллилдиметилкарбинола рѣшаютъ основную законность окисленія веществъ съ многократными связями. По этому поводу А. М. говоритъ слѣдующее: „мы думаемъ, что главнымъ пунктомъ для окисленія является не углеродный атомъ, связанный съ гидроксиломъ, но углеродные пай, связанные двойною связью“. Въ этихъ словахъ можно усматривать зачатокъ той мысли, что при помощи умѣло подобраннаго окислителя по продуктамъ окисленія имъ непредѣльныхъ соединеній можно будетъ опредѣлять положеніе многократныхъ связей въ исходныхъ веществахъ. Эту мысль своего учителя Е. Е. Вагнеръ облекъ, какъ извѣстно, въ форму законности.

Что касается расщепленія частицы по мѣсту двойной связи подъ влияніемъ окислительныхъ процессовъ, то правило относительно этого факта было дано Кекуле, но матеріаль, полученный Бертелло и Бултеровымъ противорѣчилъ, выведенной правильности. Въ то время еще не были установлены строго опредѣленныя условія окисленія, что конечно мѣшало пользоваться этимъ процессомъ, какъ методомъ. Общеупотребляемыми окислителями служили то хромовая смѣсь, то азотная кислота и лишь немногіе при мѣняли растворы марганцовакаліевой соли.

Существовавшіе методы опредѣленія положенія этиленовой связи въ частицѣ страдали или недостаточной общностью, или неособенной точностью. Такъ, выведенная Марковниковымъ законность о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодистаго водорода и элементовъ воды, даетъ возможность превратить данный углеводородъ въ галлодагидридъ соотвѣтствующаго ему спирта или же въ самый спиртъ и такимъ образомъ узнать строеніе исходнаго углеводорода. Но такъ какъ не всѣ этиленовые углеводороды съ одинаковою легкостью вступаютъ въ реакціи при-

соединения и часто для этого требуется повышенная температура, при которой возможны изомеризационные процессы, то и методъ этотъ оказывается не всегда надежнымъ.

Другимъ методомъ являлся тогда довольно общій способъ Э л ь т е к о в а, состоящій въ томъ, что полученный изъ углеводорода дѣйствіемъ на него брома бромюръ нагрѣвался съ водой и окисью свинца до 140°. Строение образовавшихся такимъ образомъ алдегидовъ или кетонровъ проливалось свѣтъ на положеніе двойной связи въ исходномъ веществѣ. Но, какъ извѣстно, въ такихъ условіяхъ изъ углеводородовъ могутъ получаться кромѣ желаемыхъ α -дибромюрровъ еще и другіе, а также довольно высокая температура опыта способствуетъ во многихъ случаяхъ осмоленію получаемыхъ алдегидовъ.

Началомъ выработки общаго надежнаго метода для опредѣленія положенія двойной связи слѣдуетъ считать изслѣдованія Т а н а т а р а надъ окисленіемъ растворомъ марганцовокалиевой соли кислотъ фумаровой и малеиновой. Повтореніе этихъ работъ позволяетъ К е к у л е въ 1880 г. сдѣлать наблюденіе о присоединеніи гидроксировъ къ непредѣльнымъ кислотамъ и вывести правило, о которомъ уже упоминалось. Однако важное значеніе дѣйствія минеральнаго хамелеона для изслѣдованія непредѣльныхъ кислотъ и вообще непредѣльныхъ соединений не было достаточно оцѣнено до появленія въ свѣтъ въ 1885 г. работы А. М-а объ окисленіи растворомъ перманганата олеиновой и элаидиновой кислотъ ¹⁾. Въ этой работѣ А-у М-у впервые удалось доказать общность этой реакціи и для одноосновныхъ кислотъ, и приготовить путь Е. Е. Вагнеру для еще большаго обобщенія этого метода.

Что касается взглядовъ А-а М-а на механизмъ процесса окисленія, то онъ допускалъ, что въ первую фазу реакціи присоединяется кислородъ, во вторую имѣетъ мѣсто присоединеніе воды, т. е. гидратация. Такимъ именно образомъ объясняется нпр. дѣйствіе азотной кислоты на диаллищавелевую съ образованіемъ соотвѣтственнаго лактона—тетраоксиоктолактона. Со временемъ, послѣ работъ

¹⁾ Ж. 17₄₁₇.

Е. Е. Вагнера, взглядъ этотъ долженъ быть существенно измѣниться.

Обильный матеріалъ синтетически полученныхъ непредѣльныхъ спиртовъ изслѣдуется по отношенію его къ окислителямъ, преимущественно къ щелочному раствору марганцовокаліевой соли. Опыты ведутся по большей части съ 5% перманганатомъ и лишь впоследствии концентрація вводимаго въ реакцію минеральнаго хамелеона уменьшается до 1%. Эти первоначальныя условія не ведутъ, конечно, къ возможности уловить продукты первой фазы реакціи—многоатомные алкоholes, а получаютъ оксикислоты болѣе бѣдныя углеродомъ, чѣмъ исходный спиртъ. Изъ алкоholes съ однимъ радикаломъ аллиломъ происходятъ тогда гомологи этиленмолочной кислоты, изъ алкоholes съ двумя аллилами—гомологи оксиглутаровой кислоты. Наблюдается, значитъ, окисленіе и распадъ частицы по мѣсту двойной связи. Полученныя этимъ путемъ нѣкоторыя предѣльныя оксикислоты дѣйствіемъ на нихъ водуотнимающихъ веществъ (разведенной сѣрной кислоты) подвергаются дегидратации, превращаясь въ соотвѣтствующія непредѣльныя кислоты. Такимъ образомъ нпр. изъ аллилдиметилкарбинола получена β -диметилэтиленмолочная (оксивалериановая) кислота, а затѣмъ β -диметилакриловая (ангеликовая) ¹⁾. Окисленіемъ аллилдипропилкарбинола, аллилдипропилкарбинола получены соотвѣтственно кислоты: β -дипропилэтиленмолочная, β -диэтилэтиленмолочная ²⁾,— а окисленіемъ диаллилэтилкарбинола β -метилоксиглутаровая кислота ³⁾ и т. д. Вышеуказанные переходы усердно разрабатывались въ Казанской лабораторіи; о томъ свидѣтельствуетъ больше десятка печатныхъ работъ, въ которыхъ кромѣ А-а М-а принимали участіе слѣдующіе его ученики: Земляничинъ ⁴⁾, Сорокинъ ⁵⁾, Рябининъ ⁶⁾, Широковъ ⁷⁾, Лебединскій ⁸⁾, Альбицкій ⁹⁾, Устиновъ ¹⁰⁾, Покровскій ¹¹⁾, Таланцевъ ¹²⁾ и другіе.

Послѣ того какъ А. М. при окисленіи олеиновой кислоты перманганатомъ получилъ диоксистеариновую и по-

¹⁾ Ж. 11₃, 11₃₁, 17₄₃₉, ²⁾ 11₄₀₆, ³⁾ 11₃₆₅, ⁴⁾ 11_{3,31,400}, ⁵⁾ 11₃₈₈, ⁶⁾ 11₃₉₄,
⁷⁾ 13_{4,40,116}, ⁸⁾ 13₃₇, ⁹⁾ 15₅₀₆, ¹⁰⁾ 17₄₃₉, ¹¹⁾ 32₆₈, 32₆₈.

слѣ цѣнныхъ по отношенію къ детальной разработкѣ метода окисленія хамелеономъ работъ Е. Е. Вагнера, изъ тѣхъ же одноатомныхъ непредѣльныхъ спиртовъ приготовляются осторожнымъ окисленіемъ соотвѣтствующіе имъ предѣльные многоатомные алкоголи: изъ спиртовъ съ одной этиленной связью—глицерины, изъ спиртовъ съ двумя этиленными связями—пентиты. Аллилметилкарбиноль ¹⁾ и аллилгексилкарбиноль ²⁾ дали соотвѣтственные глицерины, а диаллилметилкарбиноль ³⁾ и диаллилпропилкарбиноль ⁴⁾—соотвѣтственные пятиатомные алкоголи.

Къ нѣкоторымъ полученнымъ такимъ путемъ глицеринамъ примѣняется дѣйствіе разведенной сѣрной кислоты съ цѣлю изучить продукты дегидратаци. Получаются спиртоокиси; изъ нихъ первой по времени является спиртоокись, исходнымъ матеріаломъ для которой служилъ аллилметилтретичнобутилкарбиноль ⁵⁾, а затѣмъ спиртоокиси генетически связанныя съ аллилметилпропилкарбиноломъ, аллилметилэтилкарбиноломъ и аллилметилбутилкарбиноломъ ⁶⁾.

Вышеуказанныя многочисленныя изслѣдованія въ области одноатомныхъ спиртовъ являются отправнымъ пунктомъ для работъ С. Н. Реформатскаго о полученіи изъ одноатомныхъ непредѣльныхъ спиртовъ многоатомныхъ алкоголей путемъ присоединенія къ первымъ хлорноватистой кислоты.

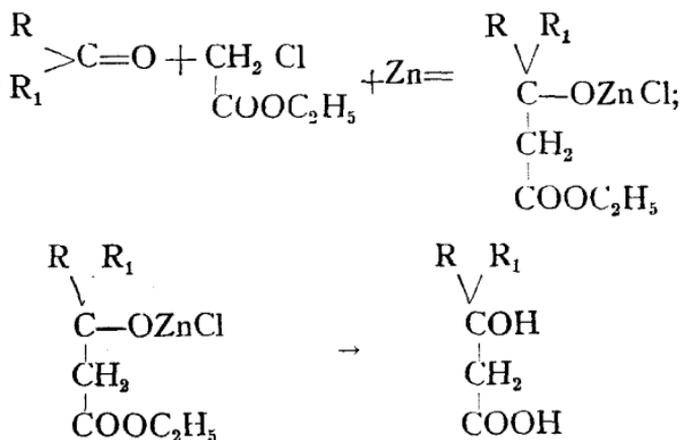
До того времени многоатомные спирты получались почти исключительно по способу Вюрца. Этимъ именно способомъ М. Зайцевъ и Діевъ старались получить пентитъ изъ диаллилкарбинола ⁷⁾, но онъ для полученія спиртовъ большей атомности оказался мало практическимъ. Послѣ того, какъ Эльтековъ обратилъ свое вниманіе на реакцію Каріуса относительно присоединенія хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ соединеніямъ и изъ добытыхъ такимъ образомъ хлоргидриновъ получилъ рядъ окисей способныхъ соединяться съ водой, переходя при этомъ въ гликолы путь для полученія многоатомныхъ спиртовъ былъ намѣченъ.

Пользуясь своимъ новымъ методомъ С. Н. Реформатскій приготовилъ и изслѣдовалъ глицерины изъ аллилдид-

¹⁾ Ж. 24₁₀₈; ²⁾ 24₄₇₁; ³⁾ 32₈₁; ⁴⁾ 33₂₁; ⁵⁾ 32₇₈₀; ⁶⁾ 36₅₃₉; ⁷⁾ 13₂₅₀, 17₅₁₂.

метилкарбинола, аллилдиэтилкарбинола, аллилметилпропилкарбинола ¹⁾, а также окиси пятиатомнаго спирта ²⁾ изъ диаллилкарбинола и четырехатомнаго ³⁾ изъ диаллила, надъ которымъ въ свое время работаль В. Сорокинъ ⁴⁾.

Кажется умѣстнымъ упомянуть здѣсь о работахъ С. Н. Реформатскаго, касающихся новаго синтеза двухатомныхъ одноосновныхъ кислотъ изъ кетоновъ ⁵⁾. Исслѣдованія эти начаты были по предложенію А. М. Зайцева въ Казани, а выполнены С-мъ Н-мъ частью въ Геттингенѣ, частью въ Гейдельбергѣ. Дѣйствіемъ цинка и монохлороуксуснаго эфира на кетоны получаютъ этиловые эфиры β-оксикислотъ, а омыленіемъ послѣднихъ самыя оксикислоты. Были изслѣдованы въ этомъ направленіи: ацетонъ, диэтилкетонъ, метилпропилкетонъ и бутиронъ.



Оказывается значитъ, что пользуясь новымъ методомъ можно синтезировать третичныя β-оксикислоты.

Въ виду аналогіи строенія кетоновъ съ алдегидами являлась надежда, что изъ послѣднихъ тѣмъ же путемъ удастся получать вторичныя оксикислоты ⁶⁾. Произведенныя опыты привели однако къ другимъ результатамъ; они показали, что и въ этомъ случаѣ на счетъ цинка и монохлороуксуснаго эфира происходитъ образованіе хлороцинкоорганическаго соединенія, но оно дѣйствуетъ на алдегидъ лишь полимеризующимъ образомъ.

¹⁾ Ж. 17₁₇₇₁, 21₂₇₄; ²⁾ 21₂₉₅; ³⁾ 21₃₂₀; ⁴⁾ 10₃₆₄, 306; 11₃₆₅, 277; ⁵⁾ 19₂₉₆; 22₄₄; ⁶⁾ 22₁₉₄.

Описание изслѣдованій, вытекавшихъ изъ новыхъ методовъ данныхъ А. М. Зайцевымъ для получения непредѣльныхъ спиртовъ отвлекло насъ далеко въ сторону отъ другихъ не менѣ важныхъ вопросовъ, одновременно разрабатываемыхъ А. М. и его сотрудниками.

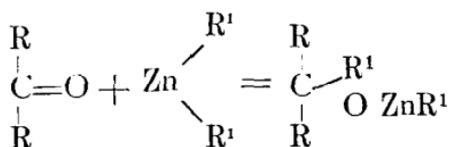
Къ такимъ принадлежитъ нпр. вопросъ о продуктѣ возстановленія хлористаго сукцинила. Еще въ 1873 г. А. М., возстановляя хлористый сукцинилъ получилъ соединеніе состава C_4H_6O ¹⁾ и впоследствии призналъ его янтарнымъ алдегидомъ, опираясь на аналогію своей работы съ работами Кольбе и Вишина ²⁾ надъ хлористымъ фталидомъ. Работы Гессерта ³⁾ и Бредта ⁴⁾ перемѣнили такой первоначальный взглядъ на это вещество и дали возможность опредѣлить его ангидридную натуру. Такимъ образомъ былъ полученъ первый лактонъ — бутиролактонъ ⁵⁾.

Послѣ синтеза диэтилкарбинола изъ іодистаго этила съ цинкомъ и муравьиного эфира, послѣ изслѣдованія Е. Е. Вагнера о синтезѣ нѣсколькихъ вторичныхъ спиртовъ изъ алдегидовъ при дѣйствіи цинкоорганическихъ соединеній, слѣдовало ожидать, что и кетоны тоже будутъ соединяться съ цинкалками и, образованныя такимъ образомъ соединенія, обработанныя водой, дадутъ третичные спирты. Имѣющіяся по этому вопросу литературныя данныя противорѣчили выведенному выше ожиданію. Такъ, работы Ритта и Бейльштейна ¹⁾, Бутлерова и Павлова ²⁾ о ацетонѣ и Павлова ³⁾ о метилэтилкетонѣ, метилизопропилкетонѣ, метилизобутилкетонѣ—показали, что кетоны отдаютъ цинкалкамъ воду и уплотняются. Тутъ то А. М. ставитъ себѣ вопросъ, не обусловливается ли указанное уклоненіе по сравненію съ алдегидами тѣмъ обстоятельствомъ, что всѣ до того времени изслѣдованные кетоны содержатъ рядомъ съ карбонильной группой метиль, а слѣдовательно имѣютъ такое строеніе, что легко даютъ, теряя воду, продукты уплотненія. Подвергнутые дѣйствію іодистаго этила и цинка кетоны, не содержащіе метила по ближайшему сосѣдству съ карбонилемъ, самымъ

1) Ann. 171₂₅₈; 2) Zeit. f. Chem. 1866₃₁₅; 3) Ber. B. 10₁₄₄₅; 4) Ber. B. 13₇₄₈; 5) Ж. 13₄₇₉; 6) Ann. 126₂₄₅; 7) Z. 1864₂₈₅; 8) Ж. 8₃₁₅; 319.

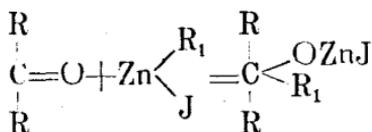
блестящимъ образомъ подтвердили мысль Зайцева ¹⁾. Такимъ образомъ былъ найденъ переходъ отъ кетоновъ къ предѣльнымъ третичнымъ спиртамъ.

Что касается хода этого превращенія, то на первыхъ порахъ А. М. съ учениками сдѣлалъ предположеніе, что сначала образуются цинкалкилы, которые затѣмъ присоединяются къ карбонильной группѣ, точно также, какъ это происходитъ при дѣйствіи свободныхъ цинкалкиловъ на алдегиды и щавелевые эфиры и такимъ образомъ получаютъ цинкмоноалкилалкоголяты соответственныхъ спиртовъ. Впослѣдствіи однако изслѣдованія П. Меншикова ²⁾, произведенныя подъ руководствомъ А-а М-а привели къ иному толкованію механизма этого синтеза. Они опирались на томъ, что, если вышеизложенное мнѣніе справедливо, то слѣдуетъ ожидать, что и при дѣйствіи свободныхъ цинкалкиловъ на кетоны не содержащіе по сосѣдству съ карбонильной группой метила должны образоваться цинкмоноалкилалкоголяты третичныхъ спиртовъ:



Съ цѣлью выяснитъ этотъ вопросъ произведены опыты съ цинкэтиломъ и бутирономъ въ количествахъ отвѣчающихъ вышеуказанному равенству. Оказалось, что при этомъ не образуется цинкмоноэтилалкоголята этилдипропилкарбинола, а потому и механизмъ реакціи долженъ быть другой. Предположеніе, что іодистый этиль или цинкъ могутъ играть въ этомъ случаѣ роль катализаторовъ тоже не оправдалось. Здѣсь, значитъ, необходимо допустить такой же ходъ реакціи, какой принимается А. М. Зайцевымъ для образованія непредѣльныхъ третичныхъ спиртовъ изъ кетоновъ при помощи іодистаго аллила и цинка. Здѣсь именно долженъ реагировать на кетонъ іодцинкалкиль аналогичный по составу іодистому аллилу:

¹ Ж. 17₁₇₈; ²) 19₃₈.



Окончательно убѣдились въ этомъ, изслѣдуя содержаніе кетоновъ къ готовому іодцинкакилу.

Изъ всего сказаннаго вытекають слѣдующіе выводы: 1) свободные цинкакилы не способны вступать въ реакцію съ кетонами, подобную той, какая имѣетъ мѣсто съ алдегидами и щавелевыми эфирами. Метильные кетоны подъ вліяніемъ цинкакиловъ уплотняются, а неметильные даютъ, повидимому, молекулярныя соединенія, которыя отъ воды снова распадаются на кетоны и углеводороды предѣльные, отвѣчающіе цинкакиламъ; 2) іодцинкакилы метильные кетоны уплотняютъ, а неметильные кетоны реагируютъ съ первыми совершенно такъ же, какъ съ іодистымъ аллиломъ и цинкомъ, и даютъ третичные спирты.

Ограниченіемъ послѣдняго вывода является фактъ, что въ такомъ направленіи реагируютъ съ кетонами вполнѣ чисто только смѣси цинка съ іодюрами низшихъ спиртовъ метиловаго и этиловаго, между тѣмъ какъ уже іодистый пропиль претерпѣваетъ расщепленіе на углеводородъ ряда $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ іодистый водородъ, который затѣмъ, въ присутствіи цинка даетъ продукты возстановленія кетоновъ, т. е. вторичные спирты ¹⁾.

Такимъ образомъ было синтезировано нѣсколько спиртовъ, исходя изъ бутирона ²⁾, диэтилкетона ³⁾, этилпропилкетона ⁴⁾.

Физическія свойства нѣкоторыхъ изъ этихъ спиртовъ послужили матеріаломъ Ф. Флавицкому ⁵⁾ для его статьи „О соотношеніи температуръ кипѣнія одноатомныхъ спиртовъ съ ихъ химическимъ строеніемъ“.

Побочными продуктами этого превращенія являются иногда непредѣльные этиленовые углеводороды; строеніе нѣкоторыхъ изъ нихъ было выяснено ⁶⁾.

¹⁾ Ж. 17₅₃₉; ²⁾ 17₅₁₇, 524; ³⁾ 17₅₂₉, 19₄₄; ⁴⁾ 19₅₉₇, 595; ⁵⁾ 19₃₆₉ ⁶⁾ 19₅₉₅, 599

Добытые факты вмѣстѣ съ трудомъ Е. Е. Вагнера „Объ отношеніи алдегидовъ къ цинкорганическимъ соединеніямъ“ показали, что способность кислородсодержащихъ органическихъ веществъ соединяться съ цинкалками и іодцинкмоноалкалами обусловливается присутствіемъ въ первыхъ карбонильной группы. Для полнѣйшаго убѣжденія были продѣланы въ этомъ направленіи опыты съ парaldeгидомъ ¹⁾. Результаты показали, что въ данномъ случаѣ хотя и образуется вторичный бугиловый спиртъ, но въ такомъ незначительномъ количествѣ, что нужно думать, что образованіе его происходитъ на счетъ укуснаго алдегида, происходящаго изъ парaldeгида въ условіяхъ реакціи. Слѣдовательно она протекаетъ согласно съ тѣмъ предположеніемъ, какое высказалъ Вагнеръ о взаимодѣйствіи іодцинкалка на парaldeгидъ. Если же сдѣлать это допущеніе, то необходимо признать, что это положеніе имѣетъ силу и по отношенію къ іодцинкалкамъ.

Разсмотрѣнная уже выше, по поводу исторіи примѣненія минеральнаго хамелеона какъ окислителя, работа А-а М-а „О реакціи окисленія олеиновой и элаидиновой кислотъ марганцовокаліевой солью въ щелочномъ растворѣ“ была начальной статьей большого ряда изслѣдованій въ области непредѣльныхъ кислотъ, въ особенности олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой, а также рицинолеиновой и льняной. Кромѣ окисленія KMnO_4 ²⁾, при чемъ получились соответственныя окислительныя кислоты подвергались различнымъ превращеніямъ и благодаря этому удалось установить частичную формулу льняной кислоты ³⁾; такъ напр. путемъ отнятія элементовъ воды отъ олеиновой ⁴⁾ и элаидиновой ⁴⁾ кислотъ получена одна и та же оксистеариновая кислота; путемъ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодоводорода — выдѣлены новые изомеры — изоолеиновая ⁵⁾ и изоэруковая кислоты ⁶⁾ и изслѣдованы переходы отъ элаидиновой къ изоолеиновой ⁷⁾, отъ брассидиновой къ изоэруковой и эруковой ⁸⁾. Опираясь на извѣстные случаи прямого соединенія съ двусѣрнистыми кислотами щелочами малеиновой и фумаровой кислотъ, при-

¹⁾ Ж. 21₉; ²⁾ 17₄₁₇, 19₂₉₉, 21₁₇, 13, 24₄₉₉; ³⁾ 21₂₀₃; ⁴⁾ 18₃₂₈; (⁵⁾ 30¹³¹; ⁶⁾ 18₂₄₂, 20₃₈₈; ⁷⁾ 24₄₆₆; ⁸⁾ 24₄₉₂.

чемъ реакція происходитъ съ образованіемъ солей предѣльныхъ сульфокислотъ за счетъ двойной углеродной связи, М., К. и А. З а й ц е в ы дѣйствуютъ тѣмъ же реагентомъ на олеиновую и эруковую кислоты—онѣ переходятъ соответственно въ элаидиновую и брассидиновую кислоты. Тутъ же замѣчается, что на превращеніе вліяетъ сѣрнистая кислота и выходъ элаидиновой кислоты находится въ прямой зависимости отъ количества взятой въ реакцію сѣрнистой кислоты ¹⁾. Заключеніемъ всѣхъ этихъ работъ является кратенькая, по обыкновенію, „Замѣтка“ ²⁾ А. М. разъясняющая строеніе и изомерию кислотъ: $C_{18}H_{34}O_2$ и $C_{22}H_{42}O_2$.

Вопросъ однако не исчерпывается: его подробно изучаетъ А. А л ь б и ц к і й, и своими изслѣдованіями надъ содержаніемъ при возстановленіи продуктовъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ кислотамъ олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой проливаетъ свѣтъ на нѣкоторыя важныя, хотя въ общихъ чертахъ уже извѣстныя, превращенія этихъ кислотъ ³⁾. Онъ также, изслѣдуя дѣйствіе уксуснаго ангидрида на нѣкоторыя жирныя кислоты ²⁾, даетъ новый удобопримѣнимый способъ полученія ихъ ангидридовъ, состоящій въ нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ кислоты съ уксуснымъ ангидридомъ. Этимъ методомъ получены ангидриды пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и эруковой кислотъ.

Для большей полноты настоящаго очерка прилагается таблица работъ, вышедшихъ изъ Казанской лабораторіи за время пребыванія въ ней А. М. З а й ц е в а и напечатанныхъ въ „Журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества“, а также въ нѣкоторыхъ другихъ періодическихъ изданіяхъ. Изъ таблицы ясно какой громадный химическій капиталъ былъ внесенъ въ науку А. М.-ъ, капиталъ, отъ котораго проценты еще долгое время получать будутъ какъ русскіе, такъ и иностранные химики.

¹ Ж. 24₁₇₄; ² 24₅₀₄; 31₇₆, 100; 31₁₀₈, 106.

Списокъ учениковъ А. М. Зайцева,

работы которыхъ напечатаны въ Ж. Р. Ф.-Х. О.

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Александровъ П. | 28. Канонниковъ И. |
| 2. Альбицкій А. | 29. Казанскій А. |
| 3. Андреевъ Г. | 30. Кононовичъ Н. |
| 4. Арбузовъ А. | 31. Лебединскій В. |
| 5. Баратаевъ С. | 32. Лебедевъ И. |
| 6. Бенингъ А. | 33. Лопаткинъ М. |
| 7. Богородскій А. | 34. Лукашевичъ К. |
| 8. Боянусъ А. | 35. Луньякъ А. |
| 9. Буличъ П. | 36. Львовъ В. |
| 10. Вагнеръ Д. | 37. Любарскій Е. |
| 11. Вагнеръ Е. | 38. Любарскій И. |
| 12. Вагнеръ Е. (младшій). | 39. Максимовичъ С. |
| 13. Введенскій В. | 40. Матвѣевъ В. |
| 14. Гнѣдинъ А. | 41. Марко Д. |
| 15. Гордонъ А. | 42. Меньшиковъ П. |
| 16. Горталовъ А. | 43. Михновичъ П. |
| 17. Грабовскій Н. | 44. Музуровъ Н. |
| 18. Діевъ В. | 45. Никольскій В. |
| 19. Емельяновъ М. | 46. Панфиловъ И. |
| 20. Жуковскій М. | 47. Петровъ К. |
| 21. Жуковскій С. | 48. Печниковъ А. |
| 22. Зайцевъ М. | 49. Покровскій А. |
| 23. Зайцевъ М. (младшій). | 50. Реформатскій А. |
| 24. Зайцевъ Н. | 51. Реформатскій С. |
| 25. Зайцевъ К. | 52. Рябининъ К. |
| 26. Зайцевъ П. | 53. Садовень. |
| 27. Земляницынъ А. | 54. Самосадскій А. |

- | | |
|--------------------|----------------------|
| 55. Симоновъ И. | 64. Устиновъ Д. |
| 56. Смиренскій А. | 65. Фокинъ С. |
| 57. Соколовъ Е. | 66. Кн. Хованскій С. |
| 58. Сорокинъ В. | 67. Хоновскій Б. |
| 59. Сырневъ. | 68. Чеботаревъ А. |
| 60. Спиридоновъ Н. | 69. Шацкій Е. |
| 61. Таланцевъ З. | 70. Шестаковъ В. |
| 62. Таліевъ К. | 71. Широковъ А. |
| 63. Урванцовъ Л. | 72. Щербаковъ А. |
-

СПИСОКЪ РАБОТЪ А. М. ЗАЙЦЕВА

и его учениковъ.

1. А. Зайцевъ. „О диамидосалициловой кислотѣ“. (Кандидатская диссертація). Ann. 133₃₂₁.
2. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі циановокислаго калия на монохлороуксусный этильный эфиръ“. Ann. 133₃₂₂.
3. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі циановокислаго калия на монохлороуксусный этильный эфиръ“. Ann. 135₂₂₉.
4. А. Зайцевъ. „О новомъ рядѣ органическихъ сѣрнистыхъ соединеній. Диссертація на степень доктора философіи Лейпцигскаго универс.“. Ann. 139₃₅₄.
5. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі іодистаго мѣтила на сѣрнистые мѣтиль и этиль“. Ann. 144₁₄₅.
6. А. Зайцевъ. О дѣйствиі азотной кислоты на сѣрнистые мѣтиль и этиль“. Ann. 144₁₄₈.
7. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі азотной кислоты на нѣкоторыя органическія соединенія двуатомной сѣры и о новомъ рядѣ органическихъ сѣрнистыхъ соединеній полученномъ при этой реакціи“. Казань, 1867. (Магистр. дис.)
8. К. Лукашевичъ. „О дѣйствиі азотной кислоты на двусѣрнистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ. Z. 1868 г. (4), 641.
9. К. Лукашевичъ. „Отношеніе тиоаце-

- тогого эфира и тиоацетоваго ангидрида къ азотной кисл.“ Z. 1868 г. (4)
642.
10. К. Лукашевичъ. „Отношеніе іодистаго этила и іодистаго ацетила къ тиоуксусному ангидриду и іодистаго ацетила къ сѣрнистому этилу“. Z. 1868 г. (4).
643.
11. М. Зайцевъ. „О сродствѣ сѣры въ сѣрнистомъ амилъ-эфилъ“. Ж. 2₄₇.
12. М. Зайцевъ. „О дѣйстви цинкъ-натрія на смѣсь іодистаго эфила или мѣфила съ уксуснымъ ангидридомъ“. Ж. 2₄₉.
13. А. Самосадскій. „О дѣйстви-пятибромистаго фосфора на бромистый ацетиль. Ж. 2₅₂.
14. А. Зайцевъ. „Законность относительно прямого присоединенія кислорода къ нѣк. орган. соединеніямъ двуэквивалентной сѣры и о дѣйстви іодистаго этила на дву-сѣрнистый эфилъ“ Ж. 2₅₃.
15. А. Зайцевъ. „Новый способъ превращенія жирн. кислотъ въ соотвѣт. имъ алкоголи; п—бутиловый алк. и его превращеніе во вторично бутиловый алк.“ Ж. 1₂₂₆; 2_{251,29}
16. А. Зайцевъ. „О возстановленіи хлористаго сукцинила“. Ж. 5₃₉₂.
17. А. Зайцевъ и Н. И. Грабовскій. „О нѣк. сѣрнистыхъ производныхъ изомерныхъ бутильныхъ алкоголей: п—бутильный меркаптанъ и сѣрнистый бутиль“. Ж. 5₃₉₃.
18. Е. Вагнеръ и А. Зайцевъ. „Синтезъ диэтилъ карбинола, новаго изомера амильнаго алкоголя“. Ж. 6₂₉₀.
19. Канонниковъ и Зайцевъ. „Новый синтезъ вторичнаго бутильнаго алкоголя“. Ж. 6₃₀₈.
20. А. Зайцевъ. „Къ вопросу о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ Н₂ въ органическихъ соединеніяхъ“. Ж. 7₂₈₉.
21. Е. Вагнеръ и А. Зайцевъ. „О бром-

- стомъ амиленѣ и амиловомъ гликолѣ изъ диэтил-карбинола“.
22. И. Вагнеръ и Е. Зайцевъ. „Пре-
вращеніе диэтилкарбинола въ метилпропил-
карбинолъ“.
23. Н. Грабовскій и Е. Зайцевъ. „О
бромистомъ бутиленѣ и бутиловомъ гли-
колѣ изъ п-бутильнаго алкоголя“.
24. И. Канонниковъ и А. Зайцевъ (пред.
сообщ.). „Попытка приготовленія вторич-
наго спирта съ радикалами этиломъ и ал-
лиломъ“.
25. М. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Диаллил-
карбинолъ“.
26. А. Зайцевъ и В. Сорокинъ (пред.
сообщ.) „Дѣйствиіе іодистаго аллила и Zn
на уксусный эфиръ“.
28. М. Зайцевъ. „Синтезъ и свойства ди-
аллилкарбинола“.
28. И. Канонниковъ и А. Зайцевъ.
„О дѣйствиіи смѣси іодистаго аллила съ іоди-
стымъ этиломъ и цинка на муравейный
эфиръ“.
29. М. и А. Зайцевы. „Синтезъ и свой-
ства аллилдиметилкарбинола“.
30. В. Сорокинъ. „Диаллилметилкарбинолъ“.
31. А. Зайцевъ. „Замѣтка объ образова-
ніи и свойствахъ непредѣльныхъ спиртовъ“.
32. М. Зайцевъ. „Диаллилщавелевая ки-
слота“.
33. М. Зайцевъ и И. Канонниковъ.
„Замѣтка о приготовленіи іодистаго аллила
и уксуснаго ангидрида“.
34. А. Зайцевъ. „Къ вопросу о превраще-
ніи диэтилкарбинола въ метилпропилкарби-
нолъ: синтезъ и свойства диэтилуксусной
и метилпропилуксусной кислотъ“.
35. В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Объ оки-
сленіи диаллила“.
36. П. и А. Зайцевы. „О диаллилпропил-
карбинолъ“.

Ж. 7₂₉₃.

Ж. 7₃₀₂

Ж. 7₃₁₄, 7₃₁₇.

Ж. 7₂₁₈.

Ж. 7₃₂₈.

Ж. 8₄₂.

Ж. 8₃₄₁.

Ж. 8₃₅₉.

Ж. 8₃₆₃.

Ж. 9₁₂.

Ж. 9₁₇.

Ж. 9₂₄.

Ж. 9₃₁.

Ж. 10₁₀₇.

Ж. 10₂₃₅.

Ж. 10₂₇₉.

37. П. и А. Зайцевы (пред. сообщ.). „О аллилдипропилкарбинолъ“. Ж. 10₃₂₅.
38. П. и А. Зайцевы. „Объ аллилдипропилкарбинолъ“. Ж. 10₃₃₉.
39. А. Широковъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Объ аллилдизтилкарбинолъ“ Ж. 10₃₆₄.
40. А. Зайцевъ. „Замѣтка о строеніи нѣк. непредѣльныхъ углеводовъ“. Ж. 10₃₆₅.
41. А. Широковъ и А. Зайцевъ. „Объ аллилдизтилкарбинолъ“. Ж. 10₃₉₃.
42. В. Сорокинъ. „Объ окисленіи диаллила и происходящаго изъ него гексильнаго гликола“. Ж. 10₃₉₆.
43. Рябининъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „О диаллилизопропилкарбинолъ“. Ж. 11₃.
44. Земляницынъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Объ окисленіи валеріановой кислоты изъ аллилдиметилкарбинола“. Ж. 11₃.
45. К. Рябининъ и А. Зайцевъ. „О диаллилизопропилкарбинолъ“. Ж. 11₂₉.
46. А. Земляницынъ и А. Зайцевъ. „Къ исторіи оксивалерьяновой кислоты, происходящей при окисленіи аллилдиметилкарбинола“. Ж. 11₃₁.
47. В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Строеіе диаллила“. Ж. 11₃₆₅.
48. В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Образов. β -метилоксиглутаровой кисл. изъ диаллилэтилкарбин.“. Ж. 11₃₆₅.
49. Рябининъ (пред. сообщ.). „О метильн. и этильн. эф. диаллилкарбин. и объ образующейся изъ перваго эф. β -метоксиглутаровой кисл.“. Ж. 11₈₆₅.
50. Земляницынъ (пред. сообщ.). „Объ аллилметилпропилкарбинолъ и β — метилпропилэтиленмолочной кисл.“. Ж. 11₃₆₅.
51. Широковъ (пред. сообщ.) „О β -дипропил. и β -дизтилэтиленмолочныхъ кисл. и объ окисленіи аллилдиметилкарбинола и диаллилкарб.“. Ж. 11₃₆₅.

52. В. Сорокинъ. „Сгроеніе диаллила“. Ж. 11₃₇₇.
53. В. Сорокинъ. „Образованіе β -метил-оксиглутаровой кисл. изъ диаллилметилкарбинола“. Ж. 11₃₈₈.
54. К. Рябининъ. „О метильномъ и этильномъ эфирахъ диаллилкарбинола и объ образующейся изъ перваго эфира β -метоксиглутаровой кисл.“ Ж. 11₂₉₄.
55. А. Земляницынъ. „Объ аллилметилпропилкарб. и объ образующ. изъ него β -метилпропилэтиленмолочной кисл.“ Ж. 11₄₀₀.
56. А. Широковъ. „Объ β -дипропил- β -диэтилэтиленмолочной кислотахъ и объ окисленіи KMnO_4 аллилдиметилкарбин. и диаллилкарбинола“. Ж. 11₄₀₃.
57. А. Широковъ (пред. сообщ.). „О превращеніи оксивалеріановой кис. (изъ аллилдиметилкарбинола) въ изопропилуксусную и объ іодоизопропилуксусной“. Ж. 13₄.
58. В. Лебединскій. „Объ аллилдизопропилкарбинолѣ и образованіи изъ него β -диизопропилэтиленмолочной кислоты“. Ж. 13₃₇.
59. А. Широковъ. „О превращеніи оксивалеріановой кисл. изъ аллилдиметилкарбинола въ изопропилуксусной кисл. и о β -іодоизопропилуксусную кисл.“ Ж. 13₄₀.
60. А. Широковъ. „Къ характеристикѣ β -диэтилъ-и β -дипропилэтиленмолочной кислоты“. Ж. 13₁₁₆.
61. А. Зайцевъ. „Новыя изслѣдованія Са Ва солей диэтилъ и метилпропилуксусной кислоты“. Ж. 13₁₂₀.
62. А. Зайцевъ. „О продуктѣ возстановленія хлористаго сукцинила и п-(γ) оксипутириновой кис.“ Ж. 13₄₇₉.
63. А. Смиренскій. „О диаллилэтилкарбинолѣ“. Ж. 13₄₉₈.
64. А. Зайцевъ. „Превращеніе бутириноваго лактона въ п-бутириновую кис.“ Ж. 13₅₅₅.
65. В. Діевъ. „Изслѣдованіе вещества, пе-

- регоняющагося въ предѣлахъ 165°—185°, получаемаго какъ побочный продуктъ при добываніи аллилдиметилкарбинола“. Ж. 15₁₁₃.
66. В. Никольскій и А. Зайцевъ. „Изслѣдованіе углеводов. $C_{12}H_{20}$, получаемаго изъ аллилдиметилкарбинола“. Ж. 15₁₃₁.
67. С. Реформатскій. „Изслѣдованіе углеводорода $C_{10}H_{18}$, получаемаго изъ аллилдипропилкарбинола“. Ж. 15₁₃₉.
68. А. Альбицкій. „Изслѣдованіе β -дипропилакриловой кисл., получаемой изъ β -дипропилэтиленмолочной кисл.“ Ж. 15₃₀₉.
69. М. Попаткинъ. „Изслѣдованіе продукта реакціи C_3H_5J и Zn на эпихлоргидринъ“. Ж. 15₃₁₄.
70. В. Шестаковъ. „Составъ одного побочнаго продукта, получаемаго вмѣстѣ съ диаллилкарбиноломъ“. Ж. 15₅₁₆.
71. Е. Шацкій. „Реакція смѣси іодистаго аллила съ іод. первич. изобутиломъ въ присутствіи Zn на ацетонъ“. Ж. 15₅₁₇.
72. С. Реформатскій. „Изслѣдованіе углеводорода C_8H_{14} , получаемаго изъ аллилдиэтилкарбинола“. Ж. 15₅₁₈.
73. Н. Альбицкій. „О свѣтопреломляющей способности углеводорода $C_{12}H_{20}$, получаемаго изъ аллилдиметилкарбинола“. Ж. 15₅₂₄.
74. М. Попаткинъ. „Изслѣдованіе продукта реакціи C_3H_5J и Zn на эпихлоргидринъ“. Ж. 16₇₃₂.
75. Н. Кононовичъ. „Изслѣдованіе изопропилированнаго аллилдиметилкарб. и его метильнаго эфира“. Ж. 16₇₄₁.
76. Е. Шацкій. „Изслѣдованіе диаллилщавелевой к., ея солей и нѣкот. ея превращеній“. Ж. 17₆₁.
77. Е. Шацкій. „Замѣтка о приготовленіи щавелеваго этильнаго эфира“. Ж. 17₈₈.
78. С. Реформатскій (пред. сообщ.). „Полученіе многоатомныхъ спиртовъ и ихъ производныхъ при посредствѣ $HCIO$ “. Ж. 17₁₇₇.

79. А. З а й ц е в ъ (пред. сообщ.). „Синтезъ третич. предѣльн. спиртовъ изъ кетонновъ“. Ж. 17₁₇₈.
80. А. З а й ц е в ъ. „О реакціи окисленія олеиновой и элаидиновой кисл. KMnO_4 въ щелочномъ растворѣ“. Ж. 17₄₁₇.
81. А. Альбицкій и В. Никольскій. „О нелетучемъ продуктѣ окисленія углеводор. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ изъ аллилдиметилкарбинола“. Ж. 17₄₃₅.
82. Д. Устиновъ. „Изслѣдованіе β —диметил-акриловой, к. получаемой изъ β —диметилэтиленмолочной к., образующейся при окисленіи аллилдиметилкарбинола“. Ж. 17₄₃₂.
83. С. Баратаевъ. „Изслѣдованіе реакціи $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ съ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на шавелевый этильный эфиръ“. Ж. 17₄₉₈.
84. С. Баратаевъ. „Изслѣдованіе метоксилдиаллилуксусной кислоты“. Ж. 17₅₀₇.
85. В. Діевъ. „Изслѣдованіе уксуснаго эфира получаем. изъ 4 бромистаго уксуснаго эфира диаллилкарбинола дѣйствіемъ CH_3COOAg “. Ж. 17₅₁₂.
86. А. Чеботаревъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на бутиронъ: синтезъ этилпропилкарбинола“. Ж. 17₅₁₇.
87. А. Горталовъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи $\text{CH}_3\text{J}+\text{Zn}$ на бутиронъ: синтезъ метилдипропилкарб.“ Ж. 17₃₂₄.
88. С. Баратаевъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}+\text{Zn}$ на диэтилкетонъ. Синтезъ триэтилкарбинола“. Ж. 17₅₂₉.
89. Д. Устиновъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}+\text{Zn}$ на бутиронъ: образованіе дипропилкарбинола“. Ж. 16₃₃₃.
90. М., К. и А. Зайцевы. „Къ исторіи оксистеариновыхъ кислотъ различнаго происхожденія“. Ж. 18₃₂₈.
91. А. Зайцевъ. „А. М. Бутлеровъ. Матеріалы къ біографіи его и очеркъ его экспериментальныхъ работъ“. Ж. 19₁₃.

92. П. Меньшиковъ. „О дѣйстви цинк-этила и іодцинкэтила на бутиронъ“. Ж. 19₃₈.
93. А. Реформатскій. „О дѣйстви CH_3J и Zn на диэтилкетонъ. Синтезъ диэтилметилкарбинола“. Ж. 19₄₄.
94. П. Буличъ. „Объ окисленіи HNO_3 диаллилщавелевой кисл.“ Ж. 19₇₃.
95. П. Буличъ. „О дѣйстви H_2SO_4 на диаллилщавелевую кислоту“ Ж. 19₉₇.
96. В. Матвѣевъ и С. Жуковскій. „О дѣйстви на малоновый эфиръ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn , и $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ и Zn “. Ж. 19₂₁₇.
97. С. Реформатскій (пред. сообщ.). „Новый синтезъ двуатомнымъ одноосновныхъ кислотъ изъ кетонъ“. Ж. 19₂₃₈.
98. В. Діевъ и А. Реформатскій (пред. сообщ.). „Объ окисленіи рициноленовой и льняной (изъ льняного масла) кислотъ KMnO_4 въ щелочномъ растворѣ“. Ж. 19₂₉₂.
99. Ф. Флавицкій. „О соотношеніи темп. кипѣнія одноатомныхъ спиртовъ съ ихъ химическимъ строеніемъ“. Ж. 19₃₆₉.
100. Е. Соколовъ. „О дѣйстви CH_3J и Zn на этилпропилкетонъ“. Ж. 19₅₈₇.
101. Е. Соколовъ. „О дѣйстви $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на этилпропилкетонъ“. Ж. 19₅₉₅.
102. Е. Соколовъ. „Изслѣдованіе углеводородовъ C_8H_{16} и C_9H_{18} , получаемыхъ изъ метилдипропилкарбинола и этилдипропилкарбинола“. Ж. 19₅₉₉.
103. С. Жуковскій. „О дѣйстви $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на малоновый этильный эфиръ“ Ж. 19₆₀₁.
104. В. Матвѣевъ. „О дѣйстви $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ и Zn на малоновый этильный эфиръ“. Ж. 19₆₄₃.
105. Н. Спиридоновъ. „Къ исторіи діоксистеариновой к., получаемой окисленіемъ обыкновенной олеиновой кислоты KMnO_4 въ щелочномъ растворѣ“. Ж. 19₆₄₆.

106. М., К. и А. З а й ц е в ы. „Изслѣдованіе новаго изомера олеиновой кис. твердой олеиновой“ Ж. 20₃₈₉.
107. В. В е д е н с к і й. „Дѣйствіе $C_2 H_5 J$ и Zn на паралдегидъ“ Ж. 21₉.
108. Л. У р в а н ц о в ы. „Окисленіе эруковой кисл. $KMnO$ въ щелоч. растворѣ“ Ж. 21₁₂.
109. В. Д і е в ы. „Окисленіе рицинолеиновой к. $KMnO_4$ въ щелоч. растворѣ“ Ж. 21₁₇.
110. А. З а й ц е в ы. „Замѣтка по поводу двухъ послѣднихъ работъ объ окисленіи эруковой и рицинолеиновой кислотъ“ Ж. 21₂₄.
111. А. Р е ф о р м а т с к і й. „Изслѣдованіе льняной кислоты“ Ж. 21₂₀₃.
112. С. Р е ф о р м а т с к і й. „Синтезъ нѣкот. глицериновъ при посредствѣ $HCIO$ “ Ж. 21₂₇₄.
113. С. Р е ф о р м а т с к і й. „Изслѣдованіе первой окиси пятиатомнаго спирта изъ диаллилкарбинола“ Ж. 21₂₉₅.
114. С. Р е ф о р м а т с к і й. „Первая окись четырехатомнаго спирта изъ діаллила“ Ж. 21₃₂₀.
115. С. Р е ф о р м а т с к і й. „Дѣйствіе Zn и монохлоруксуснаго эфира на кетоны и алдегиды“ Ж. 22₄₄.
116. С. Р е ф о р м а т с к і й. „Дѣйствіе Zn и монохлоруксуснаго эфира на алдегиды“ Ж. 22₁₉₄.
117. Н. З а й ц е в ы. „Анализъ сѣрной воды изъ Алексѣевского источника близъ Самары“ Ж. 22₅₁₉.
118. С. Ф о к и н ы. „Окисленіе диаллилщавелевой кисл. $KMnO_4$ “ Ж. 22₅₂₂.
119. Н. З а й ц е в ы. „Аллилметилкарбиноль и его окисленіе въ соотвѣтствующій глицеринъ“ Ж. 24₄₃₈.
120. А. Б о я н у с ы. „Аллилметилгексилкарбиноль и его окисленіе въ соотвѣтствующій глицеринъ“ Ж. 24₄₇₁.
121. И. П а н ф и л о в ы. „Этилметилпропилэтиленгликоль“ Ж. 24₄₇₅.

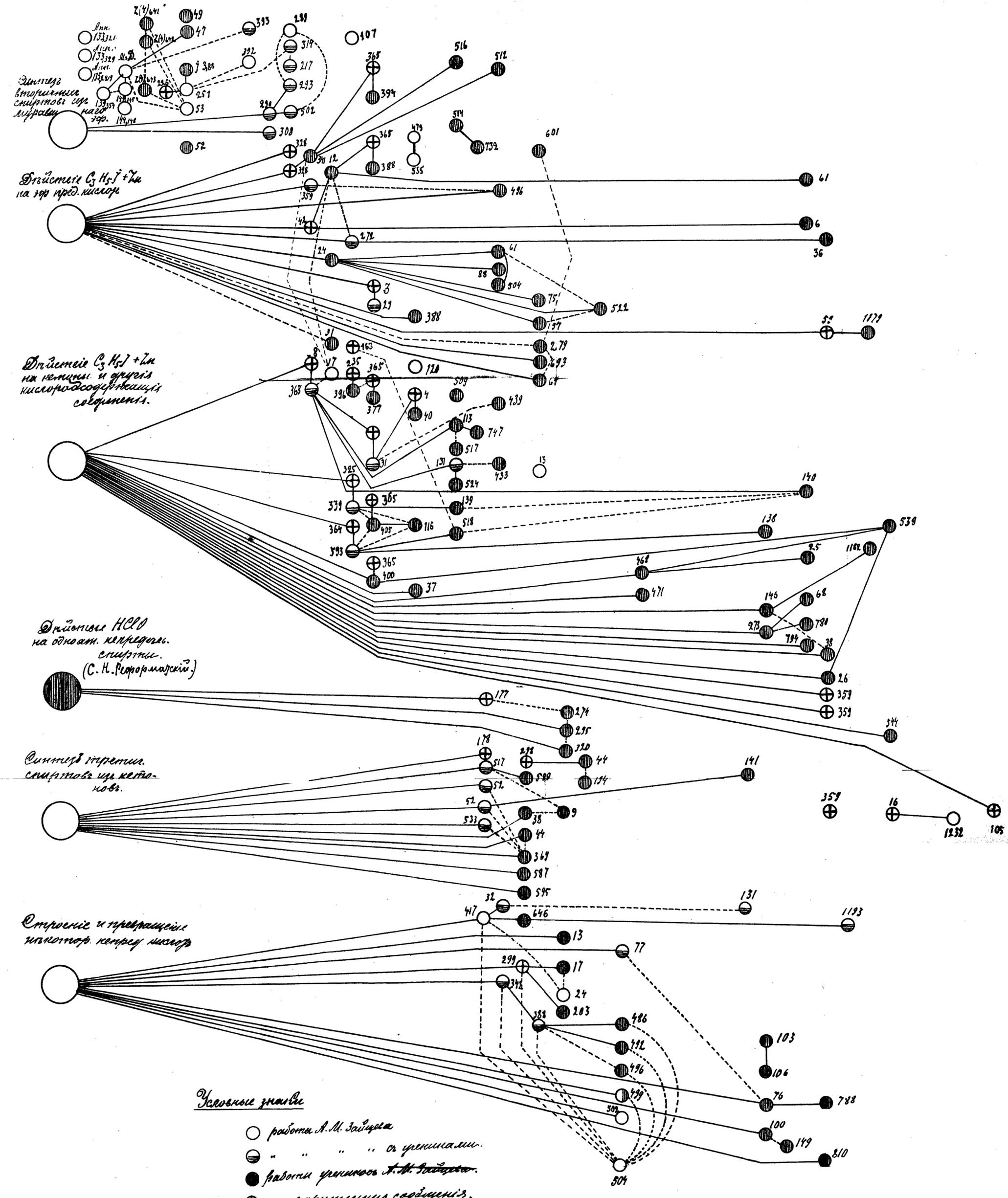
122. М., К. и А. Зайцевы. „О дѣйствиі дву-
сѣрнистокислаго натрія и сѣрнистой ки-
слоты на олеиновую и эруковую кисл.“ Ж. 24₅₇₇.
123. П. Александровъ и Н. Зайцевъ.
„Объ изоэруковой кислотѣ“. Ж. 24₄₈₆.
124. И. Лебедевъ. „Превращеніе элаиди-
новой к. въ изоэруковую и эруковую кис.“ Ж. 24₄₉₆.
125. Н. Зайцевъ. „Превращеніе брасиди-
новой к. въ изоэруковук и эруковую кис.“ Ж. 24₄₉₆.
126. М. Жуковскій. „Окисленіе брасиди-
новой к. KMnO_4 въ щелочномъ ра-
створѣ“. Ж. 24₄₉₀.
127. З. Таланцевъ. „Къ исторіи бегеновой
кислоты“. Ж. 24₅₀₂.
128. А. Зайцевъ. „Замѣтка по вопросу о
строеніи олеиновой, эруковой и изомер-
ныхъ имъ кислотъ“. Ж. 24₅₀₄.
129. Е. Любарскій. „Изслѣдованіе жид-
кихъ кислотъ тюленьяго жира“. Ж. 30₄₅.
130. А. Щербаковъ и А. Зайцевъ.
„О дѣйствиі H_2SO_4 на элаидиновую
кислоту“. Ж. 30₁₃₁.
131. А. Богородскій. „Глицеринъ изъ ал-
лилдипропилкарбинола“. Ж. 30₁₃₃.
132. М. Зайцевъ (младшій). „О метилди-
этилэтиленѣ“. Ж. 30₁₄₁.
133. А. Богородскій и И. Любарскій.
„Объ аллилэтилфенилкарбинолѣ“. Ж. 30₁₄₆.
134. А. Гнѣдинъ. „Объ аллилметилтретич-
нобутилкарбинолѣ“. Ж. 30₂₇₃.
135. А. Альбицкій. „Къ вопросу объ изо-
меріи между олеиновой и элаидиновой,
эруковой и брасидиновой кислотами“. Ж. 31₇₆.
136. А. Альбицкій. „О хлорстеариновой
кислотѣ“. Ж. 31₁₀₀.
137. А. Альбицкій. „Дѣйствиіе уксуснаго
ангидрида на нѣкот. жирныя кислоты“. Ж. 31₁₀₃.
138. М. Емельяновъ и А. Альбиц-
кій. „Объ элаидиновомъ ангидридѣ“. Ж. 31₁₀₆.

139. С. Максимовичъ. „Пятиатомный спиртъ изъ метилдиаллилкарбинола“ Ж. 32₆₁.
140. А. Покровский. „ β -метилэтилэтилен-молочная и β -метилэтилакриловая кислота“ Ж. 12₆₅.
141. З. Таланцевъ. „ β -метилтретичнобутилэтиленмолочная кислота“ Ж. 32₆₉.
142. Е. Любарскій. „Углеводородъ C_6H_{10} изъ аллилдиметилкарбинола“ Ж. 32₁₄₀.
143. А. Казанскій (подъ руководств. А. Альбицкаго). „О дѣйстви бромоводорода на рицинолеиновую к. и на ея ацетильное производное“ Ж. 32₁₄₉.
144. А. Печниковъ. „О дѣйстви H_2SO_4 на глицеринъ, получаемый изъ аллилметилтретичнобутилкарбинола“ Ж. 32₇₈₀.
145. Е. Вагнеръ (младшій). „Объ аллилметилизопропилкарбинолѣ“ Ж. 32₇₉₄.
146. К. Талиевъ. „Объ аллилметилбутилкарбинолахъ съ нормальнымъ и вторичнымъ бутиломъ“ Ж. 33₂₆.
147. Д. Марко. „Пятиатомный спиртъ изъ диаллилпропилкарбинола“ Ж. 33₃₆.
148. А. Арбузовъ. „Объ аллилметилфенилкарбинолѣ“ Ж. 33₃₉.
149. С. Реформатскій и Н. Лукашевичъ (пред. сообщ.). „О дѣйстви Zn на смѣсь ацетоуксуснаго эфира съ CH_3J и C_3H_5J “ Ж. 33₃₅₉.
150. Гордонъ (пред. сообщ.) „О дѣйстви $C_3H_5J + Zn$ на камфору“ Ж. 33₃₅₉.
151. Казанскій (пред. сообщ.). „О дѣйстви $C_3H_5J + Zn$ на этильный эфиръ янтарной кислоты“ Ж. 33₃₅₉.
152. А. Альбицкій. „Къ вопросу объ изомерии между олеиновой и элаидиновой, эруквой и брассидиновой кислотами“ Ж. 33₇₈₈.
153. А. Альбицкій. „Окисленіе непредѣльн. кислотъ реагентомъ Каро“ Ж. 34₈₁₀.
154. А. Казанскій. „Объ отношеніи янтарноэтильнаго эфира къ C_3H_5J въ присут-

- ствіи Zn. Синтезъ γ -диаллилбутиролактона и его свойства“. Ж. 35₁₁₇₉.
155. П. М и х н о в и ч ъ. „О β -этилфенилэтиленмолочной к.“ Ж. 35₁₁₉₈.
156. Н. и А. З а й ц е в ы. „Отношеніе нѣкот. солей диоксистеаринзвой кисл., получаемой окисленіемъ $KMnO_4$ олеиновой к. въ щелочномъ растворѣ при нагрѣваніи до высокой t^{00} “. Ж. 35₁₁₉₃.
157. А. З а й ц е в ъ (пред. сообщ.). „Объ отношеніи іодцинкаллина къ уксуному ангидриду“. Ж. 36₁₆.
158. Д. В а г н е р ъ, В. Л ь в о в ъ, А. Б е н и н г ъ. „О дѣйстви H_2SO_4 на нѣкот. глицерины, получаемые окисленіемъ непред. третич. спиртовъ ряда $C_n H_{2n-1}OH$ съ однимъ радикаломъ аллилъ“. Ж. 36₃₃₉.
159. Д. М а р к о. „Объ аллилметилизобутилкарбинолѣ“. Ж. 46₇₄₄.
160. А. З а й ц е в ъ. „О дѣйстви іодцинкаллина на ангидриды одноосновныхъ кислотъ“. Ж. 39₁₂₃₂.
161. М. З а й ц е в ъ (пред. сообщ.). „Синтезы въ ряду моноциклическихъ кетоновъ при помощи іодцинкаллина“. Ж. 41₁₀₅.
-

Семантическое изображение работ А. М. Зайцева и его учеников

Года - 1865 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 1900 01 02 03 04 05 06 07 08 09 1910.
 по том. №. - 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42



Условные знаки

- работы А. М. Зайцева
- " " " " с учениками.
- работы учеников А. М. Зайцева.
- ⊕ предварительные сообщения.

Года 1865 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 1900 01 02 03 04 05 06 07 08 09 1910.
 тема №. 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42
 3 1 3 3 1 6 0 0 2 2 7 5 4 9 14 0 8 0 9 2 14 2 16 1 8 3 0 9 0 0 0 0 0 0 5 4 8 7 2 3 3 0 0 1 0 1 0

Какъ произошла современная химія.

Памяти фантъ Гоффа.

Проф. В. В. Курилова.

Содержаніе: § 1. Краткое жизнеописаніе фантъ Гоффа. § 2. Химія среди другихъ „общихъ“ наукъ и главнѣйшіе этапы въ развитіи современной химіи. § 3. Роль фантъ Гоффа въ установленіи основныхъ этаповъ. § 4. Сопоставленіе основныхъ моментовъ современной химіи и заключеніе

§ 1. Яковъ Генрихъ фантъ Гоффъ (Jacobus Henricus van't Hoff) родился 30-го августа 1852 года въ городѣ Роттердамѣ; отецъ его занимался медицинской практикой; мать происходила изъ купеческой семьи. Среднее образованіе получилъ въ Роттердамѣ въ учебномъ заведеніи съ программой примѣрно нашихъ реальныхъ училищъ. Окончивши среднюю школу 17 лѣтъ, онъ въ 1869 году поступилъ въ политехническую школу въ городѣ Дельфтѣ, гдѣ и окончилъ со званіемъ технолога, употребивши на прохожденіе курса лишь два года вмѣсто обычныхъ трехъ лѣтъ. Въ 1871 г. фантъ Гоффъ поступаетъ въ Лейденскій университетъ, что удается ему лишь съ особаго разрѣшенія министра, такъ какъ, по выраженію его био-

графа ¹⁾: „онъ не имѣлъ познаній по склоненію „шева“ или „ашо“,—въ Голландіи, какъ и у насъ въ Россіи, въ университетъ поступаютъ лишь лица, получившіе среднее образованіе въ классической гимназіи.

Черезъ годъ послѣ своего поступленія въ университетъ ф. Г. выдержалъ уже кандидатскій экзаменъ по математикѣ и физикѣ (обычно такой экзаменъ выдерживается черезъ три года пребыванія въ университетѣ) и отправился въ Германію гдѣ работалъ въ Боннѣ въ лабораторіи Кекуле.

„На берегахъ Рейна“ говоритъ биографъ ²⁾, провелъ ф. Г. чудное время; оригинальная нѣмецкая студенческая жизнь весьма ему нравилась, со многими молодыми людьми онъ близко познакомился. Между студентами были здѣсь представители разныхъ національностей: англичане, русскіе, нѣмцы— всѣ стремились въ Боннъ, одушевленные желаніемъ слушать изложеніе новыхъ теорій отъ самого ихъ родоначальника“, (проф. Кекуле, создателя теоріи строенія ароматическихъ углеводородовъ).

Несмотря на веселую студенческую жизнь ф. Г. съ пользою употребилъ свое время,—уже въ 1873 г. онъ напечаталъ въ журналѣ нѣмецкаго химическаго общества статью подъ заглавіемъ „О новомъ синтезѣ пропіоновой кислоты“. Въ томъ же году онъ возвратился на родину, въ Утрехтѣ выдержалъ свой докторскій экзаменъ и снова отправился за границу— на этотъ разъ въ Парижъ, гдѣ работалъ подъ руководствомъ Адольфа Вюртца. Это второе путешествіе было непродолжительно: уже въ 1874 г. ф. Г. снова въ Утрехтѣ, гдѣ защищаетъ свою докторскую диссертацию „Bijdrage tot de kennis van cyanazijnzuur en malonzuur“ („Матеріалы къ познанію ціаноксусной и малоновой кислотъ“) 22 дѣкабря 1874 г. Такимъ образомъ 22 лѣтъ фантъ Гоффъ получаетъ высшую ученую степень въ Голландіи, соотвѣтствующую русской степени магистра. Нельзя удивляться столь рѣдкой успѣшности, если принять во вниманіе, что уже въ дѣтскіе годы проявилась у фантъ Гоффа любовь къ естествознанію и, въ особенности любовь къ химіи. Химическіе опыты фантъ Гоффъ производилъ еще до поступленія въ среднюю школу, въ возрастѣ моложе 15 лѣтъ, когда обучался въ частной приготовительной

¹⁾ „Jacobus Henricus van't Hoff“ von D-r Ernst Cohen. Leipzig 1899.

²⁾ Loco cit.

школь. На эти первоначальные опыты по химии приглашались товарищи фантъ Гоффа и ихъ родители, причемъ съ присутствующихъ взималась небольшая входная плата, и собранныя такимъ образомъ деньги тратились на новые опыты. На ряду съ рано развившейся наклонностью къ занятіямъ по химии, будущій ученый обнаруживаетъ особый интересъ къ математикѣ „Мои математическія склонности“ говоритъ ф. Г. въ своей вступительной академической рѣчи въ Берлинѣ, „привели меня въ Лейденскій университетъ“.

Учебная дѣятельность ф. Г. началась въ 1876 г., когда онъ получилъ доцентуру по физикѣ въ ветеринарной школѣ въ Утрехтѣ, въ 1877 г. онъ началъ, въ качествѣ лектора, чтеніе лекцій по химии въ Амстердамскомъ высшемъ учебномъ заведеніи, которое въ томъ году было преобразовано въ университетъ изъ такъ называемаго „атенеума“, основаннаго въ 1632 году. Въ слѣдующемъ 1868 году ф. Г. получилъ званіе профессора химии, минералогіи и геологіи и 11 октября этого года, 26 лѣтъ отъ роду, читалъ свою вступительную лекцію подъ заглавіемъ „Фантазія въ наукѣ“.

Научная дѣятельность ф. Г. очень скоро обратила на него вниманіе и уже въ 1887 году, будучи 35 лѣтъ отъ роду, онъ получаетъ лестное приглашеніе занять каѳедру въ Лейпцигѣ; онъ отклоняетъ это приглашеніе, и тогда магистратъ города Амстердама, который содержитъ Амстердамскій университетъ, во вниманіе къ заслугамъ фантъ Гоффа, ассигнуетъ спеціальныя средства для постройки химической лабораторіи, каковая постройка производится подъ наблюденіемъ ф. Г. и заканчивается въ 1891 г. Берлинское химическое общество въ декабрѣ 1889 г. избираетъ ф. Г. своимъ почетнымъ членомъ. Въ 1894 г. ф. Г. получаетъ въ Лондонѣ медаль Деви, присуждаемую за научныя изслѣдованія; въ томъ же году Берлинскій университетъ предлагаетъ ф. Г. каѳедру физики, освободившуюся со смертію Кундта; наконецъ въ 1895 году ф. Г. получаетъ приглашеніе въ Берлинъ въ Прусскую Королевскую Академію Наукъ и одновременно съ тѣмъ въ Берлинскій университетъ. И здѣсь въ своей вступительной академической рѣчи, 1 іюля 1896 года, онъ говорилъ слѣдующее о планахъ своихъ научныхъ изслѣдованій:

„Въ какомъ направленіи я буду работать—это ясно: связь между химіей и математикой остается моей главной цѣлью“ и далѣе—„я оставилъ мое отечество именно потому, что я знаю,

какъ нѣмецкое знаніе проникнуто убѣжденіемъ, что культивированіе знанія во имя самого знанія лучше всего двигаетъ впередъ высочайшія цѣли человѣческихъ стремленій“.

10 декабря 1901 г., при первыхъ присужденіяхъ знаменитыхъ премій Нобеля, ф. Гоффъ получаетъ первую премію по химіи.

Почести, выпавшія на долю ф. Г., скончавшагося 1-го марта н. ст. 1911 г., являются безпримѣрными даже среди тѣхъ государствъ, гдѣ понимаютъ пользу науки и умѣютъ чтить ея дѣятелей. Безпримѣрными являются и тѣ идеи, которыя одухотворяли покойнаго творца современнаго знанія. Было бы достойнымъ его памяти, если бы удалось въ настоящемъ докладѣ изложить главнѣйшіе моменты нашей науки, придерживаясь по возможности тѣхъ взглядовъ и того характера мысли, которые присущи были ф. Г. Подобное воспроизведеніе дало бы возможность отгѣнить въ соотвѣствующихъ мѣстахъ роль самого ф. Г., какъ создателя того научнаго храма, который во всѣ времена поражалъ своимъ величіемъ всѣхъ тѣхъ, которые видятъ въ научномъ творчествѣ высшую задачу и цѣль человѣческаго существованія.

§ 2. „Считаю нужнымъ прежде всего упомянуть, что хотя главный моментъ въ величественномъ развитіи наукъ есть слѣдствіе практической пользы, приносимой ими, однако извѣстно, что одно только прямолинейное преслѣдованіе практической цѣли въ концѣ концовъ затрудняетъ ея достиженію“.. и далѣе — „когда дѣло касается исторіи развитія науки, первое мѣсто должно принадлежать теоріи“. Такими словами опредѣляетъ ф. Г. значеніе теоретическихъ наукъ въ рѣчи своей 1900 года, произнесенной на 72 съѣздѣ Общества нѣмецкихъ естествоиспытателей и врачей въ Ахенѣ ¹⁾.

Расчленяя науку, служащую чистому знанію, ф. Г. относитъ физику и химію къ разряду общихъ наукъ въ отличіе отъ наукъ конкретныхъ или специальныхъ. Такими общими науками, являются три основныя науки математики („А—наука о величинѣ, анализъ, обнимающій ариѣметику, алгебру и высшій анализъ; В—наука измѣреній и геометрія; С—механика, наука о силѣ и движеніи“) и далѣе — двѣ экспериментальныя науки естествознанія: физика и химія. Къ наукамъ кон-

¹⁾ Фантъ Гоффъ, Развитие точныхъ естественныхъ наукъ въ девятнадцатомъ вѣкѣ. Ж. Р. Ф. Х. О. т. 32, часть II, стр. 163.

кретнымъ или спеціальнымъ ф. Г. относить астрономію, метеорологію, географію и геологію. („Астрономія главнымъ образомъ изучаетъ то, что лежитъ внѣ нашей земли. Метеорологія—то, что находится надъ твердой земной поверхностью. Географія—самую эту поверхность. Геологія — то, что находится подъ ней“).

Опредѣливши положеніе физики и химіи среди другихъ наукъ, ф. Г. устанавливаетъ тѣ общія основныя положенія которыя обусловили развитіе этихъ общихъ наукъ. „Общія основныя начала этихъ наукъ“, говоритъ онъ, „высказаны были въ началѣ прошлаго столѣтія и благодаря ихъ идеально простому построенію въ существенномъ остались неизмѣнны. Первый переворотъ, которымъ мы обязаны истекшему столѣтію, совершился въ области механики. Она была, главнымъ образомъ, наукой, занимавшейся силой и движеніемъ, а превратилась въ науку о работѣ или энергіи. Такимъ образомъ въ механикѣ коренится уже великое открытіе девятнадцатаго вѣка—законъ сохраненія работы; и именно потому, что этотъ законъ такъ глубоко проникаетъ въ одну изъ основныхъ трехъ наукъ, онъ приобретаетъ такое обширное значеніе для всего знанія“.

Подвергнувши строгому расчлененію науки математическія, ф. Г. не считаетъ возможнымъ расчленять физику и химію и какъ путеводной нитью при изложеніи исторіи развитія этихъ наукъ, пользуется, согласно его выраженію, „двухстороннимъ изученіемъ явленій природы: съ одной стороны изучалась сила, съ другой—матерія. Согласно этому физика, главнымъ образомъ, наука объ измѣненіи силы или вѣрнѣе соответствующей ей работы, а химія—наука объ измѣненіяхъ матеріи“.

Физика главной задачей своей имѣетъ изученіе силъ природы или соответствующихъ имъ видовъ работы, и въ этомъ смыслѣ всѣ, научныя приобрѣтенія XIX в. приурочиваются къ той мысли, что все происходящее въ природѣ, объясняется чисто механическими явленіями движенія и проявленіями силы.

Устанавливая далѣе главнѣйшіе этапы современной химіи, ф. Г. подраздѣляетъ эту науку на двѣ области, изъ которыхъ въ одной разрабатываются представленія о веществѣ, а въ другой—представленія о химическомъ средствѣ ¹⁾.

¹⁾ Докладъ ф. Г. передъ секціей физической химіи на междуна-

Въ первой области имѣется цѣлый рядъ этаповъ, легшихъ въ основу современной химіи. Контролированіе химическихъ превращеній при помощи вѣсовъ приводитъ къ закону сохраненія вѣса при химическихъ реакціяхъ (Лавуазье) и законамъ постоянныхъ и кратныхъ отношеній. Эти законы были суммированы Дальтономъ въ плодотворномъ, хотя и гипотетическомъ представленіи объ атомахъ — этихъ не измѣняемыхъ частичкахъ, тождественныхъ для даннаго элемента, но различныхъ для различныхъ элементовъ.

Какъ изученіе вѣса привело къ идеѣ объ атомахъ, такъ изученіе другого физическаго свойства—объема и плотности привело къ представленію о молекулахъ. Эти молекулы, которыя можно представлять себѣ какъ созвѣздія атомовъ, являются необходимыми уже при Дальтоновскомъ представленіи. На основаніи объемныхъ отношеній реагирующихъ газовъ (Гей-Люссакъ) возможно было придти къ заключенію (Авогадро), что молекулы газовъ занимаютъ при тождественныхъ условіяхъ равные объемы; съ тѣхъ поръ имѣется надежный методъ опредѣленія относительныхъ вѣсовъ такихъ молекулъ.

Устанавливаются далѣе какъ свойства атомовъ, такъ и свойства молекулъ.

Физическое свойство, называемое теплоемкостью, приблизительно одинаково для различныхъ атомовъ,—иными словами для атомныхъ количествъ элементовъ количество теплоты, требуемое для даннаго повышенія температуры является постояннымъ (Дюлонгъ и Пти). Количество электричества, переносимое при электролизѣ различными атомами, мѣняется въ отношеніи цѣлыхъ чиселъ—единица—для калия, двѣ единицы для цинка (Фарадей) и т. д. Отсюда слѣдуетъ допущеніе, что электричество, какъ и матерія состоитъ изъ атомовъ, положительныхъ или отрицательныхъ и что матеріальные атомы способны съ ними соединяться (Гельмгольцъ). Дальнѣйшимъ свойствомъ атомовъ является способность ихъ при накачиваніи испускать опредѣленный наборъ свѣтовыхъ волнъ, производящій характерный прерывистый спектр (Бунзенъ и Кирховъ); является средство въ дѣлѣ открытія новыхъ ви-

довъ матеріи. Наконецъ обобщеніе Ньюландса, Менделѣева и Лотаръ Мейера, извѣстное подъ названіемъ періодической системы, обнимаетъ всѣ физическія свойства, исходя изъ утверждения, что они измѣняются съ возрастаніемъ атомнаго вѣса по періодическому закону. „Если бы моя программа“, говоритъ ф. Г. въ цитируемомъ докладѣ, „до извѣстной степени не исключала самыхъ послѣднихъ изслѣдованій, ограничивая меня лишь прошлымъ нашей науки, то я долженъ былъ бы рассмотретьъ еще одно физическое свойство—радиоактивность, которая, повидимому, также представляетъ собою свойство атомовъ. По крайней мѣрѣ я настоятельно обращаю ваше вниманіе на то обстоятельство, что способность дѣлать воздухъ проводящимъ электричество и характерный спектръ, при посредствѣ которыхъ открытъ былъ радій, суть свойства физическія“.

Представленіе о молекулахъ сводится къ тремъ важнѣйшимъ обобщеніямъ. Первое обобщеніе принадлежитъ Митчерлиху— это ученіе объ изоморфизмѣ: аналогичное молекулярное строеніе отвѣчаетъ аналогичной внѣшней кристаллической формѣ. Второй шагъ въ познаніи свойствъ молекулъ сдѣланъ былъ Пастеромъ—онъ вывелъ диссиметрію въ молекулярномъ строеніи изъ диссиметріи въ свойствахъ оптическихъ и кристаллографическихъ. Было предположено, что молекулы правовращающей винной кислоты и ея лѣвовращающаго антипода, имѣютъ аналогичное строеніе, отличаясь одна отъ другой какъ правая рука отъ лѣвой. Наконецъ третій шагъ въ дѣлѣ познанія молекулы былъ сдѣланъ открытіемъ способа опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ въ растворахъ (Рауль, Аррениусъ).

Вторая область химіи, сводящаяся къ изученію химическаго сродства, имѣетъ также нѣсколько вполне установленныхъ пунктовъ. „Вначалѣ сродство“, говоритъ ф. Г., „рассматривалось какъ сила и въ этомъ направленіи естественно было считать химическимъ агентомъ Ньютоніанское притяжаніе. Такъ это и было, когда Бертолле, а съ гораздо большимъ успѣхомъ Гульдбергъ и Вааге, приложили законы дѣйствія массъ къ проблемамъ сродства, формулировавъ отношеніе, извѣстное съ тѣхъ поръ подъ именемъ закона дѣйствующихъ

массъ, согласно которому сродство пропорціонально вѣсу въ единицѣ объема“.

„Въ настоящее время, однако, намъ хорошо извѣстно, что сродство обладаетъ специфической природой и не зависитъ просто отъ вѣса; напротивъ — наименѣе тяжелые элементы, вообще говоря, наиболѣе активны. Берцеліусъ построилъ свою систему, основываясь на томъ представленіи, что элементы имѣютъ специфическій электрическій характеръ, положительный или отрицательный и при соединеніи дѣйствуютъ электрическимъ притяжаніемъ. Въ этомъ направленіи Гельмгольцъ сдѣлалъ дальнѣйшій шагъ, введя въ учетъ количественную сторону. Разсматривая электрическіе заряды, найденные изъ законовъ Фарадея, онъ указалъ на весьма большую важность того факта, что притяженіе, напримѣръ, между отрицательнымъ зарядомъ хлора и положительнымъ водорода далеко превышаетъ гравитаціонное притяженіе массъ. Такимъ образомъ этимъ путемъ (т. е. примѣненіемъ въ химіи законовъ Ньютона) нельзя еще получить удовлетворительнаго представленія о сродствѣ“.

Представленіе о сродствѣ, по мнѣнію ф. Г., стало находить для себя плодотворное выраженіе съ того момента, когда изслѣдователи занялись изученіемъ работы сродства. Первымъ шагомъ въ этомъ направленіи онъ признаетъ постулаты Томсена и Бертело, согласно которому теплота, развивающаяся при химическомъ превращеніи отвѣчаетъ работѣ которую можетъ произвести сродство, — отсюда слѣдуетъ, что апіорное вычисленіе теплового эффекта реакціи позволяетъ предсказывать и ея направленіе, какъ сопровождающееся наибольшимъ выдѣленіемъ тепла. Этотъ постулатъ однако не оказался абсолютно надежнымъ; изученіе обратимыхъ процессовъ (Бертело и Пеанъ де-Сень Жилль, Девиль и Дебре) дало новые отправные пункты для ученія о сродствѣ; аналогично физическимъ явленіямъ, мы имѣемъ въ этихъ обратимыхъ химическихъ процессахъ условія равновѣсія, — подобно тому какъ мы можемъ имѣть совмѣстно воду и ея паръ при максимальномъ давленіи, точно также возможно и сосуществованіе двухъ химически различныхъ формъ матеріи. „Измѣненіе состоянія химическаго равновѣсія можетъ происходить подъ вліяніемъ температуры, электричества, свѣта, давленія. Если химическій процессъ протекаетъ при давленіи, лишь ничтожно меньшемъ того, которое можетъ задержать процессъ, то есть практически при предѣльномъ давленіи, то работа

средства при этомъ равна максимуму; и это количество всегда остается одно и тоже, независимо отъ природы противо-дѣйствующаго агента, будь это электричество, свѣтъ или что либо иное, поэтому въ этомъ максимумѣ работы мы имѣемъ точную мѣру средства“. „Весьма счастливымъ совпадениемъ говоритъ ф. Г. (Л. с). „явилось то обстоятельство, что такое представление о средствѣ сдѣлало возможнымъ примѣненіе къ химіи физическаго принципа, извѣстнаго подъ именемъ второго принципа термодинамики“ (Массье, Гиббсъ, Гельмгольцъ, Дюгемъ).

Такимъ образомъ главнѣйшимъ этапомъ ученія о средствѣ явилось приложеніе термодинамики къ установленію условій химическаго равновѣсія. Фантъ Гоффъ формулируетъ полученную систему отношеній, касающихся проблемы средства въ слѣдующихъ четырехъ пунктахъ:

1) „Средство можетъ быть измѣнено, какъ максимумъ количества работы, которую можетъ произвести химическій процессъ. Равновѣсіе имѣетъ мѣсто, когда это количество равно нулю.

2) Законъ дѣйствующихъ массъ можетъ быть выведенъ въ хорошо обоснованной и нѣсколько видоизмѣненной формѣ при ограниченіи его областью разрѣженныхъ газовъ и разведенныхъ растворовъ.

3) Принципъ Томсена-Бертело принимаетъ модифицированную форму въ правилѣ, что пониженіе температуры вызываетъ образованіе системы, которая развиваетъ теплоту. Съ этимъ правиломъ, на примѣръ, находится въ согласіи тотъ фактъ, что при обыкновенныхъ температурахъ вода является стойкой по сравненію съ гремучимъ газомъ, при высокихъ же температурахъ это отношеніе извращается, какъ это и было показано Девиллемъ.

4) Наконецъ, мы имѣемъ правило фазъ, указывающее, на примѣръ, въ какихъ случаяхъ химическія явленія сравнимы съ плавленіемъ и затвердѣваніемъ и въ какихъ—съ испареніемъ и сгущеніемъ“.

§ 3. Уже въ то время (въ 1874 г.), когда ф. Г. занимался, такъ сказать, ученическими работами по органическому синтезу въ Утрехтской лабораторіи проф. Мульдера, онъ опубликовалъ на голландскомъ языкѣ брошюру подъ заглавіемъ; „Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte, benevens een daarmee

samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen. Utrecht. J. Greven. 1784".

Въ этой брошюрѣ, съ очень длиннымъ заглавiемъ, но заключающей по объему менѣе одного печатнаго листа (11 стр.), указывалось, что господствующія структурныя формулы органической химiи располагають атомы во взаимной ихъ связи, изображая ихъ на плоскости; что такое расположенiе не отвѣчаетъ дѣйствительности, если принять во вниманiе реальность атомовъ (въ каковой въ то время никто не сомнѣвался), и что потому структурныя формулы должны изображаться пространственными конфигурацiями. Ф. Г. предлагаетъ, чтобы четыре средства связи углероднаго атома были направлены къ угламъ правильнаго тетраэдра, въ центрѣ котораго находится углеродный атомъ. „Ошибочно ищутъ многіе“, говоритъ Эрнстъ Кохенъ ¹⁾, биографъ фантъ Гоффа, „заслугу ф. Г. въ томъ фактѣ, что онъ ввелъ пространственное расположенiе атомовъ въ молекулѣ въ видѣ тетраэдра. Геніальность замысла заключается въ другомъ: именно въ тѣхъ слѣдствiяхъ, которыя онъ вывелъ изъ этого представлениа, и установленiе понятiя объ ассиметрическомъ углеродномъ атомѣ даетъ ему право называться основателемъ стереохимiи. Подъ ассиметрическимъ углероднымъ атомомъ разумѣется такой атомъ, который связанъ съ четырьмя между собою различными группами“.

Въ слѣдующемъ году указанная статья ф. Г. появилась на французскомъ языкѣ подъ заглавiемъ „La chimie dans l'espace“; а въ 1877 г. вышелъ нѣмецкiй переводъ, сдѣланный докторомъ Германомъ, съ предисловіемъ профессора Вислиценуса, подъ заглавiемъ „Die Lagerung der Atome im Raume“.

Голландское изданiе „краткой брошюры съ длиннымъ заглавiемъ“ было опубликовано въ сентябрѣ 1874 г.; въ ноябрѣ мѣсяцѣ того же года появилось въ „бюллетеняхъ Парижскаго Химическаго общества“ сообщенiе по тому же вопросу J. A. Le Bel: Sur les relations, qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions.

Два представителя знанiя—голландецъ и французъ—почти одновременно и независимо другъ отъ друга высказали оди-

¹⁾ Ernst Kohen „Jacobus Henricus van't Hoff“ 1899 г. стр. 15.

наковое представлѣніе: они по справедливости считаются создателями современной стереохиміи. Это новое ученіе очень быстро находитъ надлежащую оцѣнку и уже черезъ десять лѣтъ послѣ опубликованія труда ф. Г. почти нѣтъ ни одного химика, который бы не пользовался плодами новой идеи при своихъ работахъ ¹⁾. Насколько плодотворна была эта идея въ смыслѣ накопленія опытнаго матеріала, можно судить хотя бы по тому труду Бишофа (въ сотрудничествѣ съ Вальденомъ), который появился въ 1893—94 году и заключалъ въ себѣ до 1,000 страницъ текста, посвященнаго стереохиміи. (Bischoff „Handbuch der Stereochemie“ Unter Mitwirkung von P. Walden. Verlag v. H. Bechhold, Frankfurt a. M.). Дополненіемъ къ этой книгѣ являются вышедшія въ 1902 г. „Materialien der Stereochemie, in Form v. Jahresberichten bearbeitet“, въ 2 томахъ, гдѣ систематически, на 2000 страницахъ, обработано все, появившееся въ печати съ 1894 по 1902 годъ.

„Громадный успѣхъ стереохимической гипотезы“ говоритъ В. Оствальдъ ²⁾, другой біографъ ф. Г. „слѣдуетъ искать въ томъ, что при помощи ея сопоставляются два различныхъ фактическихъ соотношенія: связь между строеніемъ и вращеніемъ плоскости поляризаціи и случаи изомеріи. Возможность представить оба явленія однимъ и тѣмъ же способомъ доказываетъ, что соотвѣтствующія этому представленію особенности имѣютъ необыкновенно большое согласованіе съ истинными чисто химическими многообразіями разсматриваемыхъ веществъ; поэтому слѣдуетъ ожидать, что аналогіи этого случая исчерпаются гораздо позже, чѣмъ въ другихъ подобныхъ случаяхъ, и что теорія тетраэдрическаго углероднаго атома еще долгое время будетъ служить какъ отличный и вѣрный руководитель изслѣдованія“.

Дѣйствительно, до настоящаго времени представленіе о пространственномъ расположеніи атомовъ служитъ путевод-

1) Сравни ф. Г. „Dix Années dans l'histoire d'une théorie“ (Deuxième édition de la chimie dans l'espace) Rotterdam, P. M. Bazendijk 1887).

2) W. Ostwald: „Jacobus Henricus van't Hoff“ Zeitschrift. Physikalische Chemie, т 31, стр IX (Jubelband J. H. van't Hoff zur Feier seiner vor 25 Jahren Doctorpromotion von seinen Schülern, mit einer Einleitung W. Ostwald).

ною нитью для безчисленныхъ синтезовъ. Достаточно указать на изслѣдованія послѣдняго времени по синтезу глюкозы и бѣлковыхъ веществъ (Эмиль Фишеръ), а равно и по синтезу изъ области терпеновъ (Валлахъ и др.), чтобы убѣдиться въ плодотворности представленія ф. Г. о пространственномъ расположеніи атомовъ въ частицѣ ¹⁾.

Успѣхъ достигнутый ф. Г. развитіемъ стереохимическаго представленія, вполнѣ обезпечилъ его славу, какъ великаго идейнаго дѣлателя науки. Однако же впереди лежалъ еще длинный путь, который готовилъ ф. Г. новые лавры.

Въ 1878—81 году появился двухтомный трудъ ф. Гоффа „Ansichten über die organische Chemie“ (Braunschweig. Vieweg 1881). Въ этомъ трудѣ ф. Г., наряду со строгимъ примѣненіемъ химической систематики для цѣлей синтеза, поставилъ общую химическую проблему о результатѣ, который происходитъ при взаимодействіи опредѣленныхъ веществъ при данныхъ условіяхъ и въ теченіе опредѣленнаго промежутка времени. Онъ отмѣчаетъ, что по отношенію къ природѣ происходящихъ соединеній органическая химія до настоящаго времени занималась лишь качественной стороной вопроса и обращается къ количественному учету условій взаимодействия.

Такая постановка дѣла привела ф. Г. къ развитію основныхъ уравненій химической кинетики и ученія о химическомъ равновѣсіи, полагая въ основу законъ дѣйствія массъ. Здѣсь ставятся вполнѣ опредѣленные количественнаго характера задачи; благодаря тому создается новое направленіе научныхъ изслѣдованій.

Плоды этого направленія изложены въ сочиненіи, появившемся въ 1884 году подъ заглавіемъ: „Etudes de dynamique“.

¹⁾ Интересно отмѣтить, что теорія ф. Г. при своемъ появленіи встрѣтила очень неодобрительный пріемъ со стороны химическаго авторитета того времени Лейпцигскаго профессора Кольбе. Онъ подвергъ это представленіе строгой критикѣ, относя его въ область фантазіи „тривіальной, бессмысленной натурфилософіи“. „Д-ръ ф. Г.“, говоритъ онъ, „преподающій въ ветеринарной школѣ въ Утрехтѣ, не имѣетъ, какъ кажется, никакого яруса къ точному химическому изслѣдованію. Онъ почелъ для себя удобнѣе осѣдлатъ пегаса (очевидно изъ ветеринарной школы) и провозгласить въ своей „химіи въ пространствѣ“, о томъ, какими показались ему атомы на химическомъ парнасѣ, достигнутомъ при смѣломъ полетѣ“.

que chimique (Amsterdam, Frederik Mulder & Com. 1884). Здѣсь были особенно блестяще развиты представленія о скоростяхъ химическихъ реакцій. Эти представленія привели въ послѣдствіи ф. Г. къ общей теоріи химическихъ равновѣсій, которая, между другими результатами, показала, что принципъ Бертелло о наибольшей работѣ не стоитъ въ соотвѣтствіи съ фактами и потому долженъ быть измѣненъ—въ этомъ случаѣ уравненіе свободной энергии Гельмгольца нашло для себя еще одну интерпретацію.

Строгое опредѣленіе понятія о скоростяхъ химическихъ реакцій, введенное ф. Г., было окончательно подкрѣплено опытами его учениковъ и приносить цѣнные плоды не только само по себѣ, но и служить руководящимъ при изученіи такихъ важныхъ областей современной химіи, какими являются ученіе о катализаторахъ и энзимахъ.

Взгляды ф. Г. на химическое равновѣсіе получили особенно компактное сопоставленіе въ трудѣ его, представленномъ Шведской королевской академіи наукъ 14 октября 1885 года подъ заглавіемъ: Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand. Oswalds Klassiker der exakten. Wissenschaften № 110. Wilhelm Engelman in Leipzig.

Въ этомъ послѣднемъ трудѣ, на почвѣ примѣненія второго принципа термодинамики, устанавливаются тѣ соотношенія и аналогіи, которыя служатъ базою современной физической химіи. Законъ дѣйствія массъ интерпретируется въ болѣе совершенной формѣ, чѣмъ это было сдѣлано Гульдбергомъ и Вааге ¹⁾. Разсматривая этотъ законъ, подъ формою уравненія изотермы равновѣсія, характеризуемаго „константой“ K , ф. Г. рѣшаетъ на основаніи второго принципа термодинамики общій вопросъ объ измѣненіи этого коэффиціента въ зависимости отъ температуры подъ формою соотношенія:

$$\frac{dK}{dt} = \frac{q}{2T^2}$$

въ которомъ q обозначаетъ теплоту реакціи, K —„константу“ равновѣсія и T —абсолютную температуру. Указанное урав-

¹⁾ Guldberg u. Waage, Ostwald's klassiker № 104.

неніе, подъ названіемъ формулы фантъ Гоффа, находитъ для себя вполнѣ въ опытно оправданіе и занимаетъ одно изъ главныхъ мѣстъ среди основныхъ уравненій физической химіи.

Въ томъ же докладѣ Шведской академіи ф. Гоффу удается, вводя новое понятіе объ осмотическомъ давленіи, рядомъ логическихъ построеній, на почвѣ уже имѣющагося фактическаго матеріала, установить аналогію между состояніемъ вещества въ растворѣ и состояніемъ его въ газообразной формѣ. Соединенное выраженіе законовъ Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и правила Авогадро, подъ формою $p \cdot v = R T$, можетъ быть, согласно ф. Г., приложено къ состоянію вещества раствореннаго (въ растворахъ малыхъ концентрацій) подъ формою $p \cdot v = i R T$; въ этихъ уравненіяхъ величина R остается одинаковой какъ для газообразныхъ, такъ и для растворенныхъ веществъ, и при остальныхъ одинаковыхъ обозначеніяхъ для объема v и абсолютной температуры T , роль газового давленія p во второмъ уравненіи играетъ осмотическое давленіе. Величина „константы“ i , получившей названіе константы фантъ Гоффа зависитъ отъ природы раствореннаго вещества.

Указанное соединенное выраженіе законовъ Бойля—Мариотта, Гей-Люссака и правила Авогадро легло въ основу современной теоріи растворовъ, такъ какъ оно давало возможность всѣ соотношенія, наблюдаемыя при реакціяхъ въ газахъ, переносить къ объясненію реакцій, происходящихъ въ растворахъ. Нужно ли удивляться поэтому, что все ученіе о химическихъ равновѣсіяхъ, въ частности, ученіе о диссоціаціи, могло быть приложено цѣликомъ къ интерпретаціи реакцій, происходящихъ въ растворахъ, и на почвѣ этого приложенія получаетъ блестящее развитіе гипотеза электролитической диссоціаціи Аррениуса, давшая объясненіе константы i ф. Г. и связавшая въ одно цѣлое явленія электропроводности (Кольраушъ), переноса іоновъ (Гитторфъ) и т. д. Блестящее изслѣдованіе Нернста о связи между диффузіей и электропроводностью, изслѣдованія и обобщенія В. Оствальда, Таммана, Кюстера и многихъ другихъ создали въ дальнѣйшемъ безпримѣрную картину роста физической химіи на основной базѣ, данной ф. Г.

Нельзя не отмѣтить, что аналогіи ф. Г. по отношенію къ растворамъ въ дальнѣйшемъ ихъ развитіи (ученіе объ электролитической диссоціаціи Аррениуса для водныхъ растворовъ)

нашли въ лицѣ многихъ современниковъ довольно сильную оппозицію, и если въ настоящее время теорія растворовъ завоевала для себя вполнѣ почетное положеніе, то этимъ она обязана созданію спеціальнаго органа „Zeitschrift fur physikalische Chemie“, основаннаго В. Оствальдомъ въ 1887 году и съ перваго дня своего существованія украшаемаго именемъ ф. Г. какъ редактора. Въ этомъ журналѣ наряду съ работами по всѣмъ областямъ физической химіи удѣлено не маловажнаго изслѣдованіямъ спеціально водныхъ растворовъ, изслѣдованіямъ, которыя выясняли сомнѣнія, комментировали новое представленіе и приобрѣтали новыхъ сторонниковъ.

Развитіе основныхъ положеній теоріи растворовъ достигнуто было ф. Г. на почвѣ приложенія математическаго метода. И если его ученики въ 1889 году опредѣлили его научный путь изрѣченіемъ: „Physicam chemiae adiunxit“, то нельзя, съ другой стороны не согласиться съ Когеномъ, что не въ меньшей мѣрѣ приличествуетъ работамъ ф. Г. изрѣченіе: „Mathematicam chemiae adiunxit“¹⁾.

Нельзя не указать, однако, на то, что ф. Г., пользуясь широко математическимъ методомъ, предостерегаетъ отъ злоупотребленія имъ, отъ того направленія, при которомъ такая опытная наука какъ физика и химія отдѣляется отъ почвы опыта и приближается къ области метафизики. На конгрессѣ нидерландскихъ естествоиспытателей и врачей въ 1891 году, онъ, обрисовавши современное ему состояніе теоріи растворовъ, заканчиваетъ просьбой: „объ умѣренности въ пользованіи небезпорочной физической чернильницей“. „Для осмотическаго давленія“ продолжаетъ онъ „получили мы слѣдующую формулу Дюгема:

$$\frac{EL}{T} = \frac{\delta(Z'-Z)}{\delta T} - \frac{Z'-Z}{T} + \left[\frac{\delta(Z'-\zeta)}{\delta T} - \frac{Z'-\zeta}{T} \right] s(1+s).$$

$$\frac{\delta}{\delta s} \log f(s, T) + (Z'-\zeta) s(1+s) \frac{\delta^2}{\delta s \delta T} \log f(s, T).$$

Мы приняли эту формулу съ благодарностью, такъ какъ она была рекомендована какъ строгая, но все же мы не можемъ не замѣтить, что она состоитъ изъ 41 буквы, написан-

¹⁾ Насколько изящны выводы и просты формулы фанта Гоффа можно судить по его изложенію лекцій, читанныхъ въ Берлин-

ныхъ и сбоку, и вверху, и снизу, чтобы не сказать—другъ на другѣ. Мы получили съ того времени много такихъ формулъ; всѣ онѣ строги, но всѣ различны. Мнѣ кажется по этому, что въ задачѣ о распадѣ на іоны дѣло идетъ не о мертвыхъ буквахъ, но о взглядѣ на живую природу“.

Въ своей рѣчи, какъ произошла теорія растворовъ, въ засѣданіи Берлинскаго химическаго общества 19 декабря 1893 года (Berichte d. Deutschen chemischeu Gesellschaft т. 27, стр. 11. 1894 г.) ф. Г. представилъ главнѣйшіе моменты развитія своей теоріи въ приведенной нами на стр. 17 діаграммѣ.

Наряду съ изложенными выше главными пунктами дѣятельности ф. Г. въ области чистой науки, нельзя не указать на обширный кругъ какъ его собственныхъ изслѣдованій, такъ и изслѣдованій его учениковъ, которыя примыкаютъ уже къ прикладнымъ знаніямъ. Какъ великъ былъ интересъ ф. Г. къ смежнымъ химіи прикладнымъ дисциплинамъ, можно судить по его лекціямъ, читаннымъ по приглашенію университета Чикаго (J. N. van't Hoff Восемь лекцій по физической химіи, читанныя по приглашенію университета Чикаго. Рига. Изданіе книжнаго магазина Г. Леффлера. 1903 г.) въ іюнѣ 1901 года. Здѣсь мы находимъ отношеніе физической химіи къ химической промышленности, къ металлургіи, къ физиологіи, къ геологіи. Извѣстный интересъ къ прикладнымъ знаніямъ, быть можетъ, былъ причиной того, что со времени перехода въ Берлинскую академію наукъ ф. Г. главнымъ образомъ занимается изученіемъ Стассфуртскихъ соляныхъ отложений съ физикохимической точки зрѣнія (первая сводка работъ см. „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“ Braunschweig 1905 г. На русскомъ языкѣ ст. И. Каблукова „Изслѣдованія вантъ Гоффа и его сотрудниковъ надъ условіями образованія Стассфуртскихъ соляныхъ залежей“. Ж. Р. Ф. Х. О. т. 37. Часть 2, стр. 131. 1905 г.).

Еще будучи въ Амстердамѣ вантъ Гоффъ занимался из-

скомъ университетѣ „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie; erstes Heft, die chemische Dynamik, 2 Auflage, 1901. zweites Heft, die chemische Statik, Braunschweig, 1903, drittes Heft, Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung, Braunschweig 1903. (Verlag v F. Vieweg u Sohn.).

$$\frac{dI \cdot K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

Правило о коэффиц.
распредѣленія
(Бертело—Нернстъ)

Законъ Генри

Законъ Гудльберга и
Вааге.

Пфефферъ, де-Врись
 $P = \frac{846 T}{v}$

Рауль
 $\frac{\Delta P}{P} = 0,01M$

Бекманъ-Аррениусъ
 $\frac{0,02 T^2}{w}$

Ф. Гоффъ-Эйкманъ
 $\frac{0,02 T^2}{w}$

Черезъ изотонію

Черезъ пониженіе
упругости пара

Черезъ повыш.
т-ры кипѣнія.

Черезъ повышеніе
т-ры замерзанія

Законы Бойля и Гей-Люссака
для осмотич. давленія

Опредѣл. молекулярнаго
вѣса въ растворахъ

Приложеніе къ газамъ
(Авогадро)

Прилож. къ растворамъ
(фаятъ Гоффъ).

Правило Авогадро — ф. Гоффа

слѣдованіемъ образованія и распада двойныхъ солей ¹⁾). Въ новой обстановкѣ онъ продолжалъ свои изслѣдованія, поставивши задачей объясненіе образованія морскихъ соляныхъ отложений, обращая особое вниманіе, какъ выше указано, на Стассфуртскія соляныя залежи. Тѣ сложные процессы, которые въ теченіе вѣковъ происходятъ въ лабораторіи природы, возможно объяснить, исходя изъ изученія простѣйшихъ случаевъ. Понятенъ поэтому интересъ къ этимъ работамъ со стороны геологовъ. Если же принять теперь во вниманіе, что Стассфуртскія залежи являются объектомъ колоссальной промышленности, что минеральный пластъ надъ старыми пластами каменной соли, состоящій изъ хлористыхъ и сѣрнокислыхъ соединеній магнія, калия, кальція и др., имѣетъ важное техническое значеніе, далеко превосходящее значеніе нижележащей каменной соли, что этой отрасли промышленности, съ годовымъ оборотомъ до 36 мил. марокъ, занято до 5000 рабочихъ, то понятенъ будетъ и тотъ общій интересъ, который приобрѣли изслѣдованія ф. Гоффа.

Въ своей вступительной академической рѣчи 2-го іюля 1896 года, ф. Г. говоритъ объ этихъ изслѣдованіяхъ слѣдующее: „я хотѣлъ бы посвятить себя прежде всего той части физической химіи, которая занимается такъ называемыми „превращеніями“, двойными солями, двойнымъ обмѣномъ; здѣсь также возможно примѣненіе математики и специально заманчива выработка взгляда къ возможному попутному приложенію къ Стассфуртской промышленности и геологіи. Что техническія цѣли не будутъ стоять на первомъ планѣ, едва ли объ этомъ нужно говорить“.

И дѣйствительно всѣ изслѣдованія ф. Г. въ этомъ направленіи ведутся съ такимъ внимательнымъ изученіемъ вліянія температуры и концентрации на условія наблюдаемыхъ химическихъ равновѣсій, что этими изслѣдованіями даются, быть можетъ, наилучшіе примѣры приложенія правила фазъ къ изученію равновѣсія въ разнородной средѣ.

§ 4. Во второмъ параграфѣ настоящаго доклада изложенъ былъ взглядъ ф. Г. на исторію развитія современной химіи, причемъ, согласно манерѣ ф. Г. нигдѣ не упоминалось о его собственныхъ работахъ. Въ § 3 приведены были глав-

¹⁾ Van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, deutsch bearbeitet v. Theodor Paul, 1897.

нѣйшіе пункты изслѣдованій ф. Г. и теперь возможно пополнить схемы, даваемая ф. Г., включивши его изслѣдованія въ циклъ тѣхъ этаповъ, какіе имъ намѣчены).

Въ области химіи, ф. Г. представляетъ послѣдовательные этапы развитія въ слѣдующемъ сопоставленіи: (см. выше цитированная рѣчь его „отношеніе физической химіи къ физикѣ и химіи“).

I. Представленія
о веществѣ.

1. Лавуазье (1786—89) Дальтонъ (1808).
2. Гей-Люссакъ (1811) Авогадро (1811).
3. Дюлонгъ и Пти (1820) Митчерлихъ (1820).
4. Фарадей (1832).
5. Бунзенъ, Кирхгоффъ (1861)
6. Періодическая система (1869) см. прим. 2, стр. 20.
7. Пастеръ (1858), Стереохимія (1874).
8. Рауль, Аррениусъ (1886-7)
9. Радиоактивность (Беккерель, г-да Кюри).

II. Представленія
о средствѣ.

1. Бертолетъ (1801), Гульдбергъ, Вааге (867).
2. Берцелиусъ (1830 — 35) Гельмгольцъ (1887).
3. Митчерлихъ (1820) Спрингъ (1904).
4. Девилль, Дебрэ, Бертелло (1863—1864). см прим. 3, стр. 20.
5. Томсенъ, Бертелло (1865).
6. Горстманнъ, Гиббсъ (1887), Гельмгольцъ (1882)

¹⁾ Въ цѣли настоящаго доклада не входитъ разсмотрѣнію всѣхъ изслѣдованій фанта Гоффа и его учениковъ по разработкѣ отдѣльныхъ пунктовъ его представлений. Полную сводку работъ до 1898 г. (включительно) можно найти въ цитированныхъ выше: биографіи, составленной Е. Когеномъ и въ юбилейномъ томѣ *Zeitschrift f. physikal. Chemie*. Тѣмъ не менѣе нельзя не упомянуть здѣсь, въ дополненіе къ уже цитированнымъ, хотя бы о слѣдующихъ изслѣдованіяхъ ф. Г. и его учениковъ: (съ Van Deventer) Ueber die Umwandlungstemperatur bei chemischen Zersetzung (*Berl. Ber.* 19, 2142, *Z. phys. Ch.* 1 165, 1897 г.), Le tensimètre différentiel de Bremer, (*Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 6, 121, 187), Ueber die feste Lösungen u. Molekulargewichtsbestimmungen an feste Körper, (*Z. phys. Ch.* 5, 173, 1890 г.), (mit Dawson) Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats (*Berl. B.* 31, 528, 1898 и друг. работы того же года по аналогичнымъ „превращеніямъ“).

Въ каждомъ изъ этихъ двухъ рядовъ творцовъ современной химіи имя фантъ Гоффа съ полнымъ правомъ можетъ быть поставлено по два раза. Въ созданіи представленія о веществѣ въ первый разъ имя его непосредственно слѣдуетъ за Авогадро, ибо ф. Г. обязана наука установленіемъ понятія о молекулахъ растворенныхъ веществъ. Второй разъ его имя слѣдуетъ поставить непосредственно послѣ Пастёра въ виду созданія имъ стереохимическаго представленія о строеніи молекулъ.

Въ исторіи развитія представленія о сродствѣ, имя фантъ Гоффа въ первый разъ должно быть поставлено непосредственно послѣ Гульдберга и Вааге, во имя точнаго установленія имъ ученія о скоростяхъ химическихъ реакцій. Второй разъ, въ этомъ же ряду, имя фантъ Гоффа непосредственно примыкаетъ къ имени Гельмгольца: насколько важно было установленіе Гельмгольцемъ уравненіе свободной энергіи, для обратимыхъ процессовъ, настолько же важнымъ является знаменитая формула фантъ Гоффа, связывающая молекулярнокинетическое представленіе о процессѣ съ энергіей этого процесса, и позволяющая вычислять тепловой эффектъ химической реакціи по измѣненію съ температурой константы равновѣсія. ¹⁾

Выясненіемъ роли ф. Г. въ созданіи современной химіи содержаніе моего доклада является исчерпаннымъ; цѣль его будетъ достигнута, если мнѣ удалось хотя бы отчасти намѣтить путь, какимъ произошла современная химія, именно въ томъ видѣ, какъ это представлялъ фантъ Гоффъ и указать хотя бы въ общихъ чертахъ, то высокое значеніе, какое выпало на долю ф. Г. въ созданіи храма нашей науки.

¹⁾ Къ числу работъ послѣднихъ лѣтъ жизни ф. Г. принадлежитъ „Über synthetische Fermentwirkung“ (Sitzungsbezihte d. k. r. Akademie 42, 1065, 1909 г.), въ которой авторъ входитъ въ новую область изслѣдованій, относящихся къ наиболѣе загадочнымъ явленіямъ, происходящимъ подъ вліяніемъ энзимовъ.

²⁾ Далѣе слѣдовало бы вставить: „Теорія химическаго строенія“ (Кекуле, Куперъ, Булгеровъ (1858—64).

³⁾ слѣдовало бы вставить: Юліусъ-Робертъ Майеръ (1842), Германъ ф. Гельмгольцъ (1847), Джауль (1850), Карно (1824), Клаузиусъ (1850).

Проф. В. В. Куриловъ.

Два направленія физической химіи.

Докладъ, посвященный памяти Г. Ландольта
и Р. Абега.

Сообщеніе проф. В. В. Курилова въ соединенномъ засѣданіи Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ 3 апрѣля 1910 года.

Отвѣчая предложенію многоуважаемаго предсѣдателя физико-химическаго отдѣленія, мнѣ предстоитъ въ настоящемъ докладѣ дать свѣдѣнія о жизни и дѣятельности недавно скончавшихся профессоровъ химіи Ганса Ландольта и Рихарда Абега. Мнѣ хотѣлось бы, кромѣ того, на примѣрахъ изслѣдованій этихъ ученыхъ, показать особенность двухъ направлений физической химіи въ томъ видѣ, какъ эти направленія опредѣлились въ настоящее время.

Г. Ландольтъ родился 5 Декабря н. ст. 1831-го г. въ Цюрихѣ. Здѣсь же окончилъ свое университетское образованіе, занимаясь химіей подъ руководствомъ проф. Левига. Переходъ Левига въ Бреславль обусловилъ то обстоятельство, что Ландольтъ также оставилъ Цюрихъ и въ 1853 году получилъ степень доктора по представленіи диссертациі объ

этиларсинѣ уже въ Бреславскомъ Университетѣ. По полученіи степени доктора, въ теченіи трехъ лѣтъ молодой ученый продолжаетъ свое научное образованіе сначала въ Берлинѣ, подъ руководствомъ Митчерлиха и Розе, и затѣмъ въ Гейдельбергѣ въ лабораторіи Бунзена. Въ 1856 году Ландольтъ возвратился обратно въ Бреславль и выступилъ здѣсь въ качествѣ приватъ-доцента, въ слѣдующемъ году получилъ приглашеніе въ Боннскій университетъ экстраординарнымъ профессоромъ химіи. Черезъ десять лѣтъ мы видимъ его ординарнымъ профессоромъ въ томъ же университетѣ, а два года спустя онъ переходитъ на кафедру химіи и металлургіи въ Аахенъ въ высшую техническую школу. Здѣсь Ландольтъ пробылъ около одиннадцати лѣтъ и затѣмъ въ 1880 году онъ принимаетъ кафедру профессора во вновь открытой сельско-хозяйственной высшей школѣ въ Берлинѣ и затѣмъ снова черезъ одиннадцать лѣтъ онъ перемѣняетъ эту дѣятельность, сдѣлавшись директоромъ второго химическаго института Берлинскаго университета, какъ замѣститель проф. Раммельсберга. Въ этой послѣдней должности Ландольтъ остается въ теченіи четырнадцати лѣтъ до 1905 года и затѣмъ уже оставляетъ преподавательскую дѣятельность, продолжая однако до дня смерти свои научныя работы въ Берлинской палатѣ мѣръ и вѣсовъ (*Physikalisch - technische Reichsanstalt.*).

Такимъ образомъ профессорско - преподавательская дѣятельность Ландольта обнимаетъ почти пятидесятилѣтній промежутокъ времени; на его глазахъ физическая химія въ 60 годахъ начала свое побѣдное шествіе, къ концу прошлаго вѣка достигла своего кульминаціоннаго развитія, причемъ съ полной опредѣленностью выяснились ея задачи и цѣли.

Работы самаго Ландольта принадлежали вначалѣ къ области органической химіи, затѣмъ имъ было сдѣлано обширное изслѣдованіе о химическихъ процессахъ въ пламени свѣтильнаго газа, изслѣдованіе, которое можетъ быть отнесено къ работамъ по газовому анализу. Какъ работы по органической химіи, такъ и указанное изслѣдованіе по газовому

анализу, надо думать, явились результатомъ вліянія на Ландольта его учителей Левига и Бунзена. Уже съ 64-го года, находясь профессоромъ въ Боннѣ, Ландольтъ начинаетъ публиковать работы физико-химическаго характера. Первымъ появилось изслѣдованіе о частичномъ свѣтопреломленіи органическихъ веществъ. Ландольтомъ впервые было установлено простое соотношеніе между частичнымъ свѣтопреломленіемъ даннаго органическаго вещества и атомнымъ составомъ этого вещества. Указаніе на подобное соотношеніе дало возможность впоследствии Брюлю выработать физико-химическій признакъ для сужденія о строеніи органическихъ веществъ непредѣльнаго ряда.

За работами по изслѣдованію показателя преломленія слѣдуютъ многочисленныя изслѣдованія Ландольта по опредѣленію вращенія плоскости поляризаціи различныхъ веществъ. Л. разработалъ конструкцію поляризаціоннаго аппарата и произвелъ цѣлый рядъ опредѣленій вращенія плоскости поляризаціи съ цѣлю установить вліяніе на величину угла вращенія температуры, различныхъ примѣсей, а равно и вліяніе растворителя.

Какъ въ указанныхъ рядахъ изслѣдованій, такъ равно и въ работахъ Ландольта по опредѣленію температуръ плавленія органическихъ веществъ сказывается въ высокой степени развитое искусство точныхъ измѣреній. Это умѣніе поставить правильно опыты, предусмотрѣть различныя побочныя вліянія, затемняющія основную картину, позволили Ландольту впоследствии разобратся въ такомъ трудномъ вопросѣ, какимъ является точное установленіе закона постоянства вѣса при химическихъ превращеніяхъ.

Если работы Ландольта по установленію физическихъ постоянныхъ—температуръ плавленія и показателей преломленія представляли ближайшій интересъ для лицъ, специально работающихъ въ области физики и химіи, а работы по опредѣленію угла вращенія плоскости поляризаціи получили значеніе въ техникѣ, именно въ сахарной промышленности, то работы послѣдняго періода—изслѣдованія по закону по-

стоянства вѣса возбудили интересъ всего образованнаго міра. Достаточно будетъ напомнить о томъ, что законъ постоянства вѣса въ другой его формулировкѣ понимается какъ законъ вѣчности вещества. Современный естествоиспытатель, наблюдая, что самыя разнообразныя химическія превращенія совершаются при сохраненіи постоянства вѣса реагирующихъ веществъ — сумма вѣсовъ тѣлъ, взятыхъ въ реакцію, равняется суммѣ вѣсовъ тѣлъ, происходящихъ послѣ реакціи — приходитъ къ заключенію о вѣчности того матеріала, изъ котораго созданы и создаются всѣ тѣла природы. Самыя сложныя химическія и физическія превращенія могутъ быть расчленены, сведены къ явленіямъ простѣйшимъ, доступнымъ строгому лабораторному изслѣдованію. Если всѣ такія болѣе простыя превращенія происходятъ при сохраненіи вѣса или пропорциональной вѣсу — массы реагирующихъ веществъ, то отсюда и дѣлается заключеніе о необходимости закона вѣчности вещества. Если извѣстное число, скажемъ n процессовъ, подчиняется закону постоянства массы, то имѣется полное основаніе заключить, что тому же закону будетъ подчиняться и $n+1$ процессъ и т. д., — однимъ словомъ дѣло сводится къ выводу, что всѣ процессы природы происходятъ по закону постоянства массы, и, наконецъ — вся сумма массъ, принимающая участіе во всѣхъ процессахъ природы, остается неизмѣнной, вся масса вещества — вѣчна.

Возможность вывода закона вѣчности вещества изъ закона постоянства состава и была, б.-м., причиной того, что обычно въ учебникахъ открытіе закона вѣчности вещества приписывается Лавуазье. Въ настоящее время этотъ взглядъ долженъ быть оставленъ, именно потому, что законъ вѣчности вещества былъ извѣстенъ и понимался правильно далеко ранѣе Лавуазье. Уже въ философскихъ построеніяхъ древнихъ грековъ законъ вѣчности вещества представляетъ основной постулатъ ихъ міросозерцанія.

Такъ, Ксенофанъ, основатель элеатической или элейской школы, жившій въ VI вѣкѣ до Р. Х. (570—480) основной базой своего ученія ставитъ положеніе: „ничто не творится

вновь, все, что есть на—лицо, то длится вѣчно“; „земля и вода суть строительный матеріалъ вещественнаго міра, а душа міра есть существо воздухо-подобное“. Философъ Эмпедокль (500 л. до Р. Х.) въ высшей степени образно рисуетъ картину міра, исходя изъ вѣчности строительнаго матеріала: „огонь, воздухъ, вода и земля“—эти обособленные строительные матеріалы составлены изъ: „множества частичекъ, очень малыхъ и недѣлимыхъ“ и далѣе—„эти частички неизмѣнны и вѣчны“—и наконецъ—„измѣненія въ свойствахъ вещества зависятъ отъ перемѣщенія и соединенія частичекъ,—нѣтъ ни рожденія, ни смерти“. Тѣ же мотивы находимъ мы у философовъ Левкиппа (495 л. до Р. Х.) Демокрита (470 л. до Р. Х.) и др.. (Сравн.: Hoefer, L'histoire de la chimie).

Но если даже не базироваться на постулатахъ древнихъ философовъ, какъ „наблюдателей внѣшняго міра съ закрытыми органами чувствъ“, то нельзя не отмѣтить, что у знаменитѣйшаго проповѣдника опытнаго изученія природы Р. Бэкона (1560—1626) въ XVII вѣкѣ мы находимъ выраженіе той же идеи вѣчности вещества, какъ базы міросозерцанія, построеннаго на почвѣ опыта. „Ничего нѣтъ“—говоритъ Бэконъ въ своемъ сочиненіи „*Novum organum*“, „истиннѣе въ природѣ, какъ двойное положеніе: ничто изъ ничего не дѣлается, ничто не уничтожается. Истинное количество матеріала, или полная его сумма, остается постоянной, не увеличиваясь и не уменьшаясь“. (Сравн.: Любимовъ, Исторія физики).

Изъ сказаннаго вполне ясно, что не было надобности Лавуазье (1743—1793) открывать законъ вѣчности вещества; законъ вѣчности вещества въ смыслѣ постулата философскаго міросозерцанія былъ ему, безъ сомнѣнія, извѣстенъ. Роль Лавуазье была другая: онъ установилъ строго точно, поскольку позволяла это сдѣлать методика того времени, то положеніе, что сумма вѣсовъ тѣлъ, взятыхъ въ реакцію равняется суммѣ вѣсовъ тѣлъ происходящихъ. Установленіе такого положенія направляло химію на новый путь изслѣдованій, давало возможность развиться количественному анализу

и нашло себѣ широкое примѣненіе въ промышленности по отношенію къ строгому учету выхода новыхъ продуктовъ.

За истекшее столѣтіе со времени Лавуазье значительно возросла какъ точность техники взвѣшиванія, такъ равно получила значительное усовершенствованіе общая методика изслѣдованія. Понятна, поэтому, будетъ необходимость строгой повѣрки выводовъ Лавуазье въ настоящее время, каковая повѣрка и была предпринята въ 1893 году профессоромъ Ландольтомъ.

При первоначальныхъ своихъ опытахъ 1893 года Ландольтъ приходитъ къ заключенію, что при точности взвѣшиванія 0,2 mgr. при общемъ вѣсѣ до милліона mgr. законъ постоянства вѣса находить для себя полное оправданіе. Въ 1901 году появилась работа по тому же вопросу Гейдвейлера, напечатанная въ „Annalen der Physik und der Chemie“ томъ 5, стр. 394. Въ этой работѣ указывается точность взвѣшиванія 0,01 mgr. при общей нагрузкѣ 500000 mgr.. Опыты производились такимъ путемъ, что реагирующія вещества вводились въ двухколѣнную стеклянную трубку, находящуюся въ положеніи буквы П. Концы трубки зацапывались и послѣ взвѣшиванія, дававшего сумму веществъ, взятыхъ въ реакцію, трубка приводилась въ такое положеніе, чтобы содержимое обоихъ колѣнъ перемѣшалось и произошла реакція между веществами, введенными въ различныя колѣна трубки. Вѣсъ трубки съ содержимымъ послѣ реакціи давалъ возможность опредѣлить сумму вѣсовъ тѣлъ послѣ реакціи. Гейдвейлеръ указываетъ въ своей работѣ, что расхожденіе вѣсовъ до и послѣ реакціи можетъ доходить до 0,1 mgr. при точности взвѣшиванія 0,01 mgr.,—иными словами—законъ постоянства вѣса не оправдывается точными изслѣдованіями. Результаты Гейдвейлера вызвали повтореніе его опытовъ Ландольтомъ и въ изслѣдованіи, опубликованномъ имъ въ 1906 году (Sitzungsber. Akad. Wissensch Berlin, B. 16, стр. 354) въ общемъ подтвердились результаты Гейдвейлера. Было обнаружено, что на 75 изслѣдованныхъ случаевъ приходился 61 опытъ, показывающій уменьшеніе общаго

вѣса при химическихъ реакціяхъ, а въ 20 реакціяхъ обнаружено было увеличеніе въ вѣсъ; отсюда можно было сдѣлать заключеніе, что сумма вѣсовъ тѣлъ, взятыхъ въ реакцію, нѣсколько больше, чѣмъ сумма вѣсовъ тѣлъ, происходящихъ послѣ реакціи,—иными словами—химическія реакціи сопровождаются уменьшеніемъ массы реагирующихъ веществъ. Что касается размѣровъ таковыхъ колебаній, то они даже въ крайнихъ случаяхъ едва достигали $1/200000$ общаго вѣса вещества. Благодаря такой малой величинѣ эти колебанія не могли вліять на величины химическихъ постоянныхъ. Но какъ бы ни были малы отступленія въ размѣрахъ лабораторныхъ опытовъ, въ жизни природы эти малыя величины отступленій, суммируясь въ громадномъ числѣ реакцій, могли въ конечномъ своемъ выраженіи дать такой результатъ, при которомъ уже нельзя было говорить о законѣ вѣчности вещества, какъ о постулатѣ философскаго міросозерцанія.

Вотъ почему на опыты Ландольта обращается особое вниманіе, и онъ получаетъ отъ Берлинской Академіи наукъ специальное порученіе и матеріальныя средства для повторенія своихъ опытовъ. Результаты этихъ новыхъ изслѣдованій опубликованы въ трудахъ Академіи наукъ за 1908 годъ, и эти опыты поставленные съ соблюденіемъ самыхъ тонкихъ предосторожностей, въ интересахъ достиженія наибольшей точности изслѣдованія, вмѣсто того, чтобы поколебать законъ постоянства вѣса, дали ему новое и, быть можетъ, самое блестящее оправданіе. Оказалось, что изъ 48 опредѣленій, относящихся къ 15 различнымъ химическимъ реакціямъ, опредѣленій, которые сдѣланы были со всевозможными предосторожностями и со всевозможными поправками при взвѣшиваніи, 25 случаевъ показали увеличеніе, а 23 случая—уменьшеніе общаго вѣса реагирующихъ веществъ. Эти отклоненія колеблются въ предѣлахъ отъ одной до трехъ тысячныхъ миллиграмма; предѣлъ точности измѣреній доходить до одной десятиллионной общаго вѣса. Такимъ образомъ установлено было, что число отступленій отъ закона постоянства вѣса повторяется столько же разъ въ одну сторону, сколько въ

другую,—иными словами законъ постоянства вѣса точенъ до одной десятимилліонной общаго вѣса реагирующихъ веществъ.

Чтобы имѣть нѣкоторое представленіе, насколько тонко и деликатно производились Ландольтомъ его изслѣдованія, опубликованныя въ 1908 году, достаточно указать хотя бы на два источника ошибокъ, которыя впервые отмѣчаются въ этихъ изслѣдованіяхъ. Одинъ источникъ ошибокъ заключался въ слѣдующемъ. При химической реакціи выдѣлялось нѣкоторое, хотя и малое, количество тепла; благодаря этому нѣсколько нагрѣвались стѣнки сосуда, въ которомъ происходила реакція. Это нагрѣваніе вызывало весьма малое измѣненіе въ количествѣ влажности, сгущаемой на поверхности стекла въ обычныхъ условіяхъ лабораторной работы (въ атмосферномъ воздухѣ присутствуетъ всегда нѣкоторое количество влажности). Если опредѣлить вѣсъ стеклянаго сосуда, высушеннаго въ атмосферѣ, лишенной влажности, и затѣмъ этотъ сосудъ предоставить воздѣйствію атмосфернаго воздуха и снова высушить въ атмосферѣ, лишенной влажности, то вѣсъ возстановится лишь въ теченіи нѣсколькихъ дней. Абсолютныя измѣненія въ вѣсѣ могутъ достигать при несоблюденіи этой предосторожности лишь до милліонныхъ долей миллиграмма.

Второй источникъ ошибокъ, указываемый Ландольтомъ, происходитъ отъ того крайне малаго измѣненія объема сосуда, которое обусловливается повышеніемъ температуры: измѣненіе температуры отъ 20° до 40° вызываетъ весьма малое измѣненіе объема стекла сосуда, въ которомъ происходитъ реакція. Стекло возвращается къ первоначальному объему лишь черезъ двѣ недѣли—и вотъ такого то рода, такъ сказать, скрупулезное вліяніе, также было принято къ учету при опытахъ Ландольта.

Приведенными изслѣдованіями Ландольта по установленію закона постоянства вѣса заканчивается исторія главнѣйшихъ научныхъ трудовъ этого неутомимаго естествоиспытателя. Скончался Ландольтъ 15-го Марта н. ст. нынѣшняго года, достигши 79 лѣтняго возраста, и только смерть могла

прервать его непрестанную дѣятельность на почвѣ излюбленной имъ научной дисциплины.

Рихардъ Абеггъ родился 8-го января 1869 года въ Данцигѣ. Университетскія лекціи слушалъ въ Килѣ, Тюбингенѣ и Берлинѣ; степень доктора получилъ въ 1891 году за работу по органической химіи, сдѣланную по указанію Гофмана. Затѣмъ молодой ученый изучаетъ физическую химию, съ каковою цѣлью работаетъ въ лабораторіяхъ Оствальда, Аррениуса и Нернста. Званіе приватъ-доцента получаетъ онъ въ 1894 году, представивъ работу по физической химіи. Въ 1899 году А. вступилъ въ завѣдываніе лабораторіей физической химіи въ химич. институтѣ проф. Ладенбурга въ Бреславѣ; 1-го октября 1909 года назначенъ профессоромъ и директоромъ института физической химіи во вновь открываемой въ Бреславѣ высшей технической школѣ. Начиная съ 1894 года А. исключительно занимается работами изъ области физической химіи, и съ 1899 года начинается рядъ его изслѣдованій въ опредѣленномъ направленіи сначала совместно съ Бодлендеромъ, а затѣмъ, послѣ смерти Бодлендера, онъ одинъ продолжаетъ разрабатывать это направленіе, которое и обрисовало вполне его научную физиономію. Въ 1899 году Абеггъ и Бодлендеръ напечатали сообщеніе подъ заглавіемъ „Электросродство, новый принципъ химической систематики“ (*Zeitschrift f. anorg. chemie*, т. 20, стр. 453), въ 1903 году появилась статья Абегга подъ заглавіемъ „Валентность и періодическій законъ. Опытъ теоріи молекулярныхъ соединеній“ (*Zeitschrift f. anorg. Chemie*, т. 39, стр. 330).

Уже изъ самаго заглавія указанныхъ статей слѣдуетъ, что изслѣдованія Абегга затрагиваютъ самый кардинальный вопросъ научнаго знанія, именно классификаціонную проблему. Этотъ вопросъ, при настоящемъ развитіи химіи, требуетъ неотложнаго рѣшенія. Съ каждымъ годомъ химическая литература накопляетъ громадное количество новыхъ химическихъ соединеній. Если изъ области органической химіи зарегистрировано свыше ста тысячъ представителей, то и въ

области неорганическихъ веществъ число новыхъ представителей множится съ невѣроятной быстротой. Но не говоря объ увеличеніи числа сложныхъ веществъ, число самыхъ элементовъ или простыхъ тѣлъ за послѣдніе полвѣка увеличилось по крайней мѣрѣ на 20%. Каждый разъ, какъ происходитъ открытіе новыхъ методовъ или даже усовершенствованіе прежнихъ методовъ изслѣдованія, обособляются новые представители простыхъ тѣлъ съ соотвѣтственными новыми признаками. Мы видѣли, какъ открытіе спектральнаго анализа повлекло за собой выдѣленіе, какъ индивидуальныхъ особей, — индія, таллія, рублидія, цезія. За установленіемъ новаго пріема разсужденія, выразившагося въ періодической системѣ, послѣдовало открытіе новыхъ элементовъ: галлія, скандія, германія. Открытіе реакцій между азотомъ и нѣкоторыми изъ металловъ имѣло результатъ выдѣленіе изъ атмосфернаго воздуха новыхъ благородныхъ газовъ: аргона, криптона, ксенона, неона и гелія. Наконецъ, недавнее открытіе свойства нѣкоторыхъ веществъ испускать невидимые лучи сопровождалось обособленіемъ новыхъ простыхъ тѣлъ: радія, полонія, актинія. Благодаря такому положенію дѣла химія, какъ научная дисциплина, начинаетъ, такъ сказать, растекаться въ безконечномъ разнообразіи представителей и, вмѣстѣ съ тѣмъ, происходитъ ея удаленіе отъ конечной цѣли истинно-научной дисциплины. Химическая систематика построена на изученій превращеній, исходя изъ простыхъ тѣлъ. Увеличивается число простыхъ тѣлъ — осложняется задача классификаціи, увеличивается многообразіе исходныхъ положеній. Истинные успѣхи науки заключаются однако не въ накопленіи многообразія, а въ исканіи единообразія, въ исканіи такой идеи, которая могла бы, охвативши самый разнородный матеріаль, предугадывать еще неизвѣстныя всевозможныя фактическія разнообразія. Примѣръ подобной, изящно и совершенно разработанной дисциплины, мы имѣемъ въ астрономіи, гдѣ, исходя изъ единой общей идеи, представляется передъ нами полная картина взаимоотношеній небесныхъ свѣтилъ.

По отношенію къ положенію современнаго химическаго знанія, едва ли можно удовлетворяться той надеждой, что наступитъ, наконецъ, такой моментъ, когда будетъ открыта первичная матерія и установлены будутъ тѣ правильности, по которымъ за счетъ этой первичной матеріи происходятъ всѣ извѣстныя въ химіи простыя вещества. Прежде всего самый историческій ходъ развитія химической мысли стоитъ въ полномъ несоотвѣтствіи съ такой надеждой: до настоящаго времени химія работала лишь въ сторону увеличенія числа представителей, а не уменьшенія ихъ. Конечно апріорно нельзя отрицать невозможность существованія такой „примаматеріи“, но нельзя забывать, что человѣчество въ прошломъ, въ періодъ такъ называемой алхіміи, тратило всю свою энергію на разрѣшеніе подобной задачи, и труды въ этомъ направленіи остались безрезультатными. Надежда на болѣе совершенные методы современной химіи оказалась обманчивой, ибо эти современные методы, какъ мы видѣли выше, привели къ обратному результату.

Чтобы ориентироваться во всемъ разнообразіи представителей вещества несомнѣнную пользу можетъ дать приложеніе эволюціоннаго принципа, такъ много послужившаго естествознанію. Эволюціонный принципъ¹⁾ въ химіи получаетъ однако нѣсколько иное и спеціальное выраженіе. Отрѣшившись отъ вопросовъ генезиса, здѣсь эволюціонный принципъ сводится къ логическому методу мышленія и формулируется въ принципѣ измѣненія интенсивности свойствъ. Каждое вещество обладаетъ совокуиностью всѣхъ возможныхъ признаковъ, но признаки эти выражены въ различной степени: нѣкоторые изъ нихъ исчезли, другіе получили особое выраженіе. Уже изъ этого основнаго положенія слѣдуетъ, что центръ тяжести классификаціоннаго вопроса переносится съ представителей вещества на ихъ свойства, —

¹⁾ См. сочиненія автора доклада, начиная съ 1904 года: „ученіе объ аммакатахъ“, докладъ на Римскомъ конгрессѣ (Atti, 6 vol; p. 230), статья въ Zeitschrift f. Elektrochemie, 12, 29; Ж. Р. Ф.—Х. Общества, 39, 989, 40, 480 и друг.

иными словами — классификаціонный матеріалъ значительно упрощается, ибо число представителей вещества неизмѣримо больше числа свойствъ.

Что принципъ измѣненія интенсивности включаетъ въ свое содержаніе современный фактической матеріалъ — едва ли нужно доказывать: этотъ принципъ представляетъ ничто иное, какъ выводы изъ сравненія фактически наблюдаемыхъ отношеній вещества. Выполняетъ эволюціонный принципъ и то главное требованіе, которое предъявляется отъ каждой научной теоріи: онъ даетъ возможность предсказывать еще неизвѣстные факты. Подобнаго рода предсказанія мы видѣли на развитіи ученія о химической цѣпи, когда признаки промежуточныхъ звеньевъ этой цѣпи позволяли наблюдать такія явленія, которыя до настоящаго времени оставались незамѣченными ¹⁾.

Развитіе научнаго мышленія происходитъ непрерывно во времени; оно не совершается скачками и не терпитъ перерывовъ. Вотъ почему и необходимость принятія въ данное время эволюціоннаго принципа базируется на цѣломъ рядѣ историческихъ этаповъ. Здѣсь прежде всего должно быть отмѣчено значеніе періодической системы Менделѣева, которая даетъ возможность, базируясь на одномъ изъ свойствъ, именно атомномъ вѣсѣ, дать цѣльную классификацію наблюдаемаго разнообразія въ области неорганическихъ соединений. Съ этой точки зрѣнія и работы Абега получаютъ для себя достойное мѣсто, какъ непосредственное развитіе идеи періодической системы.

Уже въ первой изъ цитированныхъ выше главныхъ работъ А., сдѣланной совмѣстно съ Бодлендеромъ, ясно указывается связь разсужденій Абега со взглядами Менделѣева. Задача Абега и Бодлендера сводится къ тому, чтобы въ основу систематики положить такое свойство, которое опре-

¹⁾ См. доклады автора на Римскомъ конгрессѣ 1905 года, два доклада на Менделѣевскомъ съѣздѣ 1909 г. (Труды Конгресса и Труды Съѣзда).

дѣляло бы болѣе близко, чѣмъ атомный вѣсъ, свойства химическихъ соединений. Для существованія неорганическихъ соединений, по Абеггу и Бондлендеру, сродство атомовъ другъ къ другу имѣеть меньшее значеніе, чѣмъ сродство атомовъ къ электрическому заряду и именно потому, что сродство атомовъ другъ къ другу не можетъ быть задано непосредственно точнымъ числомъ. Эта идея еще болѣе рѣзко выражена въ небольшой замѣткѣ А. и Б. 1903 г. (*Zeitschr. anorg. chemie*, томъ 34, стр. 180), представляющей отвѣтъ на возраженіе Локка противъ введенія электросродства, какъ принципа химической систематики. Въ этой статьѣ говорится слѣдующее: „Отвѣтъ”, (на вопросъ о характерѣ химическихъ превращеній) „что извѣстныя соединения имѣють меньшее произведеніе растворимости, что другія мало диссоціированы, иныя соединяются въ комплексныя іоны, не можетъ почитаться удовлетворительнымъ. Отсюда ясно стремленіе — свойства растворимости, степень диссоціаціи, образованіе комплексныхъ іоновъ подчинить другимъ свойствамъ составныхъ частей соединенія” и далѣе „естественно было прибѣгнуть къ періодической системѣ элементовъ, гдѣ ясно выражено отношеніе свойствъ къ атомному вѣсу; но теорія этихъ явленій до настоящаго времени получила мало импульса отъ періодической системы”.

Такимъ образомъ новый принципъ химической систематики — электросродство — долженъ былъ явиться на смѣну атомнаго вѣса періодической системы.

Понятіе объ электросродствѣ дано уже въ статьѣ Абегга и Бондлендера 1899 г., и въ работѣ Абегга 1904 г. это понятіе только болѣе прецизирвано. Электросродство не представляетъ непосредственно ту электровозбудительную силу, которая необходима для того, чтобы выдѣлить изъ раствора катионъ и анионъ раствореннаго вещества въ той формѣ, въ какой они наблюдаются при электролизѣ. Электросродство есть та часть наблюдаемаго потенциала разложенія, которая необходима для того, чтобы перейти отъ состоянія іоновъ вещества до со-

стоянія его атомовъ. Такимъ образомъ электросродство также не можетъ быть выражено точнымъ числомъ, ибо нѣтъ методовъ для опредѣленія энергіи перехода отъ состоянія атомовъ въ состояніе тѣхъ простыхъ и сложныхъ тѣлъ, которыя непосредственно подлежатъ нашему наблюденію.

Въ статьѣ Абега 1904 года приводится графическое представленіе электросродства по группамъ періодической системы, и вмѣстѣ съ тѣмъ даются измѣненія интенсивности электросродства „въ произвольномъ масштабѣ”, (по выраженію автора, стр. 366 и 367, томъ 34-ый 1904 года) руководясь періодической системой. А. удалось связать измѣненіе электросродства съ растворимостью и главное—со способностью образовать комплексныя соединенія. Еще прежде Бодлендеръ опытнымъ путемъ показалъ, что при малорастворимыхъ соединеніяхъ растворимость тѣмъ меньше, чѣмъ меньше сумма потенціала разложенія катиона и аниона. Въ связи съ малой величиной потенціала разложенія стоитъ способность къ образованію комплексныхъ соединеній, которое присуще поэтому элементамъ съ малымъ электросродствомъ. Говоря болѣе простымъ языкомъ, болѣе электросродственные элементы соотвѣтствуютъ элементамъ болѣе благороднымъ, болѣе легко выдѣляющимся изъ раствора, менѣе благородные элементы (щелочные и щелочноземельные металлы) обладаютъ бѣльшими электросродствами.

Заслуживаетъ глубокаго вниманія разсужденіе Абега о валентности и сродствѣ, приводимыя также въ его статьѣ 1904 года. Оба эти понятія обособляются вполне опредѣленно. Валентность элемента не представляетъ величину постоянную и каждой валентности соотвѣтствуетъ опредѣленное сродство, которое для всѣхъ валентностей даннаго атома одинаково сильно до тѣхъ поръ, пока не наступила химическая реакція. При наступленіи таковой насыщеніе первой валентности уже ослабляетъ величину сродства слѣдующей валентности и, такимъ образомъ, сродство различныхъ валентностей даннаго атома въ соединеніи не одинаково сильно. Атомамъ приписывается способность проявлять свои валентности въ

переменномъ числѣ въ зависимости отъ внѣшнихъ физическихъ условій и, главнымъ образомъ, въ зависимости отъ природы присоединяющихся другихъ элементовъ. Иллюстрируя эти положенія дѣлымъ рядомъ примѣровъ, А. приходитъ къ тому необходимому выводу, непосредственно вытекающему изъ эволюціоннаго принципа¹⁾, что каждому атому должна быть приписана общая сумма всѣхъ положительныхъ и отрицательныхъ валентностей. Нижеслѣдующее сопоставленіе А. сдѣлано соответственно группамъ періодической системы, причемъ валентности менѣе четырехъ получили у него названіе нормальныхъ валентностей, а больше четырехъ — названіе контравалентностей.

Г р у п п ы.

	1	2	3	4	5	6	7
Нормалн. валент.	+1	+2	+3	+4	-3	-2	-1
Контра валентност.	(-7)	(-6)	(-5)	-4	+5	+6	+7

Нужно ли удивляться поэтому, что, всѣ дальнѣйшія сопоставленія, приводимыя Абеггомъ въ его статьѣ въ подтвержденіе ученія о валентности и контравалентности, могутъ служить одновременно прѣкрасной иллюстраціей къ принципу измѣненія интенсивности свойствъ вещества.

Начиная съ 1905 г. учениками Абегга: Шеферомъ, Спенсеромъ, Метлендомъ и Анной Гамбургеръ установлены нѣкоторые опытные факты, стоящіе въ связи съ тѣми идеями, которыя изложены были Абеггомъ въ его двухъ основныхъ, выше цитированныхъ, статьяхъ.

Вся кратковременная научная дѣтельность Абегга про-

¹⁾ Въ своихъ статьяхъ А. нигдѣ не говоритъ объ эволюціонномъ принципѣ, какъ таковомъ, и потому тѣмъ болѣе дѣнными являются его выводы, какъ достигнутые не путемъ апріорныхъ разсужденій, а непосредственнымъ сопоставленіемъ фактическаго матеріала.

текла въ Бреславскомъ университетѣ, куда онъ поступилъ въ апрѣлѣ 1899 года какъ замѣститель проф. Кюстера въ качествѣ завѣдующаго физико-химическимъ отдѣленіемъ лабораторіи проф. Ладенбурга. Званіе профессора было получено Абегомъ еще въ 1898 г. и, такимъ образомъ, до дня смерти отъ признанія А. самостоятельнымъ ученымъ протекло всего одиннадцать лѣтъ. Въ „Schlesische Zeitung“¹⁾ отъ 4 апрѣля, въ вечернемъ приложеніи, были напечатаны слѣдующія строки: „Изъ Кёслина сообщается слѣдующее: здѣсь нашелъ себѣ преждевременный конецъ высоко заслуженный основатель и первый предсѣдатель силезскаго ферайна воздухоплаванія проф. д-ръ Абеггъ. Двадцать восемь разъ, большею частью съ большимъ успѣхомъ, совершалъ онъ большіе полеты въ отдаленныя области. Последняя его поѣздка съ баллономъ „Schlesien“ начата была вчера въ воскресенье въ 8 ч. 41 мин. утра отъ третьяго газоваго завода въ Бреславѣ. Онъ совершалъ поѣздку со своей супругой, племянницей Симонъ и Карломъ Герстелемъ изъ Бреслава. Подъемъ произошелъ при сильномъ вѣтрѣ“.

Въ той-же „Schlesische Zeitung“ въ номерѣ отъ 5-го апрѣля н. ст. находимъ мы слѣдующія подробности, полученные изъ разсказа доктора Борне, предсѣдателя бюро силезскаго ферайна воздухоплаванія, (который уже въ воскресенье ночью отправился на мѣсто несчастья) и Карла Герстеля, бывшаго спутникомъ Абега въ его трагической поѣздкѣ. „При первой попыткѣ спуститься на землю южнѣ Lazich, Kreis Belgard, корзина аэростата вслѣдствіи сильнаго боковаго вѣтра и удара о землю получила такой страшный толчокъ, что три спутника проф. Абега и весь неприкрѣпленный багажъ были выкинуты вонъ, и оборвалася привязаная съ боку довольно тяжелая корзина съ инструментами; при этомъ выкинутые спутники А. не получили се-

¹⁾ Эти матеріалы прислалъ мнѣ проф. В. Герцъ, за что привошу ему глубокую благодарность.

рѣзныхъ поврежденій; проф. Абергъ, управлявшій аэростатомъ, остался въ корзинѣ. Освобожденный отъ груза баллонъ взлетѣлъ вверхъ со страшной быстротой, какъ показываетъ барограмма, на высоту до 1500 метровъ. Абергъ потянулъ винтиль съ тѣмъ, чтобы произвести посадку на землю раньше, чѣмъ достигнуть Балтійскаго моря, которое было всего на разстояніи 10-ти километровъ, и до котораго баллонъ могъ бы долетѣть въ теченіи нѣсколькихъ минутъ. Уже на значительной высотѣ газъ изъ баллона былъ выпущенъ, такъ что, несмотря на то, что былъ выкинутъ весь оставшійся балластъ, баллонъ неудержимо падалъ на землю. Но всѣмъ признакамъ проф. Абергъ до самаго конца сохранилъ присутствіе духа. Къ сожалѣнію, вслѣдствіе совокупности цѣлаго ряда случайностей, катастрофа была неминуема. Смертельное поврежденіе головы, очевидно, произошло отъ ударовъ о края корзины⁷.

Жители деревни Парнова нашли проф. Аберга возлѣ корзины упавшаго на землю аэростата въ 3¼ часа дня безъ сознанія и смертельно раненымъ. Абергъ былъ перевезенъ на автомобилѣ въ городскую больницу близлежащаго города Кёслина. Былъ установленъ тяжелый переломъ бедра и рана въ лѣвой части черепа; не приходя въ сознаніе, проф. Абергъ скончался въ 5 час. утра 4-го апрѣля н. ст. (22 марта).

Изложеніе главнѣйшихъ работъ Ландольта и Аберга нами закончено. Изъ тѣхъ данныхъ, которыя приведены выше, обрисовываются съ полной опредѣленностью различныя направленія, руководившія покойными учеными при ихъ опытныхъ изслѣдованіяхъ. Въ работахъ Ландольта мы видимъ задачу установленія физическихъ постоянныхъ для различныхъ представителей вещества. Эта задача выполняется и въ работахъ по опредѣленію температуръ плавленія, въ изслѣдованіяхъ показателей преломленія, въ изученіи угла вращенія плоскости поляризаціи. Эта задача выполняется съ цѣлью также вполнѣ опредѣленной; получаемыя Ландольтомъ числа служатъ матеріаломъ для рѣшенія тѣхъ вопросовъ, которые

ставятся, если можно такъ выразиться, чистой химіей. На основаніи этихъ данныхъ получается возможность сужденія о строеніи органическихъ соединеній въ то время, какъ самое строеніе устанавливается на основаніи изученія химическихъ превращеній. Эта задача достигается, полагая въ основу валентность химическихъ соединеній, причемъ съ понятіемъ о валентности не связывается какого либо реального представленія,—это понятіе носитъ чисто формальный характеръ, и самая теорія строенія органическихъ веществъ, представляя сокращенное выраженіе фактическаго матеріала, есть построеніе формальнаго характера. Понятно поэтому, что и физико-химическіе методы, примѣняемые какъ вспомогательный матеріаль при рѣшеніи вопроса объ архитектурѣ молекулъ, входятъ въ содержаніе формальной химіи.

Если даже обратиться къ работамъ Ландольта послѣдняго періода, къ работамъ по установленію закона постоянства вѣса, то и здѣсь физико-химическій методъ не имѣетъ самостоятельнаго, такъ сказать, самодовлѣющаго значенія. Законъ постоянства вѣса представляетъ собою, какъ и ученіе о валентности, ничто иное, какъ сокращенное выраженіе или формулировку опытнаго матеріала. И здѣсь изслѣдователь остается на чисто формальной почвѣ.

Такимъ образомъ физико-химическій методъ въ работахъ Ландольта имѣетъ служебное значеніе для рѣшенія вопросовъ чистой химіи и включается въ область изученія формальныхъ взаимоотношеній вещества.

Совершенно иную картину представляетъ направленіе, развиваемое Абеггомъ. Его не удовлетворяютъ тѣ формальныя соотношенія, которыя устанавливаются періодической системой,—онъ стремится найти обоснованіе этихъ соотношеній, базируясь на почвѣ общаго натуръ—философскаго міросозерцанія. Предлагая электросродство, какъ новый принципъ систематики, А. останавливается именно на этомъ признакѣ потому, что этотъ признакъ можетъ по величинѣ своей быть связанъ со свободной энергіей химическаго превращенія. Свободная энергія съ одной стороны и химическое

средство — эта причина химическихъ реакцій — съ другой тѣсно связаны другъ съ другомъ. Изъ всевозможныхъ направленийъ реакцій между данными реагирующими веществами то направление имѣетъ мѣсто въ дѣйствительности, съ которымъ связана наибольшая убыль свободной энергіи. Сами собой идущія химическія реакціи протекаютъ въ сторону убыли свободной энергіи, подобно тому, какъ тѣла падаютъ съ мѣста высшаго къ мѣсту низшаго уровня, подобно тому какъ электричество перемѣщается отъ мѣста высшаго къ мѣсту низшаго потенціала. Ученіе о свободной энергіи объединяетъ въ одно цѣлое химическія явленія съ явленіями механическими, диффузионными, тепловыми, электрическими, — однимъ словомъ, ученіе о свободной энергіи служитъ базой общаго натуръ-философскаго міросозерцанія. Понятно поэтому стремленіе установить систематику химическихъ соединений, исходя изъ понятія о свободной энергіи. Если принять во вниманіе, что для насыщенныхъ растворовъ свободная энергія образования и потенціалъ электролитическаго разложенія (сумма потенціаловъ разложенія отдѣльныхъ іоновъ) равны между собою, то потенціалъ электролитическаго разложенія, будучи положенъ въ основу систематики, далъ бы возможность обосновать таковую на общемъ натуръ-философскомъ принципѣ. Электросродство, вводимое А. для систематики, не представляетъ, какъ мы выше видѣли, потенціала разложенія, но тѣмъ не менѣе величина электросродства стоитъ въ непосредственной функціональной зависимости отъ потенціала разложенія, а слѣдовательно тѣсно связана со свободной энергіей.

Такимъ образомъ изслѣдованія А. относятся къ ученію о сродствѣ и входятъ въ ту область физической химіи, которая ставитъ своей задачей установленіе общихъ кардинальныхъ вопросовъ на почвѣ индуктивнаго метода въ связи со всей совокупностью дисциплинъ, изучающихъ природу и происходящія въ ней явленія. Здѣсь физическая химія получаетъ уже не служебное, какъ въ работахъ Ландольта, значеніе, но является правителемъ и руководителемъ естествознанія.

Характеристика дѣятельности Ландольта и Абега была

бы не полной, если бы я не указалъ въ заключеніе на то наслѣдіе, которое оставили покойные ученые, какъ учителя химическаго знанія. Согласно съ различными* направленіями изслѣдованій Ландольта и Абега различно и это наслѣдство. Ландольтъ, въ сотрудничествѣ съ Бернштейномъ, далъ физико-химическія таблицы, которыя во второмъ изданіи представляютъ свыше 800 страницъ. Эти таблицы Ландольта заключаютъ въ себѣ самое подробное сопоставленіе физико-химическихъ величинъ и представляютъ необходимую справочную книгу, которая имѣется поэтому, какъ настольная книга, въ физическихъ и химическихъ лабораторіяхъ всего міра. Абергъ, начиная съ 1905 года, приступилъ, въ сотрудничествѣ съ Ауербахомъ, къ изданію руководства по неорганической химіи и въ настоящее время вышло пять томовъ этого труда. Благодаря большому числу сотрудниковъ, привлеченныхъ для составленія отдѣльныхъ главъ, это руководство отличается необыкновенной полнотой и включаетъ въ свое содержаніе химическую литературу въ самомъ подробномъ и детализованомъ сопоставленіи. Это руководство по неорганической химіи, къ сожалѣнію неоконченное, должно было по замыслу дать изданіе подобное классическому руководству Бейльштейна по органической химіи. Надо надѣяться, что нѣмецкіе химики найдутъ возможность закончить предпріятіе Абега, и это изданіе послужитъ, несомнѣнно, наилучшимъ памятникомъ безвременно скончавшагося талантливаго ученаго.

Дѣятельность покойныхъ Ландольта и Абега, какъ профессоровъ университета, охарактеризована съ самой лучшей стороны въ некрологахъ, напечатанныхъ въ „*Chemiker Zeitung*“ (Некрологъ Ландольта помѣщенъ въ номерѣ 34 отъ 22-го Марта, а Абега въ номерѣ 42 отъ 9-го Апрѣля). Но эта дѣятельность несомнѣнно блѣднѣетъ передъ тѣми изданіями, о которыхъ сказано выше, и которыя служатъ для развитія химическаго знанія не только среди небольшой кучки непосредственныхъ учениковъ, но и среди всего культурнаго міра.

Изложеніе главнѣйшихъ чертъ дѣятельности покойныхъ Ландольта и Абега мною закончено. Цѣль моего доклада будетъ достигнута, если мнѣ удалось хотя бы отчасти ввести моихъ слушателей въ кругъ тѣхъ идей и мыслей, которыя служили началомъ и концомъ интеллектуальнаго земного существованія этихъ двухъ достойныхъ представителей научнаго знанія.

Ломоносовъ какъ химикъ

и

какъ національный геній.

проф. В. В. Курилова.

Рѣчь въ торжественномъ засѣданіи Императорскаго Варшавскаго Университета 13-го ноября 1911 г. въ память 200 лѣтій со дня рожденія М. В. Ломоносова.

§ 1 М. В. Ломоносовъ и Хр. Вольфъ. § 2 Три элемента характеристики духовной дѣятельности Ломоносова: предвидѣніе, обобщающая способность, многогранность таланта. § 3 Ломоносовъ, какъ родоначальникъ физической химіи. § 4 Печальная судьба твореній Ломоносова. § 5 Чествованіе памяти Ломоносова и Ломоносовскій институтъ. § 6 Ломоносовъ какъ ученый-романтикъ и какъ національный геній. § 7 Элементы націонализма и общественное значеніе Ломоносовскихъ дней.

§ 1. Согласно пожеланію Совѣта Императорскаго Варшавскаго Университета и Общества Естествоиспытателей мнѣ предстоитъ задача освѣтить дѣятельность М. В. Ломоносова, какъ перваго химика земли Русской. Эта задача является въ высокой степени трудной, такъ какъ весь характеръ этой дѣятельности стоитъ внѣ всякаго сравненія съ тѣми примѣрами, какіе даетъ намъ современная дѣйствительность. Тѣ рамки, въ какія выливается характеристика знаменитыхъ дѣлателей современной науки, совершенно не подходятъ къ образу великаго русскаго ученаго. Если бы мы стали опираться на соотношенія и послѣдовательность идей, развиваемыхъ

М. В., то мы не выполнили бы постановленной задачи: настолько идеи эти являются неожиданными и какъ бы несвязанными между собой. И самый жизненный подвигъ великаго родоначальника русской химіи поражаетъ своею кратковременностью и какъ-бы фатальной измѣнчивостью: почти безграмотный 20-лѣтній крестьянинъ въ теченіи 10 лѣтъ обогащается познаніями настолько глубокими, что становится въ ряду самыхъ образованныхъ современниковъ; 31 года—адъюнктъ по физикѣ при академіи наукъ, 33 лѣтъ—профессоръ химіи при той же академіи, высказавшій въ періодъ какихъ нибудь десяти лѣтъ тѣ идеи, которыя служатъ базой современной химіи, и плодотворность которыхъ понята и признана только нынѣ. Вотъ почему для характеристики дѣятельности М. В. Ломоносова могутъ быть приложимы лишь необычные приемы, носящіе въ себѣ, быть можетъ, нѣкоторый характеръ субъективности его біографовъ.

М. В. Ломоносовъ является въ образѣ могучаго титана мысли, великаго реформатора, равнаго по силѣ своего генія великимъ энциклопедистамъ Запада. И если его знаменитый учитель Христіанъ Вольфъ, этотъ ученикъ Лейбница и учитель Канта, этотъ могучій борецъ за новые пути свободной науки и философіи, могъ несомнѣнно повліять на развитіе дарованій М. В., то и его ученикъ, воспринявши и переработавши идеи своего учителя, долженъ былъ явиться также реформаторомъ и борцомъ. Но если, благодаря гоненію на Христіана Вольфа со стороны умственнаго невѣжества, покрывавшаго черной тучей Германію въ XVIII вѣкѣ, ему предстояло выдержать борьбу за свободную науку и пришлось имѣть много враговъ, то все же, несмотря на изгнаніе его изъ Галле приказомъ короля, несмотря на запрещеніе, подъ угрозой каторжныхъ работъ, печатать и держать атеистическія книги, въ списокъ которыхъ значатся философскія и этическія сочиненія Вольфа, онъ нашелъ въ Германіи поклонни-

ковъ и почитателей, могъ найти учениковъ и послѣдователей, и академіи Парижа и Лондона избраніемъ Вольфа въ почетные члены подчеркнули передъ образованнымъ міромъ правоту его научныхъ идеаловъ свободного научнаго творчества. Такой же могучій титанъ мысли М. В. Ломоносовъ поставленъ былъ въ такія условія, при которыхъ борьба была невозможна. Геніальныя идеи его были не поняты современниками, не могло быть и рѣчи о борьбѣ новаго со старымъ, ибо не было противниковъ. Идеи Ломоносова погибли въ пыли архивовъ. Его предшественникъ—первый химикъ въ Россіи былъ нѣкій Михаилъ Бюргеръ, о которомъ сохранилось только свѣдѣніе, что онъ въ 1726 году, возвращаясь домой изъ гостей, выпалъ изъ коляски и разбился до смерти; другихъ химиковъ, работавшихъ въ Россіи, въ то время не было. Вся трагедія жизненнаго подвига Ломоносова заключалась именно въ томъ, что за малыми исключеніями никто не интересовался его идеями, и онѣ осуждены были на забвеніе. Его почитатели цѣнили въ немъ поэта или историка, и когда И. И. Шуваловъ настаиваетъ на томъ, чтобы Ломоносовъ занимался россійской исторіей и оставилъ свои труды по физикѣ и химіи, то и самъ Ломоносовъ (въ письмѣ отъ 4 января 1753 года) пишетъ; „итакъ уповаю, что и мнѣ на успокоеніе отъ трудовъ, которые я на собраніе и на сочиненіе россійской исторіи и на украшеніе россійскаго слога полагаю, позволено будетъ въ день нѣскольکو часовъ времени, чтобы ихъ вмѣсто билльяру употребить на физическіе и химическіе опыты”.

§ 2. Если разсматривать труды М. В. Ломоносова, какъ провозвѣстника великихъ идей въ физикѣ и химіи, то слѣдуетъ указать на слѣдующіе пункты, единодушно установленные всѣми біографами¹⁾: 1. вѣрное пониманіе

¹⁾ Характеристикѣ дѣятельности М. В. Ломоносовъ посвященъ рядъ статей различныхъ авторовъ: однѣ изъ нихъ приурочены были къ 1865 году, къ столѣтію смерти М. В., другія къ столѣтію

закона вѣчности вещества, 2. правильное представленіе перваго принципа термодинамики и 3. установленіе основныхъ положеній атомической теоріи, не говоря уже о томъ, что М. В. Ломоносовъ считается однимъ изъ первыхъ родоначальниковъ эфирной теоріи свѣта и электричества.

Законъ вѣчности вещества формулированъ Ломоносовымъ въ письмѣ его къ Эйлеру отъ 5-го іюня 1748 года (на русскомъ языкѣ было опубликовано въ 1760 году въ „разсужденіи о твердости и жидкости тѣлъ“) въ слѣдующихъ выраженіяхъ;

десятилѣтію основанія первой химической лабораторіи (Ломоносовскій Сборникъ, матеріалы для исторіи развитія химіи въ Россіи 1901 г.). Наконецъ въ 1904 году появились матеріалы Б. Н. Меншуткина подъ заглавіемъ „М. В. Ломоносовъ, какъ физико-химикъ“. Какъ въ послѣднихъ матеріалахъ, такъ равно въ біографическомъ очеркѣ И. А. Каблукова, помѣщенномъ въ Ломоносовскомъ Сборникѣ, можно найти подробныя указанія на литературу вопроса.

Въ статьѣ И. А. Каблукова указаны: 1. Жизнь и труды Ломоносова Н. Любимова. 2. М. В. Ломоносовъ. Біографическій очеркъ А. І. Львовича-Кострицы. 3. М. В. Ломоносовъ, какъ натуралистъ и филологъ А. Будиловича. 4. Исторія Россіи съ древнѣйшихъ временъ Соловьева т. 22. 5. Сочиненія Н. С. Тихонравова. 6. Пыпинъ. Исторія русской литературы. 7. Празднованіе столѣтней годовщины Ломоносова 4 апрѣля 1865 г. Московскимъ университетомъ. 8) Исторія Академіи наукъ въ Петербургѣ П. Пекарскаго 9) Гротъ. Очеркъ академической дѣятельности Ломоносова.

Б. Н. Меншуткинъ, какъ главные печатные источники, указываетъ: Билярскій, Матеріалы для біографіи Ломоносова; Пекарскій, Исторія Академіи Наукъ т. II; Матеріалы для исторіи Академіи Наукъ; Будиловичъ, Ломоносова, какъ натуралистъ и филологъ и Ломоносовъ, какъ писатель; Куникъ, Сборникъ матеріаловъ для исторіи Академіи Наукъ въ XVIII вѣкѣ.

Въ настоящее время дни чествованія памяти Ломоносова дали цѣлую литературу какъ въ изданіяхъ Академіи Наукъ („Ломоносовскій Сборникъ“), такъ и въ многочисленныхъ статьяхъ отдѣльныхъ авторовъ (напр. Н. П. Политуръ, М. В. Ломоносовъ, Спб. 1911 г. и друг.).

„Всѣ перемѣны, въ натурѣ случающіяся, такого суть состоянія, что сколько чего одного тѣла отнимется, столько присовокупится къ другому. Такъ ежели гдѣ убудетъ нѣсколько матеріи, то умножится въ другомъ мѣстѣ; сколько часовъ положить кто на бдѣніе, столько сну отниметь, сей вообще естественной законъ простирается и въ самыя правила движенія; ибо тѣло движущее своего силою другое, столько же оное у себя теряетъ, сколько сообщаетъ другому, которое отъ него движеніе получаетъ”.

Въ этой формулировкѣ усматривается, что М. В. Ломоносову были извѣстны не только постулаты греческихъ философовъ древнѣйшаго періода о вѣчности мірового строительнаго матерьяла, но и творенія Р. Бэкона (1560—1626, цитировано: по Любимову „Исторія физики”). „Ничего нѣтъ”—говоритъ Бэконъ въ своемъ сочиненій „*Novum organum*”, „истиннѣе въ природѣ, какъ двойное положеніе: ничто изъ ничего не дѣлается, ничто не уничтожается. Истинное количество матеріала, или полная его сумма, остается постоянной, не увеличиваясь и не уменьшаясь”.

Роль М. В. Ломоносова, какъ провозвѣстника великихъ идей, заключается такимъ образомъ не въ томъ, что имъ былъ формулированъ законъ вѣчности вещества. Важно было другое: гений М. В. усмотрѣлъ далеко ранѣе Лавуазье возможность перенести этотъ общій постулатъ философской мысли въ область химическихъ превращеній и тѣмъ самымъ создать базу современной химіи подъ формой того положенія, что сумма вѣсовъ тѣлъ, взятыхъ въ реакцію, равняется суммѣ вѣсовъ тѣлъ происходящихъ, что при химическихъ реакціяхъ общій вѣсъ вещества не увеличивается и не уменьшается („законъ постоянства вѣса”). Въ „размышленіи о причинѣ теплоты

и холода”, (*Meditationes de caloris et frigoris causa. Novi Commentarii Academiae Imperialis Petropolitanae, t. I, 1747—1748*) Ломоносовъ пишетъ:

§ 31. „Если не ошибаюсь, Бойль первый опытами показалъ увеличение вѣса при сожиганіи и объяснилъ, что части огня и пламени могутъ дѣлаться устойчивыми и вѣсомыми. Но почти всѣ опыты его показываютъ лишь, что увеличение въ вѣсѣ происходитъ отъ тяжелыхъ частей пламени или воздуха, текущаго при обжиганіи вокругъ накаленного тѣла. Такъ если пластинки металла сжигаются въ пламени сѣры, то онѣ увеличиваются въ объемѣ и вѣсѣ, по причина увеличенія—кислота сѣры, которую, по освобожденіи отъ флогистона, можно собрать подъ колоколомъ воздушнаго насоса; она проникаетъ въ поры мѣди и серебра и соединившись съ ними увеличиваетъ вѣсѣ ихъ”.

Оставалось только подтвердить увеличение вѣса металловъ за счетъ „тяжелыхъ частей пламени или воздуха” количественнымъ опытомъ и законъ постоянства вѣса при химическихъ реакціяхъ получилъ бы вполне определенное выраженіе, тѣмъ болѣе, что Ломоносовымъ опытомъ было установлено, что „безъ пропущенія внѣшняго воздуха вѣсѣ сожженного металла остается въ одной мѣрѣ”. Опыты Роберта Бойля относятся къ 1673 году; Ломоносовъ въ 1756 году, почти черезъ 100 лѣтъ, повторяетъ эти опыты и съ полной определенностью, приходитъ къ вѣрному представленію о процессѣ горѣнія. Лавуазье ¹⁾ черезъ 16—18 лѣтъ въ 1772—74 г. повторяетъ

¹⁾ Въ замѣткѣ отъ 1-го мая 1772 г. Лавуазье говорить: „восемь дней тому назадъ я открылъ что сѣра при сожиганіи не уменьшается въ вѣсѣ, но увеличивается, но это увеличеніе вѣса зависитъ

подобные же опыты, устанавливаетъ увеличеніе вѣса металловъ при сожиганіи, и приходитъ къ заключенію, одинаковому съ заключеніемъ Ломоносова. Лавуазье, опираясь далѣе на опытахъ Пристлея, Блека и другихъ, могъ установить, что при сожиганіи металла лишь часть воздуха—кислородъ вступаетъ въ реакцію. Ломоносовъ могъ говорить лишь о воздухѣ, какъ индивидуальномъ веществѣ, а не о смѣси газовъ.

Количественное же изученіе реакцій, примѣненіе въ химической практикѣ вѣсовъ, приписываемое Лавуазье, съ равнымъ правомъ принадлежитъ Ломоносову, полагающему въ основу изученіе „путемъ мѣра, вѣса и ихъ пропорцій”.

Систематическое введеніе количественнаго метода ознаменовало новую эру химіи. Если до конца XVIII вѣка главное вниманіе обращалось на качественную сторону химическихъ превращеній, то теперь центръ тяжести переносится къ ученію, основанному на законѣ постоянства вѣса и родоначальникомъ этого новаго ученія съ полнымъ правомъ можетъ быть признанъ М. В. Ломоносовъ, какъ одинъ изъ предшественниковъ Лавуазье. И такое положеніе Ломоносова къ настоящему дню единодушно признано какъ русскими, (Н. Н. Бекетовъ, И. А. Каблуковъ, Б. Н. Меншуткинъ, П. И. Вальденъ и друг.), такъ равно, и иностранными представителями химическаго знанія (P. Diergart, Mitteil. zur Gesch. d. Medizin u. Naturiw. X, 420 (1911), Archiv f. Gesch. d. Naturiw. III, 313 (1911). M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer (Stuttg., F. Enke, 1910, p. 52—56, 93—96; Ostwald's Klassiker, № 178, p. 4 (1910) S. Günther, Geschichte der Naturwissenschaft, II часть, 66 (1909), W. Ostwald, Grosse Männer

отъ значительной массы воздуха, которая во время операціи фиксируется и соединяется съ парами” и далѣе „я убѣдился что увеличеніе вѣса при известкованіи металловъ основывается на одинаковой причинѣ”.

I Bd., 330 (1909); E. Cohen, Zeitschr. f. Elektrochemie, 17, 489 (1911).

Ниже слѣдующее сопоставленіе (по М. Шпетеру и друг.) опредѣляетъ положеніе Ломоносова среди творцовъ современной химіи.

1630 г. Jean Rey (французской врачъ) утверждаетъ, что воздухъ обладаетъ вѣсомъ и что онъ есть причина увеличенія вѣса при известкованіи металловъ.

1674 г. John Mayow (англійскій естествоиспытатель) учитъ о „пламенномъ” воздухѣ и называетъ его spiritus nitro-aereus, говоритъ о томъ, что частички его присоединяются къ металлу при известкованіи и обуславливаютъ увеличеніи вѣса металла; производитъ опыты сжиганія свѣчи и дыханія животныхъ въ закрытомъ пространствѣ.

1756 г. Ломоносовъ показываетъ, что при известкованіи металла въ закрытомъ сосудѣ вѣса остается неизмѣннымъ и объясняетъ увеличеніе вѣса металла при сжиганіи его на воздухѣ присоединеніемъ къ металлу воздуха, вводитъ въ химію количественный методъ изслѣдованія „путемъ мѣръ, вѣса и ихъ пропорцій”.

1774 г. въ апрѣлѣ Pierre Bayen (французскій военный аптекаръ) изолировалъ изъ воздуха кислородъ; въ августѣ того же года такихъ же результатовъ достигъ Priestley; въ ноябрѣ эти опыты повторилъ Лавуазье и опубликовалъ ихъ 26 апрѣля 1777 г.

1777 г. Опыты Лавуазье, объясняющіе дыханіе животныхъ за счетъ кислорода воздуха.

1781 г. Warltiere совместно съ Priestley устанавливаютъ природу водорода; независимо отъ нихъ тѣже результаты получаетъ Кавендишъ въ томъ же году и Лавуазье—24 апрѣля 1783 году.

1781 г. Формулировка Лавуазье закона постоянства вѣса въ мемуарѣ о составѣ воды.

1787 г. Система Лавуазье объясненія химическихъ реакцій, полагая въ основу количественныя отношенія; составившая содержанія его „Traité élémentaire de chimie”.

Биографы Ломоносова различнымъ образомъ трактуютъ отношеніи его къ господствовавшей въ XVIII вѣкѣ теоріи флогистона. Эта теорія давала вполне определенную картину для качественныхъ отношеній химическихъ реакцій. Флогистонъ являлся представителемъ неизмѣнчиваго благороднаго начала „*principium inflammabile seu phlogiston*” (Сталь 1660—1734); металлъ, носитель флогистона, теряетъ его при сжиганіи или раствореніи въ кислотахъ; при реакціяхъ возстановленія землистому веществу придается флогистонъ и тогда происходитъ благородное блестящее вещество, получается снова металлъ. Сумма фактовъ, добытая при изученіи составныхъ частей воздуха, открытіе кислорода, азота и водорода, установленіи свойствъ углекислаго газа давала возможность объяснять химическія реакціи безъ введенія гипотетическаго начала, и мы видимъ, что только въ 1786 г. Лавуазье отказывается отъ флогистона и въ 1789 г. происходитъ извѣстное форменное аутодафе надъ флогистономъ, когда „бѣдный флогистонъ” сжигается „по жалобѣ окисжена или кислорода”.

Одно пониманіе Ломоносовымъ закона постоянства вѣса не давало ему еще права отказаться отъ картины объясненія химическихъ превращеній, даваемыхъ при посредствѣ флогистонной теоріи. Я не могу согласиться поэтому съ тѣмъ мнѣніемъ, что Ломоносовъ, будучи убѣжденъ въ несуществованіи флогистона, пользуется флогистонной теоріей ради житейскихъ приспособленій: въ 1745 г. въ статьѣ „*de tinctura metallorum*”, въ 1749 г. въ статьѣ „*de nitro*” „Въ первомъ случаѣ”, говоритъ Мах Speter, (s. 163) цитируя Меншуткина, „хотѣлъ Ломоно-

совъ достигнуть званія профессора, во второмъ—надѣялся получить премію”, такъ какъ члены и Петербургской и Берлинской академіи наукъ были послѣдователи или друзья Сталя—творца флогистонной теоріи. По моему мнѣнію отношеніе Ломоносова къ флогистону ближе всего стоитъ къ взгляду Бюффона высказанному имъ въ 1774 г. въ его *Histoire Naturelle*—допускавшему флогистонъ въ системѣ объясненія химическихъ превращеній и отрицавшему его существованіе въ природѣ.

Въ вышеуказанномъ „Размышленіи о причинѣ теплоты и холода” М. В. Ломоносовъ съ полной опредѣленностью устанавливаетъ связь между теплотой и механической работой:

§ 9. „Движеніе тѣхъ можетъ быть общее, когда все тѣло мѣняетъ мѣсто, и внутреннее—перемѣна мѣста нечувствительныхъ частей матеріи. При сильномъ общемъ движеніи часто не наблюдается тепло, а напротивъ видно при отсутствіи общаго движенія. Слѣдовательно теплота состоитъ во внутреннемъ движеніи матеріи”

§ 15. „При треніи двухъ теплыхъ тѣлъ частички ихъ взаимно трутъ другъ друга; поступательнымъ движеніемъ онѣ двигаться не могутъ и потому приходятъ въ вращательное движеніе: произойдетъ нагрѣваніе. Отсюда; 1) чѣмъ сильнѣе тереть тѣла другъ объ друга, тѣлѣ сильнѣе будетъ вращеніе и тѣмъ болѣе они нагрѣются; 2) связь частичекъ жидкости весьма мала и потому при треніи она замѣтно не нагрѣвается”.

Здѣсь снова, какъ и при установленіи закона вѣчности вещества, Ломоносовъ стоялъ, такъ сказать, на границѣ великаго открытія,—ему ясна была возможность перехода отъ механической работы къ работѣ тепловой,

недоставало только опытнаго установленія механическаго эквивалента тепла.

Какъ одинъ изъ основателей атомическаго ученія, Ломоносовъ особливо точно установилъ понятіе о химическихъ элементахъ, и мало того какъ бы нѣкоторымъ высшимъ чутьемъ воспринялъ именно то представленіе, которое въ окончательной формѣ установилось по крайней мѣрѣ 100 лѣтъ позже. Въ „элементахъ математической химіи” (1741 г.) читаемъ слѣдующее:

„Элементъ есть часть тѣла, несостоящая изъ какихъ либо другихъ меньшихъ тѣлъ, отличныхъ отъ нея.

Корпускула — собраніе элементовъ въ одну незначительную массу.

Корпускулы однородны, если состоятъ изъ одинокого числа однихъ и тѣхъ же элементовъ, соединенныхъ одинаковымъ образомъ.

Составное тѣло состоитъ изъ двухъ или нѣсколькихъ различныхъ „началъ” такъ соединенныхъ между собою, что въ каждой отдѣльной его корпускулѣ такое же отношеніе частей началъ (изъ которыхъ тѣло состоитъ), какое во всемъ составномъ тѣлѣ имѣется между всѣми отдѣльными началами”.

Приведенная выдержка показываетъ, что М. В., базируясь на атомической теоріи, рисовалъ ту самую картину атомическаго строенія вещества, которая дается въ настоящее время; для этого достаточно только терминъ „корпускула” замѣнить современнымъ намъ терминомъ „молекула. („начало” = атомъ).

Указанныхъ трехъ моментовъ трудовъ Ломоносова: установленіе закона постоянства вѣса, установленіе связи между теплотой и работой, установленіе понятія объ атомическомъ сложеніи вещества—достаточно для того что-

бы убѣдиться въ особомъ дарѣ Ломоносова дарѣ предвидѣнія, особливо ему присущемъ. У біографовъ М. В. можно найти немалое число и другихъ примѣровъ; служащихъ къ подтвержденію этой мысли.

Теперь мы отмѣтимъ еще то удивительное общефилософское отношеніе Ломоносова къ научнымъ дисциплинамъ, которое позволило ему установить положеніе и задачи химіи какъ науки. Въ цитированной выше диссертации: „элементы математической” химіи читаемъ мы слѣдующія строки, которыя въ полной мѣрѣ не утратили своего значенія и въ настоящій моментъ.

„Химія - наука измѣненій, происходящихъ въ составномъ тѣлѣ, поскольку оно составное”. „Практическая часть химіи состоитъ въ историческомъ познаніи измѣненій составного тѣла”. „Теоретическая часть химіи состоитъ въ философскомъ познаніи измѣненій составного тѣла”. „Химикъ тотъ, кто обладаетъ знаніемъ измѣненій составного тѣла, поскольку оно составное”. „Химикъ—практикъ обладаетъ историческимъ познаніемъ измѣненій, совершающихся въ составномъ тѣлѣ”. „Химикъ — теоретикъ обладаетъ философскимъ познаніемъ измѣненій, совершающихся въ тѣлѣ”. „Истинной химикъ долженъ быть теоретикомъ и практикомъ”.

Но если правильно понимались Ломоносовымъ общія задача научной химіи, то не менѣе, блестящимъ является установленіе отдѣльныхъ понятій. Такъ по вопросу о химическихъ синтезѣ и анализѣ Ломоносовъ въ „разсужденіи о селитрѣ” говоритъ слѣдующее:

„Составное тѣло состоитъ изъ тѣхъ составныхъ частей, на которыя разлагается анализомъ, и изъ которыхъ создается синтезомъ. Эта истина вполне очевидна изъ

понятія о цѣломъ и его частяхъ. Напомнимъ, что въ химіи синтезъ иногда вѣрнѣе анализа: его одного достаточно для опредѣленія составныхъ частей тѣла, такъ какъ въ тѣлахъ, составныя части, которыхъ сами составныя тѣла, различные способы раздѣленія даютъ разные результаты; въ связи же съ синтезомъ анализъ, какъ даетъ ему достовѣрность, такъ и самъ приобретаетъ ее¹⁾.

Двухъ послѣднихъ цитатъ вполне достаточно для того, чтобы сдѣлать заключеніе о широкой обобщающей способности М. В., въ то время какъ предшествующія цитаты убѣждаютъ насъ въ наличности второго момента творчества Ломоносова,—это—особенно рѣзкаго развитія какъ бы высшаго чутья, родъ предвидѣнія, характеризующаго его необыкновенный гений. Третьимъ моментомъ, характеризующимъ умственной складъ М. В., является широкій полетъ мысли, неограничиваемый узкой спеціальностью той или другой дисциплины. Чтобы убѣдиться въ этомъ достаточно разсмотрѣть длинную опись диссертаций и разсужденій Ломоносова¹⁾, сохранившихся до нашего времени.

¹⁾ Въ матеріалахъ Б. Н. Меншуткина упоминаются слѣдующія заглавія статей, написанныхъ М. В. 1) Элементы математической химіи (1741 г., подлинникъ на латинскомъ языкѣ подъ заглавіемъ: *Elementa Chemiae Mathematicae*); 2) Слово о пользѣ химіи, говоренное сентября 6 дня 1751 года. (Въ матеріалахъ Б. Н. Меншуткина оно приведено въ извлеченіи, сочиненія Ломоносова т. II изд. 2. А. Смирдина 1850 г. стр. 1—30); 3) Проектъ объ учрежденіи химической лабораторіи при Имп. Академіи Наукъ. (Мартъ 1745 г.); 4) О составляющихъ тѣла природы нечувствительныхъ физическихъ частичкахъ, въ которыхъ находится достаточное основаніе частичныхъ свойствъ (подлинникъ на латинскомъ языкѣ); 5) Размышленіе о причинѣ теплоты и холода (*Meditationes de caloris et frigoris. causa. Novi Commentarii Academiae Imperialis Petropolitanae*

Мы видимъ, что Ломоносовъ занимался не только по вопросамъ изъ различныхъ областей физики и химіи, но также его живо интересовали вопросы изъ области астрономіи и геологіи; его вниманіе обращалось и на опытную и прикладную химію (опыты по изготовленію

Tomus I ad annos 1747—1748, стр. 206—229); 6) Попытка теоріи упругой силы воздуха (Tentamen theoriae de vi aeris elastica, M. Lomonossow. Novi Commentarii Academiae Petropolitanae, Tomus I ad annos 1747—1748, стр. 230—244) и дополненіе къ этимъ размышленіямъ. (Supplementum ad meditationes de vi aeris elastica. Novi Commentarii, Tomus I, стр. 305—312); 7) Разсужденіе о дѣйствиіи химическихъ растворителей вообще (Dissertatio de actione menstruorum chemikorum in genere. Novi Commentarii Academiae Petropolitanae, Tomus I ad annos 1747—1748, стр. 245—266); 8) Разсужденіе о селитрѣ (Dissertatio de nitro 1749. Рукопись); 9) Программа физической химіи (рукопись); 10) Курсъ истинной физической химіи (по рукописи 1752 г. гл. 1—о физической химіи и ея назначеніи, гл. 2.—о частичныхъ свойствахъ составныхъ тѣлъ, гл. 3—о способахъ, которыми измѣняются составныя тѣла, гл. 4—о химическихъ операціяхъ, гл. 5—о родахъ составныхъ тѣлъ, гл. 6—о химической лабораторной посудѣ и, наконецъ, гл. 9—о способѣ изложенія химіи при помощи физики; на главѣ 6 до гл. 9—рукопись прервана); 11) Опыты физической химіи, часть I—опытная, книга I, содержащая физико-химическое изслѣдованіе солей. Главѣ I, заключающая опыты и наблюденія надъ растворами солей. Книга 2—физико-химическое изслѣдованіе солей. Опыты физическіе о соляхъ. Физическіе опыты около соковъ; 12) Таблицы растворимости различныхъ солей; 13) Пониженіе температуры при раствореніи въ водѣ солей при 0°; 14) Таблицы высоты и скорости поднятія растворовъ и соляныхъ жидкостей въ капиллярныхъ трубкахъ; 15) Опыты надъ охлажденіемъ и замерзаніемъ жидкихъ тѣлъ; 16) Новый способъ наблюденія преломленія лучей во всякомъ прозрачномъ тѣлѣ. 17) Слово о происхожденіи свѣта, новую теорію цвѣтовъ представляющее (ноября 26 дня 1753 г., соч. Ломоносова, изд. Смирдина т. II стр. 109—148); 18) Разсужденіе о твердости и жидкости тѣлъ, читанное въ публичномъ собраніи Академіи Наукъ 6 сентября 1760 года; 19) О свѣтлости металловъ (De tincturis metallorum, auctore M. Lomonossow. Commentarii Academiae Scientiarum Petropolitanae, Tomus XIV ad annum 1744—1746, Petropoli 1751 г., стр. 286—298),

окрашенныхъ стеколь, устройство стеклиннаго завода), наконецъ работы Ломоносова касаются горнаго и маркшейдерскаго искусства. Если прибавить въ сказанному, что одновременно М. В. занимается литературной дѣятельностью, которая ставится современниками далеко выше

- 20) Слово о рожденіи металловъ отъ трясенія земли, произнесенное 6 сентября 1757 года (въ изд. Смирдина т. III, стр. 149—187). 21) Слово о явленіяхъ воздушныхъ, отъ электрической силы происходящихъ, предложенное 26 ноября 1753 г. (въ изд. Смирдина, стр. 31—108); 22) Теорія электричества, разработанная математическимъ способомъ (*Theoria electricitatis methodo mathematico concinnata*. Auctore M. Lomonosow 1756. Septa est 5 apr. 1756. Томъ рукописей Ломоносова № 58, листы 221—238. Расположеніе сочиненія: глава I—предварительныя данныя, гл. II—объ эфирѣ, рукопись не окончена); 23) Письмо Ломоносова къ Эйлеру 5 июня 1748 г.: корпускулярная философія; 24) Первые основанія металлургіи часть I—о металлахъ и съ ними находящихся другихъ минералахъ (изд. Смирдина стр. 275—587. Гл. I—о металлахъ, гл. II—о подуметаллахъ, гл. III—о жирныхъ минералахъ, гл. IV—о загустѣлыхъ сокахъ минеральныхъ или о соляхъ, гл. V—о камняхъ и земляхъ, VI—о рудахъ часть 2—о рудныхъ мѣстахъ и жилахъ и прискѣ ихъ; гл. I о положеніи мѣсть, гл. II—о жилахъ, гл. III—о прискѣ жилъ, гл. IV—о надеждѣ рудниковъ. Часть 3.—объ учрежденіи рудниковъ; гл. I—о копаніи и укрѣпленіи рудниковъ, гл. II—о подземныхъ машинахъ, гл. III—о машинахъ, которыми изъ рудниковъ воду выливаютъ, гл. IV—о машинахъ, которыми изъ ямы худой воздухъ выгоняютъ и намѣсто его чистый приводятъ, гл. V—о измѣреніи рудниковъ. Часть 4—о пробованіи рудъ и металловъ, гл. I—о печахъ, посудѣ и инструментахъ, къ пробованію надлежащихъ, гл. II о заготовленіи разныхъ матерій, къ пробованію нужныхъ, гл. III—о пробованіи золотыхъ и серебряныхъ рудъ, гл. IV—о пробованіи рудъ простыхъ металловъ, гл. V—о пробѣ металловъ и нѣкоторыхъ другихъ минераловъ. Часть 5—о отдѣленіи металловъ и минераловъ изъ рудъ; гл. I—о выплавкѣ металловъ изъ рудъ въ слитокъ, гл. III—о отдѣленіи металловъ изъ особливыхъ рудъ, гл. IV—о раздѣленіи слитыхъ металловъ, гл. V—о отдѣленіи металловъ и другихъ минераловъ. Прибавленіе 2—о слояхъ земныхъ; 25) Испытаніе причины сѣвернаго сіянія и другихъ подобныхъ явленій (рукопись).

его заслугъ въ области естественно—историческихъ знаій, то будетъ понятно, насколько широка и разнообразна была дѣятельность русскаго національнаго генія.

§ 3. Современные намъ ученые разсматривая дѣятельность М. В. Ломоносова по физикѣ и по химіи, единодушно характеризуютъ его, какъ физико-химика.

Н. Н. Бекетовъ, въ докладѣ своемъ подъ заглавіемъ „исторія химической лабораторіи при Академіи Наукъ” (Ломоносовскій сборникъ стр. 2), говоритъ слѣдующее: взгляды Ломоносова „очень подходятъ къ современнымъ воззрѣніямъ на сложеніе матеріи и физико-химическія явленія. Ломоносовъ, какъ доказывается всѣми его научными рѣчами, сводилъ всѣ матеріальныя явленія къ частицамъ вѣсомой матеріи, признавая въ то же время участіе всемірнаго тонкаго вещества—нашего современнаго эфира физиковъ” и далѣе, „къ флогистону онъ относился съ недоувѣріемъ и, вслѣдствіе этого, близко подошелъ къ взглядамъ Лавуазье объ увеличеніи вѣса металловъ при ихъ накаливаніи, на которое было еще указано Бойлемъ и нѣкоторыми другими”.

В. В. Марковниковъ (Ломоносовскій сборникъ стр. 15) говоритъ слѣдующее: „въ физикѣ его интересы сосредоточиваются на области соприкасающейся съ химизмомъ, которая относится теперь къ физической химіи, такъ что можно сказать, что Ломоносовъ былъ первымъ физико-химикомъ”.

Біографъ Ломоносова Б. Н. Меншуткинъ также принимаетъ опредѣленіе дѣятельности М. В. Ломоносова, какъ физико-химика. Онъ останавливается на подготовкѣ Ломоносова къ его дѣятельности: указываетъ на изученіе физики у проф. Христіана Вольфа, затѣмъ на химическую подготовку у проф. Дуйзинча въ Марбургѣ и, наконецъ на практическую подготовку по химіи и знакомство съ металлургіей у Генкеля во Фрейбергѣ. Далѣе, анализируя разнообразныя статьи, написанныя Ломоносовымъ, Б. Н. Меншуткинъ обращаетъ вниманіе на тѣ опыты, которые

были сдѣланы по изслѣдованію растворимости солей и признаеть таковыя, какъ первыя работы въ Россіи, которыя носили физико-химическій характеръ.

При разсмотрѣніи дѣятельности Ломоносова съ современной точки зрѣнія нельзя не принять во вниманіе, что къ концу XVIII и въ началѣ XIX вѣка физика и химія въ сущности составляли единую науку, посвященную изученію природныхъ явленій. Эти области знанія не были строго дифференцированы, и Ломоносовъ по своимъ изслѣдованіямъ, подобно Лавуазье, могъ быть съ такимъ же правомъ названъ физикомъ, съ какимъ правомъ его можно было назвать химикомъ. Вотъ почему Берлинскій академикъ Эйлеръ, современникъ Ломоносова, могъ говорить о немъ, какъ о физикѣ и химикѣ: „всѣ записки его по части физики и химіи не только хороши, но превосходны, ибо онъ съ такой основательностью излагаетъ любопытнѣйшіе, совершенно неизвѣстные и необъяснимые для величайшихъ геніевъ, предметы, что я вполнѣ убѣжденъ въ вѣрности его объясненій. При этомъ случаѣ я готовъ отдать г. Ломоносову справедливость, что онъ обладаетъ счастливѣйшимъ геніемъ для открытія физическихъ и химическихъ явленій, и желательно было бы, чтобы всѣ прочія академіи были въ состояніи производить открытія, подобныя тѣмъ, которыя совершилъ г. Ломоносовъ”.

Въ теченіи XIX вѣка произошло обособленіе не только физики и химіи, но и въ самой химіи, по мѣрѣ накопленія опытнаго матеріала и его разработки, выдѣлились въ обособленныя дисциплины: химія неорганическая, химія органическая, аналитическая химія, агрономическая химія и т. д. На почвѣ той же дифференціаціи произошла не болѣе 30 лѣтъ тому назадъ новая дисциплина, получившая названіе физической химіи. Квинтъ-эссенціей этой новой дисциплины явился отдѣлъ о химическомъ сродствѣ, который получилъ наибольшее развитіе и обратилъ на себя вниманіе всего образованнаго

міра. Объясненіе теченія химическихъ реакцій, исходя изъ основныхъ положеній термодинамики, установленіе тѣсной идейной связи между физическими и химическими явленіями, принадлежащими къ различнымъ категоріямъ, наконецъ созданіе единого и цѣльнаго представленія на природные процессы,—все это сдѣлало физическую химию базою натурфилософіи.

Пытливый умъ Ломоносова, побуждавшій его къ постановкѣ и разрѣшенію самыхъ разнообразныхъ вопросовъ физики и химіи, не могъ обойти безъ вниманія такой важный вопросъ, какъ вопросъ о природѣ тѣхъ силъ, которыя обусловливаютъ химическія реакціи, иными словами, вопросъ о химическомъ сродствѣ. Въ элементахъ „математической химіи“ М. В. говоритъ слѣдующее:

„Всѣ измѣненія тѣлъ происходятъ при помощи движенія“ „слѣдовательно, измѣненія составного тѣла совершаются отъ движенія“, „движенія составляютъ область механики“, „слѣдовательно и измѣненія составныхъ тѣлъ происходятъ механически“.

Въ настоящее время, когда въ физической химіи основой для объясненія химическаго сродства служитъ ученіе о свободной энергіи, когда, исходя изъ законовъ механики, дается объясненіе химическихъ явленій, апріорное положеніе Ломоносова, высказанное имъ въ 1741 году, опираясь исключительно на логическихъ построенійхъ, находитъ для себя полное опытное оправданіе въ современной! физической химіи. Такимъ образомъ, если бы Ломоносовъ не написалъ ничего кромѣ „элементовъ математической химіи“, если бы онъ не намѣтилъ закона постоянства вѣса, не обосновалъ перваго принципа термодинамики, не прецизировалъ основныхъ положеній атомической теоріи, то онъ только, на основаніи своихъ „элементовъ математической химіи“ долженъ былъ бы быть признанъ провозвѣстникомъ и родоначальникомъ современной физической химіи.

Что ученіе Ломоносова объ исканіи объясненій силы химическаго сродства въ силахъ механическихъ не было случайно высказаннымъ положеніемъ, служить доказательствомъ весь характеръ его философской мысли, какъ онъ выразился во всѣхъ его разсужденіяхъ. Глубоко воспринявши индуктивный философскій методъ, методъ сужденія по аналогіямъ, Ломоносовъ, разсматривая химическія явленія и углублясь въ ихъ причину, необходимо долженъ былъ обратиться для ихъ объясненія къ явленіямъ болѣе простымъ, для объясненія которыхъ возможно было воспользоваться механическими силами. Что къ этому своему положенію Ломоносовъ относился вполнѣ сознательно и приписывалъ ему кардинальное значеніе, видно также изъ той программы, которую онъ даетъ, какъ средство для изслѣдованія естественныхъ вещей. Въ разсужденіи о пользѣ химіи онъ говоритъ:

„Къ сему требуется весьма искусной химикъ и глубокой математикъ въ одномъ человѣкѣ. Химикъ требуется не такой, которой только изъ одного чтенія книгъ понималъ сію науку; но которой собственнымъ искусствомъ въ ней прилежно упражнялся, и не такой напротивъ того, который великое множество опытовъ сдѣлалъ; однако больше желаніемъ великаго и скоро приобретаемаго богатства поощряясь, спѣшилъ къ одному только исполненію своего желанія, и ради того, слѣдуя своимъ мечтамъ, презиралъ случившіяся въ трудахъ своихъ явленія и перемѣны, служація къ истолкованію естественныхъ тайнъ. Не такой требуется математика, которой только въ труднымъ выкладкахъ искусенъ; но которой въ изобрѣтеніяхъ и доказательствахъ привыкнувъ къ систематической строгости, въ натурѣ сокровенную правду и непоползновен-

нымъ порядкомъ вывести умѣть. Безнолезны тому очи, кто желаетъ видѣть внутренность вещи, лишаясь рукъ къ отверстію оной. Безнолезны тому руки, кто къ разсмотрѣнію открытыхъ вещей очей не имѣеть”.

Эти золотыя слова, сказанныя въ 1751 году, т. е. 160 лѣтъ тому назадъ, сохраняютъ свою силу и свѣжесть и для даннаго момента: они должны служить руководящими при составленіи учебныхъ плановъ факультетскаго преподаванія химіи, ихъ слѣдуетъ имѣть предъ собой каждому, кто готовитъ себя къ работамъ по химической спеціальнойности.

§ 4. Насколько исключительно было положеніе Ломоносова, какъ геніальнаго мыслителя и провозвѣстника великихъ идей, настолько печальна была судьба, постигшая плоды его творчества. Біографъ Ломоносова И. А. Каблуковъ („Ломоносовскій сборникъ”) довольно подробно останавливается на этомъ пунктѣ. Современники Ломоносова въ массѣ своей, за исключеніемъ немногихъ отдѣльныхъ личностей (Эйлеръ, см. выше), не понимали и не цѣнили трудовъ М. В. по физикѣ и химіи. Нечего говорить о такихъ представителяхъ современнаго Ломоносову высшаго общества, какъ В. И. Воронцовъ, ненавидѣвшій электрическую машину, какъ „дерзкое испытаніе тайнъ природы”, или В. А. Нащокинъ, который съ ироніей указывалъ, что Рихманъ (сотоварищъ Ломоносова по изученію атмосфернаго электричества) „машиной старался спасти людей отъ грома и молніи и самъ же былъ убитъ”. Не понимали и не цѣнили трудовъ Ломоносова и тѣ люди, которые близко стояли къ наукѣ и просвѣщенію, его ближайшіе товарищи по академіи и даже его непосредственные замѣстители по академической кафедрѣ. Заговорили о Ломоносовѣ лишь черезъ 90 лѣтъ послѣ его смерти, и заговорили впервые въ Московскомъ университетѣ, когда пришлось вспомнить, что Ломоносовъ былъ его основателемъ. Но если о Ломоносовѣ пошла рѣчь.

черезъ 90—100 лѣтъ послѣ смерти его, то на труды Ломоносова обратили надлежащее вниманіе лишь въ 1900 году, когда исполнилось 150 лѣтъ со дня основанія первой русской химической лабораторіи, которая создана была опять таки Ломоносовымъ. И правъ былъ М. В., когда за нѣсколько дней до своей смерти, высказалъ своему другу Я. Штелину слѣдующія грустныя мысли:

„Другъ, я вижу, что долженъ умереть и спокойно и равнодушно смотрю на смерть; жалѣю только о томъ, что не могъ совершить всего того, что предпринялъ для пользы отечества, для приращенія наукъ и славы академіи, и теперь при концѣ моей жизни долженъ видѣть, что всѣ моя полезныя намѣренія исчезнутъ вмѣстѣ съ мною”.

Сошелъ въ могилу русскій національный геній, труды его были сданы въ архивъ, и мы теперь лишь черезъ 200 лѣтъ со дня его рожденія можемъ понять все значеніе этой утраты для русской науки. Когда умираетъ великій ученый, оставляя за собой школу послѣдователей, то имя его остается вѣчнымъ, а идеи его служатъ вкладомъ въ общую сокровищницу человѣческой мысли и обуславливаютъ дальнѣйшимъ своимъ развитіемъ роль націи въ общемъ культурномъ ростѣ всего человѣчества. Имя М. В. Ломоносова останется вѣчнымъ, но великія его идеи остались неразработанными въ Россіи, и русская наука, которая могла бы развиваться, базируясь на идеяхъ М. В., вовсе не существовала. И мы съ грустью видимъ, что въ тотъ самый Московскій университетъ, который организованъ былъ при ближайшемъ участіи Ломоносова, на кафедру химіи въ 1757 году былъ приглашенъ не ученикъ Ломоносова (учениковъ у него, за исключеніемъ рано умершаго лаборанта Клементьева, никого не было), а нѣкій Іоганъ Христіанъ Керстенсъ, который, какъ говоритъ біографъ (Исторія Московской лабораторіи въ Ломоносовскомъ сборникъ) не оставилъ по

себѣ доброй памяти. Въ самой Академіи Наукъ кафедру химіи послѣ Ломоносова занимали послѣдовательно: Леманъ, Ссколовъ, Захаровъ, Ловичъ, Волковъ, Шереръ. Они вовсе не интересовались трудами своего великаго предшественника и сами, какъ говоритъ Н. Н. Бекетовъ (Исторія лабораторіи Академіи Наукъ), не оставили замѣтныхъ слѣдовъ своей научной дѣятельности.

§ 5. Труды М. В. Ломоносова остались потеряннымъ для потомства, и чѣмъ выше по значенію его работы, тѣмъ больнѣе горечь этой потери. И теперь, когда исторія вполне опредѣлила эту невознаградимую утрату, передъ нами невольно встаетъ вопросъ, не можетъ ли нѣчто подобное повториться и въ настоящее время. Память о великихъ національныхъ геніяхъ налагаетъ на націю нравственныя обязанности. Память о М. В. Ломоносовѣ, трудѣ и геніальныя идеи котораго не были оцѣнены и не были использованы, должна служить для насъ вѣчнымъ напоминаніемъ о томъ, что мы должны, по крайней мѣры въ настоящее время, создать такое учрежденіе, которое давало бы возможность и средства къ развитію излюбленной имъ научной дисциплины.

Такимъ учрежденіемъ, достойнымъ памяти М. В. долженъ послужить физикохимическій институтъ его имени, посвященный опытнымъ изслѣдованіямъ по химіи. Въ этомъ институтѣ должны найти себѣ мѣсто для работъ лица, фактически проявившіе свой интересъ къ химической спеціальности, посвятившіе себя исключительно для научной или научно - технической работы, или подготовляющія себя къ самостоятельной научной или фабрично-заводской дѣятельности. Намъ хорошо извѣстно, что средства университетовъ большею частью достаточны лишь для того, чтобы приготовить образованнаго химика, а затѣмъ, для дальнѣйшаго усовершенствованія университетъ въ состояніи дать средства одному—много двумъ—изъ своихъ питомцевъ. Должно существовать такое учрежденіе, гдѣ возможно бы было желающимъ, доста-

точно подготовленнымъ, людямъ заниматься специально научными изслѣдованіями безъ иныхъ какихъ либо побочныхъ занятій.

Идея созданія институтовъ для опытныхъ изслѣдованій не нова: она была высказана 100 лѣтъ тому назадъ Вильгельмомъ фонъ Гумбольдтомъ при основаніи Берлинскаго университета. Въ октябрѣ 1910 года въ Германіи приступлено къ осуществленію этой идеи,—для этого прежде всего предназначенъ фондъ въ 10 мил. марокъ, собранныхъ частными пожертвованіями по инициативѣ императора Вильгельма II. На первую очередь поставлена организація институтовъ по физической и общей химіи. (см. брошюру автора „юбилей Берлинскаго У—та“).

Если идея вообще объ основаніи опытныхъ институтовъ не является новой, то и въ частности мысль о созданіи химической лабораторіи памяти М. В. Ломоносова была уже высказана В. В. Марковниковымъ при Ломоносовскихъ празднествахъ 1910 года. В. В. Марковниковъ проводитъ ту мысль „что главный успѣхъ промышленности создается солидарностью ея съ чистой наукой“. Въстѣ съ тѣмъ дѣлается предложеніе организовать особую лабораторію „для солидной химической подготовки всѣхъ желающихъ“, предлагается назвать эту лабораторію Ломоносовской, именно потому, что „никто другой какъ Ломоносовъ такъ много не думалъ при самомъ зарожденіи химической науки о сліяніи научной химіи съ химической промышленностью“.

Съ смысломъ вышеприведенныхъ соображеній авторомъ этой статьи въ 1910 г. былъ разработанъ проэктъ учрежденія Ломоносовскаго Института, каковой проэктъ Совѣтомъ Императорскаго Варшавскаго Университета былъ препровожденъ въ Академію Наукъ. По счастливому стеченію обстоятельствъ (оказалось, что въ Академіи уже зародилось подобная же идея) проэктъ Ломоносовскаго Института уже нынѣ начинаетъ приводиться въ осуществленіе, причемъ, согласно Варшавскому проэкту, вво-

дится самой главной элементъ его—штатъ практикантовъ, опредѣляющій учрежденіе это въ смыслѣ „Forschungsinstitut'a (См. Извѣстія Варшавскаго Университета за 1911 г.).

§ 6. Три главнѣйшихъ момента характеризуютъ геній М. В. Ломоносова: родъ чудеснаго предвидѣнія, позволяющаго какъ бы предугадать грядущее развитіе научнаго знанія, широкая обобщающая способность и, наконецъ, необыкновенная многогранность работы творческой.

Оствальдъ, въ трудѣ: своемъ „Grosse Männer“ (Leipzig 1909) подраздѣляетъ великихъ мыслителей на классиковъ и романтиковъ мысли. Можно разсматривать геній Ломоносова, опираясь на послѣдніе два момента его творчества, какъ геній ученаго, принадлежащаго по этому подраздѣленію къ типу романтиковъ. Такъ поступаетъ академикъ П. И. Вальденъ въ своей академической рѣчи о Ломоносовѣ. „Какъ романтикъ Ломоносовъ—ученый отличается поразительной скоростью умственныхъ реакцій. Это обуславливаетъ его разнороднѣйшіе интересы и объясняетъ изумительное множество и быстроту его работъ“. Такой взглядъ если и объясняетъ отчасти геній Ломоносова, то все же далеко не исчерпываетъ всѣхъ основныхъ признаковъ его творчества. Тотъ характеръ предвидѣнія, который выразился въ твореніяхъ Ломоносова, не имѣетъ себѣ равнаго среди западноевропейскихъ ученыхъ.

Наука интернаціональна, это плодъ общечеловѣческой мысли: путь изслѣдованія, примѣняемые методы, наконецъ, ходъ мышленія, одинаковы для естествоиспытателя, къ какой бы націи онъ не принадлежалъ,—и, если что болѣе всего содѣйствуетъ братству народовъ, то именно единая наука, единое научное творчество. Но какъ различные инструменты, выполняя одну и ту же пьесу, различаются между собой не высотой звука, не частотой колебаній воздушныхъ, звуками вызываемыхъ, а тембромъ, комбинаціей обертоновъ, такъ и въ работѣ человѣческой мысли каждая нація вноситъ нѣкоторую

характерную особенность, присущую національнымъ особенностямъ изслѣдователя. Нѣсколько туманная и отвлеченная философія нѣмца при щепетильной разработкѣ деталей, практическая живость француза въ связи съ остроуміемъ — вошли почти въ пословицу; одной изъ характерныхъ особенностей русскаго духа, является широта обобщеній и неудержимый, ничѣмъ неограничиваемый полетъ творческой мысли. Русскій гений живетъ свободнымъ духомъ и презрѣніемъ къ шаблонамъ могучій полетъ мысли то заводитъ его въ область неразрѣшенныхъ вопросовъ, то, отвлекшись отъ старыхъ формъ, онъ создаетъ область предвидѣнія и предсказываетъ такіе факты, такія явленія, которые становятся понятными лишь спустя весьма продолжительное время, и историкъ науки не въ состояніи прослѣдить иногда той логической связи, которая могла привести изслѣдователя къ разрѣшенію той или иной проблемы. Эта способность работать какъ бы нѣкоторымъ высшимъ чувствомъ особенно присуща русскимъ гениямъ: очень часто поднятыя и разрѣшенныя имъ прѣдлемы стоятъ долгое время одиноко, пока, наконецъ, систематическое научное творчество не заполнитъ идеями и фактами тотъ промежутокъ, который образовался между ихъ идеями и состояніемъ современнаго имъ научнаго знанія.

Такая способность умственной работы присуща по преимуществу русскимъ національнымъ гениямъ; доказательствомъ тому служатъ имена Л. Н. Толстого и А. С. Пушкина, имена А. М. Бутлерова и Д. И. Менделѣева, имена Соловьева и Достоевскаго, и быть можетъ въ наиболѣе опредѣленной формѣ эти особенности русскаго національнаго гения нашли себѣ выраженіе въ разносторонней дѣятельности М. В. Ломоносова.

§ 7. Если память о Ломоносовѣ является священной національной реликвіей и если она достаточно чествуется созданіемъ института его имени, то общественное значеніе Ломоносовскихъ дней должно оставить глу-

бокій слѣдъ въ развитіи русскаго національнаго самосознанія. Русское общество должно сознать глубокую научную творческую силу, покоющуюся на самобытныхъ особенностяхъ національнаго гения. Едва ли можно не согласиться съ академикомъ Вернадскимъ въ томъ, что русское общество не сознаетъ себя въ научной работѣ человечества, что и теперь, какъ 150 лѣтъ тому назадъ, русскимъ ученымъ приходится совершать свою національную работу въ самой неблагоприятной обстановкѣ, что и нынѣ не отошли еще въ область преданій тѣ теченія, когда посылаютъ учиться азамъ въ Западную Европу.

Я позволю себѣ однако нѣсколько шире взглянуть на этотъ вопросъ. Я полагаю, что всенародное признаніе Ломоносова національнымъ гениемъ на академическихъ торжествахъ 8 ноября, когда явилось на торжественное засѣданіе свыше 160 депутацій отъ различныхъ правительственныхъ и общественныхъ учреждений, создаетъ опредѣленный моментъ въ культурной жизни русскаго общества. Признаніе Ломоносова западными учеными за родоначальника и одного изъ создателей современной химіи заставляетъ отойти въ область анекдотовъ неосвѣдомленность Запада о нашемъ русскомъ гении. Въ нѣмецкомъ трудѣ Копфа, конечно, этомъ лучшемъ произведеніи по исторіи химіи, имя Ломоносова не упоминалось, во французской исторіи Гефера, авторъ, упоминая о химикѣ Ломоносовѣ, предупреждаетъ читателя не смѣшивать его съ поэтомъ того же имени. Въ настоящій моментъ дѣло обстоитъ иначе и классическая фраза: „ex oriente lux” снова ярко блеститъ на Западѣ, освѣщая вмѣстѣ съ Ломоносовымъ цѣлую плеяду русскихъ творцовъ знанія.

Я полагаю, что каждый народъ, путемъ культурнаго развитія самобытныхъ сторонъ своего творческаго духа, вноситъ свою лепту въ общую сокровищницу міровой научной работы, создавая тѣ высокія цѣнности общечеловѣческой взаимной любви и доброжелательства, тѣ иде-

алы добра и правды, которые приближаютъ челоуѣка къ царству Божию на землѣ. Этотъ основной мотивъ міровой культурной работы станетъ тѣмъ болѣе стройнымъ и звучнымъ, чѣмъ полнѣе будутъ развиты обертоны національной мысли, поражаемые свободнымъ развитіемъ творческаго духа каждой отдѣльной народности.

И если эти идеи міровой правды и справедливости найдутъ отзвукъ въ сердцахъ русскаго общества, съ благоговѣніемъ взирающаго въ эти дни на духовный подвигъ великаго національнаго русскаго генія, то самая память о Ломоносовѣ останется на многіе вѣка живымъ символомъ стремленія русскаго народа къ наукѣ и просвѣщенію.

О ЛОМОНОСОВСКОМЪ ИНСТИТУТѢ

Основныя положенія примѣнительно проекту проф. В. В. Курилова, представленному Императорской Академіи Наукъ Советомъ Императорскаго Варшавскаго Университета въ декабрь 1910 года.

§ 1. Въ 1911 году исполняется 200 лѣтъ со дня рожденія знаменитаго русскаго ученаго М. В. Ломоносова. Біографы М. В. отмѣчаютъ двѣ главнѣйшія особенности его научной работы: прежде всего присущій ему особый даръ, подобный дару предвидѣнія или предугадыванія, и затѣмъ—необыкновенную широту его творческой мысли. Первая особенность философской мысли М. В. доказывается данной имъ формулировкой закона постоянства вѣса при химическихъ реакціяхъ, благодаря чему онъ является предшественникомъ Лавуазье. Далѣе Ломоносовъ считается творцомъ перваго принципа термодинамики, ему принадлежитъ установленіе началъ атомической теоріи и, что самое главное, М. В. совершенно строго опредѣлилъ математикомеханическое направленіе современной физической химіи. Широта творческой мысли Ломоносова усматривается изъ того, что онъ наряду съ работами по физикѣ и химіи, занимаясь въ тоже время литературой, явился провозвѣстникомъ новыхъ идей въ цѣломъ рядѣ областей человѣческаго знанія, а именно: въ геологіи, въ горномъ искусствѣ, маршейдерскомъ искусствѣ, въ прикладной химіи и, въ частности, въ металлургіи.

Широта работы творческой мысли и даръ предвидѣнія составляютъ главныя особенности національнаго русскаго гения. Вотъ почему М. В. Ломоносовъ, будучи во главѣ современныхъ ему европейскихъ ученыхъ, въ тоже время проявилъ себя какъ національный русскій гений.

§ 2. Память о тѣхъ дѣятеляхъ, которые трудами своими положили основу современнаго научнаго знанія и культуры вообще, сохраняется во всѣ вѣка, и чѣмъ культурнѣе нація, тѣмъ выше умѣ-

еть она цѣнить эту святую память. Въ Россіи о трудахъ Ломоносова заговорили лишь черезъ 100 лѣтъ послѣ его смерти. Въ теченіи послѣднихъ 30 лѣтъ въ полной мѣрѣ опредѣлилось достоинство работъ М. В. и значеніе ихъ для тѣхъ дисциплинъ, въ основѣ которыхъ лежитъ физико-химическій методъ изслѣдованія. Нынѣ, когда исполняется 200 лѣтъ со дня рожденія Ломоносова, наступилъ, наконецъ, моментъ для достойнаго чествованія его памяти.

§ 3. Чествованіе памяти гениевъ человѣческаго духа не статуей или монументомъ, а созданіемъ образовательныхъ учреждений, является общепринятымъ. Понятно поэтому, что чествовать память Ломоносова надлежитъ созданіемъ такого учрежденія, которое служило бы цѣлямъ, столь живо его интересовавшимъ. Ломоносовскій Институтъ и долженъ выполнить эту задачу.

§ 4. При опредѣленіи ближайшихъ задачъ Ломоносовскаго Института слѣдуетъ считаться не только съ тѣмъ, что Ломоносовъ былъ физикохимикомъ, но надо принимать во вниманіе какъ удовлетвореніе запросовъ современной науки, такъ равно и тѣ требованія, которыя предъявляются жизнью, тѣ нужды народнаго просвѣщенія, въ широкомъ смыслѣ этого понятія, которыя являются назрѣвшими, и которыя необходимо удовлетворить съ общегосударственной точки зрѣнія.

§ 5. Сто лѣтъ тому назадъ прусскій министръ народнаго просвѣщенія Вильгельмъ фонъ Гумбольдтъ указалъ на тотъ пробѣлъ въ дѣлѣ ученыхъ и учебныхъ государственныхъ учреждений, который имѣется между академіей наукъ съ одной стороны и университетомъ съ другой. Этотъ пробѣлъ по его мысли можетъ быть восполненъ организаціей особыхъ опытныхъ институтовъ" (Forschungsinstitute). Въ настоящее время эта идея осуществляется въ Германіи прежде всего за счетъ того десятиллионнаго фонда, который былъ собранъ Императоромъ Вильгельмомъ II ко дню столѣтія Берлинскаго Университета.

§ 6. Ломоносовскій Институтъ долженъ быть первымъ опытнымъ институтомъ для тѣхъ наукъ, базой которыхъ служить физикохимическій методъ изслѣдованія. Въ этомъ Институтѣ работаютъ 30 практикантовъ, получающихъ опредѣленное содержаніе и неимѣющихъ по тому никакихъ побочныхъ занятій. Эти практиканты рекрутируются прежде всего изъ лицъ, подготовляющихъ себя научной работой къ занятію профессорскихъ должностей въ университетахъ и затѣмъ изъ лицъ, посвятившихъ себя разработкѣ того или иного научнаго или техническаго вопроса. Лица этой послѣдней категоріи, естественно, могутъ не имѣть официальнаго диплома высшей школы, но до поступленія въ Институтъ должны проявить достаточную специальную подготовку.

§ 7. Ломоносовскій Институтъ, занимая какъ бы промежуточное положеніе между Академіей и Университетомъ, находится въ тѣснѣйшей связи съ этими учрежденіями. Вотъ почему директоръ института, два его помощника и два лаборанта избираются особой коллегіей, состоящей изъ академиковъ по физико-математическому отдѣленію и профессоровъ химіи Россійскихъ Университетовъ. Эта же коллегія избираетъ и первый составъ практикантовъ.

§ 8. Для сохраненія тѣснѣйшей связи и взаимовоздѣйствія Ломоносовскаго Института съ Академіей и Университетами устанавливается такой порядокъ, по которому ежегодные отчеты о дѣятельности Института печатаются во всеобщее свѣдѣніе съ обязательными отзывами Академіи Наукъ и физико-математическихъ факультетовъ Россійскихъ Университетовъ.

§ 9. Въ Ломоносовскомъ Институтѣ производятся самостоятельныя опытыя изслѣдованія по научнымъ или прикладнымъ дисциплинамъ, опирающимся на физикохимическій методъ. Поэтому въ Институтѣ имѣются помѣщенія для работъ: по химіи неорганической, органической, физической, технической и агрономической, далѣе также спеціальныя помѣщенія для изслѣдованій по термохиміи, электрохиміи, фотохиміи, радиоактивнымъ веществамъ и, наконецъ, для работъ съ крайними высокими и низкими температурами и токами высокихъ напряженій.

§ 10. Размѣръ отдѣльныхъ помѣщеній Ломоносовскаго Института заданы, исходя изъ предположенія, что кромѣ оплачиваемаго государствомъ штата изъ директора, его двухъ помощниковъ, двухъ лаборантовъ и 30 практикантовъ, въ Институтѣ могутъ найти мѣсто для своихъ изслѣдованій и другія лица, посвятившія себя научной работѣ. Такъ какъ Ломоносовскій Институтъ представляетъ центральное учрежденіе, промежуточное между Академіей и Университетомъ и въ тоже время служащее какъ бы объединяющимъ цементомъ университетскихъ и академическихъ работниковъ, то въ Институтѣ организуется возможно полная бібліотека спеціальныхъ изданій. Такимъ образомъ облегчается пользованіе литературнымъ матеріаломъ для работающихъ въ Институтѣ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, предоставляется возможность и для всѣхъ желающихъ получать свѣдѣнія справочно-литературнаго характера.

§ 11. Созданіемъ Ломоносовскаго Института Россія оплатитъ какъ бы свой долгъ передъ своимъ великимъ дѣятелемъ, труды котораго въ области естествознанія не были оцѣнены современниками. Идеи великаго провозвѣстника знанія остались достояніемъ архива и лишь теперь черезъ 200 лѣтъ со дня рожденія М. В. мы можемъ

надлежащимъ образомъ оцѣнить его заслуги передъ русской наукой. Понятно, поэтому, что Ломоносовскій Институтъ долженъ быть созданъ на государственный счетъ и долженъ служить какъ-бы связующимъ началомъ между наукой и жизнью, служа вѣчнымъ напоминаніемъ объ идеѣ Ломоносова установить такую живую связь.

§ 12. Стоимость сооруженія зданія Ломоносовскаго Института согласно проэктору и планамъ, представленнымъ въ Академію Наукъ Совѣтомъ Варшавскаго Университета въ декабрѣ 1910 года, исчисляется до 300 тысячъ, оборудованіе до 100 тысячъ, штаты и ежегодное содержаніе также до 100 тысячъ рублей.

§ 13. Для того чтобы идея созданія Ломоносовскаго Института нашла себѣ реальное осуществленіе, необходимо выраженіе сочувственнаго къ ней отношенія прежде всего со стороны профессоровъ Россійскихъ Университетовъ, далѣе—со стороны общественныхъ дѣятелей, представителей прессы и вообще всѣхъ, кому дороги интересы русскаго просвѣщенія. Когда идея чествованія памяти Ломоносова, какъ національнаго культурнаго генія войдетъ въ общественное самосознаніе, то возможно будетъ надѣяться, что русское правительство не остановится передъ матеріальными затратами на созданіе Ломоносовскаго Института, служащаго живымъ памятникомъ дѣятельности М. В. Ломоносова.

Принципъ интензивности свойствъ вещества (ЭВОЛЮЦИОННЫЙ ПРИНЦИПЪ ВЪ ХИМИИ)

ПРОФЕССОРА

В. В. Курилова.

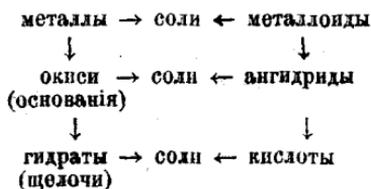
Докладъ въ годичномъ общемъ собраніи Общества Естественныхъ Испытателей при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ 12 марта 1911 года.

Содержаніе: § 1. Принципъ интензивности. § 2. Периодическая система и принципъ интензивности. § 3. Понятіе о „продуктахъ присоединенія“. § 4. Гипотеза непрерывной химической цѣпи веществъ. § 5. Установленіе перехода отъ продуктовъ присоединенія I-го класса къ продуктамъ присоединенія II-го класса. § 6. Правило фазъ и законъ дѣйствія массъ. § 7. Ряды интензивности по уравненію свободной энергіи. § 8. Переходъ отъ продуктовъ присоединенія къ коллоидальнымъ веществамъ. § 9. Интензивности коллоидальнаго состоянія. § 10. Правило фазъ и законъ дѣйствія массъ въ области дисперсоидовъ. § 11. Расчлененіе непрерывности въ области продуктовъ присоединенія. § 12. Классификація продуктовъ присоединенія. § 13. Заключение.

§ 1. Среди природныхъ и искусственно получаемыхъ веществъ въ химіи нашли прежде всего обособленное положеніе „опредѣленные“ химическія соединенія. Подъ такимъ

наименованіемъ разумѣются сложные вещества, составъ которыхъ остается одинаковымъ при различныхъ способахъ ихъ полученія. Исходнымъ матеріаломъ для образованія этихъ веществъ служатъ простыя тѣла, которыя уже при первоначальномъ ознакомленіи съ ними распадаются на двѣ большія группы: металловъ и металлоидовъ. Кислородныя соединенія металловъ представляютъ окиси или основанія, кислородныя же соединенія металлоидовъ суть ангидриды. Окиси и ангидриды являются образованіями, построенными изъ двухъ простыхъ тѣлъ; взаимодействіе окисей съ ангидридами даетъ начало къ образованію солей — веществъ, построенныхъ изъ трехъ компонентовъ. Точно также изъ трехъ компонентовъ будутъ состоять соединенія съ водою окисей (щелочи и гидраты окисей) и соединенія съ водою ангидридовъ (кислоты). Взаимодействіе кислотъ и гидратовъ окисей имѣетъ своимъ результатомъ образованіе солей.

Подобное представленіе первоначальнаго химическаго матеріала изъ области опредѣленныхъ химическихъ соединеній иллюстрируется слѣдующей схемой¹⁾:



Непосредственное взаимодействіе металловъ и металлоидовъ даетъ также начало къ образованію солей и, такимъ образомъ, при помощи содеобразныхъ образованій, устанавливается связь между металлами и металлоидами, окисями и ангидридами, между щелочами и кислотами.

Болѣе детальное изученіе физическихъ и химическихъ свойствъ металловъ и металлоидовъ приводитъ къ заключенію, что между этими представителями вещества не можетъ быть

¹⁾ В. Куриловъ. Общій курсъ химіи на современныхъ основахъ. 1910 г., стр. 55 и 75.

проведено рѣзкой границы. Кислородныя соединенія металловъ въ весьма большомъ числѣ случаевъ способны образовывать соли не только съ ангидридами, но и съ окисями другихъ металловъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ окиси металловъ играютъ роль ангидридныхъ окисловъ. Если въ сѣрноалюминіевой соли окись алюминія играетъ роль основанія, то въ алюминатѣ калия тотъ же самый окисель играетъ роль ангидрида. На ряду съ солями кислотъ, происходящими отъ свинца, олова, хрома, марганца и т. д., въ которыхъ эти простыя тѣла играютъ роль металловъ, мы имѣемъ плюмбиты и плюмбаты, станниты и станнаты, хромиты и хроматы, марганиты и марганаты и т. д., въ которыхъ тѣ же самыя простыя тѣла играютъ роль металлоидовъ.

Сравненіе фактическаго матеріала, базируясь на указанной точкѣ зрѣнія, приводитъ прежде всего къ тому выводу, что свойства простыхъ тѣлъ подвергаются непрерывному измѣненію при переходѣ отъ одного представителя къ другому; точно также непрерывному измѣненію подлежатъ основныя и ангидридные свойства окисловъ; въ равной мѣрѣ соли показываютъ разнообразныя свойства по отношенію къ ихъ растворимости въ водѣ, разлагаемости подъ вліяніемъ воды, наконецъ, по отношенію къ образованію новыхъ классовъ веществъ въ комбинаціи солей съ окислами, или въ комбинаціи съ другими солями.

Еще болѣе близкое изученіе свойствъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній приводитъ къ выводу, что въ каждомъ данномъ веществѣ можно найти проявленіе всей совокупности признаковъ, но интенсивность проявленія ихъ будетъ различна. Съ такой точки зрѣнія окись цинка одновременно является основаніемъ и ангидридомъ; степень проявленія или интенсивность ангидридныхъ и основныхъ свойствъ окисла цинка является примѣрно одинаковой; въ окиси кальція или извести интенсивность основныхъ свойствъ выражена значительно въ большей степени, чѣмъ свойствъ ангидридныхъ; въ окиси калия интенсивность ангидридныхъ свойствъ почти достигла затуханія. Съ другой стороны ангидридность свойствъ

окисла бора точно также является вполне определенной, на ряду съ этимъ имѣются для бора образованія типа солей, которыя показываютъ, что окисель бора носить основной характеръ, — интенсивность основныхъ свойствъ здѣсь также выражена, хотя и въ малой степени; высшіе окислы хлора образуютъ соли исключительно съ окисями и, такимъ образомъ, интенсивность ангидридныхъ свойствъ достигла здѣсь полнаго затуханія. Разсматривая съ такой точки зрѣнія совокупность фактическаго матеріала, мы все болѣе и болѣе приближаемся къ заключенію о непрерывномъ измѣненіи свойствъ вещества, а вмѣстѣ съ тѣмъ, понятіе о каждомъ отдѣльномъ индивидуумѣ сводится къ понятію объ интенсивности различныхъ признаковъ его. Между двумя крайними представителями — одного металла А и другого металлоида В распредѣляется цѣпь простыхъ тѣлъ и притомъ такъ, что интенсивность металлическихъ свойствъ каждаго представителя выражена въ меньшей степени чѣмъ для вещества А и въ большей степени чѣмъ для вещества В.

Точно также могутъ быть установлены ряды окисловъ, крайними членами которыхъ будутъ съ одной стороны основаніе, съ другой ангидридъ. Промежуточные члены ряда обнаружатъ различныя степени интенсивности основныхъ и ангидридныхъ свойствъ.

Въ полной мѣрѣ этотъ принципъ интенсивности можетъ быть приложенъ для построенія рядовъ солей, спиртовъ, алдегидовъ, кетоновъ, производныхъ амміака и т. д. Весьма интереснымъ является для послѣдняго времени открытіе такихъ представителей вещества, какими являются нитриды. Эти соединенія, дающія съ водою пару основаній, явятся начальными членами ряда, конечнымъ членомъ котораго служатъ галоидангидриды, образующіе съ водою пару кислотъ.

Подобная общая точка зрѣнія стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи съ основными идеями, служащими базой естествознанія. Самая начальная классификація предметовъ внѣшняго міра, распредѣленіе ихъ на три царства: животныхъ, растеній и минераловъ имѣетъ ту же самую основу. Между пред-

ставителями царства животныхъ и представителями царства минераловъ можетъ быть установленъ цѣлый рядъ такихъ представителей, интенсивность основныхъ признаковъ которыхъ, объединяемыхъ понятіемъ жизнедѣятельности, будетъ выражена въ меньшей степени, чѣмъ для представителя животнаго царства и въ большей степени, чѣмъ для представителя царства минераловъ.

Ученіе объ интенсивности признаковъ въ естествознаніи нашло для себя полное развитіе въ эволюціонномъ принципѣ, причемъ это ученіе имѣетъ тѣснѣйшую связь съ исторіей генезиса, а въ частности, въ біологіи, съ ученіемъ о происхожденіи видовъ. Что касается, развиваемаго мною ученія объ интенсивности свойствъ въ приложеніи къ химіи, то здѣсь совершенно исключается представленіе о генезисѣ. Вся картина химическихъ взаимоотношеній рисуется по аналогіямъ, причемъ выводы и заключенія, основанные на этихъ аналогіяхъ подлежатъ непрестанной опытной провѣркѣ.

§ 2. Въ предшествующемъ изложеніи было указано, что свойства обнаруживаютъ безконечное и непрерывное разнообразіе интенсивностей. Одно констатированіе факта непрерывнаго многообразія представляетъ собою лишь матерьялъ для изученія, но не самое изученіе.

Изученіе непрерывнаго многообразія начинается съ его расчлененія или, что тоже, съ созданія научной классификаціи.

Современная химическая классификація нашла для себя болѣе полное выраженіе въ періодической системѣ элементовъ. Располагая элементы Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si и т. д. въ порядкѣ послѣдовательности ихъ соединительныхъ или атомныхъ вѣсовъ, и одновременно съ тѣмъ, сравнивая измѣненіе валентности въ солеобразныхъ окислахъ при переходѣ одного члена ряда къ другому, мы получаемъ определенное понятіе объ этой классификаціи. Начиная отъ

Li и кончая F¹⁾, валентность проходить всё значенія отъ единицы до семи; слѣдующій членъ ряда снова характеризуется единицей валентности и въ дальнѣйшемъ — для послѣдующихъ членовъ опять происходитъ увеличеніе валентности до 7. Такимъ образомъ въ непрерывномъ ряду элементовъ происходитъ расчлененіе „непрерывности“ по величинамъ атомныхъ или соединительныхъ вѣсовъ. Что касается такого признака какъ валентность, то этотъ признакъ для каждаго элемента можетъ проявлять различныя степени интенсивности; азотъ, напримѣръ, можетъ быть пентавалентнымъ и трехвалентнымъ; въ періодической системѣ онъ стоитъ въ группѣ пентавалентныхъ элементовъ, соотвѣтственно тому, что въ солеобразномъ окислѣ N₂O₅ интенсивность валентности равна 5. Въ горизонтальныхъ рядахъ періодической системы мы находимъ ряды членовъ, расположенныхъ по степени интенсивности металлическихъ и металлоидныхъ свойствъ. Въ группахъ системы или вертикальныхъ рядахъ ея, объединяющихъ представителей одинаковой валентности, мы имѣемъ ряды членовъ, расположенныхъ точно также по интенсивности ихъ свойствъ. Комментаріи періодической системы, введенныя Менделѣевымъ: принципъ атоманалоговъ, принципъ четныхъ и нечетныхъ рядовъ и принципъ вліянія высокаго атомнаго вѣса въ полной мѣрѣ отбѣняютъ то положеніе, что эта наиболѣе совершенная классификація есть ничто иное, какъ расчлененіе „непрерывности“ измѣненія интенсивности свойствъ вещества.

Періодическая система элементовъ обнимаетъ собою исторію превращеній тѣхъ представителей вещества, составъ которыхъ не зависитъ отъ способа полученія; иными словами — тѣхъ опредѣленныхъ химическихъ соединений, которыя обладаютъ общими признаками, нашедшими себѣ выраженіе подъ формой закона постоянства состава. Расчлененіе „непрерыв-

1) Фторъ не даетъ съ кислородомъ соединенія, о валентности его по кислороду можно судить по аналогіи его съ Cl.

ности" — распределение представителей вещества по группам или семействам родственных элементов происходит по совокупности признаков, объединенных под формуою правила валентности. Такимъ образомъ базую систематики определеннхъ химическихъ соединений служить совокупность свойствъ, выраженныхъ подъ формуою двухъ положений: закона постоянства состава и правила валентности¹⁾.

§ 3. На ряду съ определенными химическими соединениями, типическимъ примѣромъ которыхъ служитъ въ области минеральной химіи кислоты, щелочи соли, а въ области химіи органической спирты, алдегиды, кетоны и т. д., имѣются обширные классы представителей болѣе сложнаго состава, свойства которыхъ мало отличаются отъ свойствъ компонентовъ. Уже въ ряду гидратовъ минеральныхъ веществъ, мы находимъ образования, въ которыхъ вода сохранила свои свойства, какъ таковая. Эта такъ называемая „гидратная вода“ присоединяется къ данному веществу въ определенномъ количествѣ цѣлыхъ частицъ, при нагреваніи эта гидратная вода можетъ быть удаляема, причемъ свойства остающагося безводнаго вещества вполне отвѣчаютъ тѣмъ свойствамъ, которыя имѣло вещество до присоединенія къ нему гидратной воды. Въ водныхъ растворахъ гидратная вода не обнаруживается какими либо спеціальными химическими реакціями, и что касается физическихъ ея свойствъ, то до настоящаго времени является вопросомъ спорнымъ, представляются ли въ растворѣ упомянутые гидраты обладающими какой либо определенной химической формулой. Отъ гидратной воды отличаются конституціонную воду. Вещество, содержащее „конституціонную“ воду, подобно, напр., ортофосфорной кислотѣ, показываетъ въ растворѣ особыя свойства, сводящіяся къ тому, что конституціонная вода способна къ реакціямъ водоро-

¹⁾ В. Куриловъ. Эволюціонный принципъ въ химіи, Ж. Р. Ф. Х. О. т. 40, 1908 г., стр. 471.

да и кислорода. Замѣна водорода на металлы даетъ начало образованію нѣсколькихъ рядовъ солей.

Подобно гидратной водѣ амміакъ, вступая въ соединеніе со многими веществами, образуетъ вещества, носящія названіе амміакатовъ. Въ наибольшемъ числѣ случаевъ амміакъ содержится подобно водѣ гидратной. Однако этимъ не исключается возможность и такихъ случаевъ, когда амміакать будетъ обнаруживать реакціи компонентовъ амміачнаго газа и тогда амміакъ по своимъ свойствамъ будетъ отвѣчать водѣ конституціонной.

Въ органической химіи также многочисленны примѣры, когда два или болѣе вещества дѣютъ новое образованіе, причѣмъ реакціи этихъ веществъ мало отличаются отъ реакціи полученнаго сложнаго тѣла. Въ органической химіи такимъ сложнымъ образованіямъ придано названіе „продуктовъ присоединенія“ (Additionsprodukte). Типическимъ примѣромъ¹⁾ можетъ служить здѣсь β — нафтолникратъ, происходящій при непосредственномъ присоединеніи молекулярныхъ количествъ β — нафтола и пикриновой кислоты. На этомъ частномъ примѣрѣ мы видимъ, какъ измѣняются свойства компонентовъ по сравненію со свойствами продукта присоединенія. Мы прежде всего наблюдаемъ измѣненіе въ окраскѣ: β —нафтоль—безцвѣтенъ, пикриновая кислота—желтаго цвѣта, продуктъ присоединенія получаетъ красный цвѣтъ. Мы видимъ далѣе измѣненіе такихъ физическихъ постоянныхъ, какъ температура плавленія продукта присоединенія: въ данномъ частномъ случаѣ она лежитъ выше температуры плавленія компонентовъ. Что касается химическихъ отношеній, то продуктъ присоединенія сохранилъ въ полной мѣрѣ реакціи своихъ компонентовъ. Даже такой признакъ, какъ степень электролитической диссоціаціи въ водныхъ растворахъ сохраняется для продукта присоединенія въ полной мѣрѣ: β —нафтоль неэлектро-

¹⁾ В. Куриловъ. Записки Императорской Академіи Наукъ VIII серия, т. 8, № 4. Опытное изученіе химическихъ равновѣсій въ системахъ изъ двухъ и трехъ веществъ. Спб. 1889 г., стр. 14.

лить, пикриновая кислота—электролитъ, β —нафтолпикратъ—электролитъ, подобный пикриновой кислотѣ, и притомъ измѣненіе электропроводности нафтолпикрата съ разведеніемъ таково, какъ если бы въ растворѣ присутствовала только одна пикриновая кислота.

Оставаясь на почвѣ подобныхъ разсужденій и проводя аналогію между органическими продуктами присоединенія съ одной стороны и минеральными гидратами, амміакатами и веществами имъ аналогичными съ другой, весьма цѣлесообразно принять терминъ „продуктовъ присоединенія“ для всѣхъ веществъ подобнаго рода, независимо отъ формальной принадлежности ихъ къ области образованій минеральныхъ или органическихъ.

Кромѣ гидратовъ и амміакатовъ къ продуктамъ присоединенія относятся многіе природные силикаты съ одной стороны, и съ другой стороны абсорціонныя соединенія, описанныя Фанъ Беммеленомъ. Подъ абсорціонными соединеніями разумѣются прежде всего системы, образованныя изъ гидратовъ окисей и переменныхъ количествъ поглощенной ими воды. Что силикаты обладаютъ часто очень сложнымъ составомъ изъ цѣлыхъ частицъ менѣ сложныхъ компонентов—это фактъ вполне установленный и не требующій особыхъ доказательствъ. Подобно тому, какъ среди гидратовъ и амміакатовъ имѣются представителя сложнаго состава, необъяснимаго исходя изъ понятія о валентности атомовъ, такъ здѣсь весьма часты случаи отступленія состава силикатовъ отъ этого правила. Что касается абсорціонныхъ соединеній, то составъ ихъ, представляя комбинацію цѣлыхъ частицъ, также не соотвѣтствуетъ правилу валентности. Кромѣ того эти образованія показываютъ особую структуру—ячеистую или соттовую, напоминающую о структурѣ нативныхъ бѣлковъ, — такую структуру, которая сближаетъ эти образованія съ веществами, относимыми къ классу коллоидовъ.

Подобно тому, какъ для опредѣленныхъ химическихъ соединеній задача классификація сводилась къ расчлененію непрерывнаго многообразія, базируясь на правилѣ валентности

и законѣ постоянства состава, естественно было прибѣгнуть къ той же базѣ и при расчлененіи многообразія въ области продуктовъ присоединенія. Первая попытка классификаціи сводилась къ установленію той же послѣдовательной цѣпи веществъ, какая была дана для опредѣленныхъ химическихъ соединений сопоставленіемъ металловъ и металлоидовъ съ окислами ихъ и ихъ солями.

Подобное сопоставленіе получило названіе „гипотезы непрерывной цѣпи“¹⁾.

§ 4. Непрерывная химическая цѣпь представляетъ рядъ представителей вещества по степени усложненія состава образованія. Такимъ образомъ, начальнымъ звеномъ такой цѣпи являются простые тѣла, причемъ не исключено то положеніе, что высшія простыя тѣла могли имѣть своимъ исходнымъ матеріаломъ нѣкоторое простѣйшее вещество, „prima materia“ алхимиковъ. Отдѣльнымъ звеномъ химической цѣпи служатъ далѣе вещества, образованныя засчетъ реакціи присоединенія между двумя простыми тѣлами; сюда принадлежатъ: окиси металловъ, ангидриды, галоидангидриды, нитриды, карбиды и т. п. Третьимъ звеномъ химической цѣпи являются образованія, происходящія изъ трехъ элементовъ; сюда относятся гидраты окисей, кислоты, соли кислородныхъ кислотъ и т. п. Далѣе — четвертымъ звеномъ цѣпи служатъ образованія болѣе сложныя по составу. Подобно тому, какъ для образованія второго и третьяго звена имѣетъ мѣсто сумма признаковъ, объединяемая закономъ простыхъ стехиометрическихъ отношеній, закономъ постоянства состава и правиломъ валентности, такъ и для четвертаго звена химической цѣпи эта совокупность свойствъ находить для себя полное приложеніе.

Всѣмъ первымъ четыремъ звенамъ цѣпи присуща сово-

¹⁾ В. Куриловъ. Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой въ химіи. Изданіе Екатеринбургскаго Высшаго Горнаго Училища, 1905 г., стр. 103.

куиность химическихъ реакцій: не только могутъ происходить превращенія соединенія и разложенія, но возможны также реакціи простого и двойного обмѣна, — иными словами, молекула сложнаго образованія можетъ реагировать своими частями. Напримѣръ, къ этимъ образованіямъ четвертаго звена цѣпи будутъ принадлежать тѣ гидраты кислотъ, въ которыхъ вода носить конституціонный характеръ.

Пятое звено химической цѣпи образовано веществами, которымъ придано было названіе продуктовъ присоединенія перваго класса. Въ отличіе отъ четвертаго звена здѣсь не имѣетъ мѣста развитіе реакцій двойного обмѣна; въ системѣ, образованной по крайней мѣрѣ тремя родами атомовъ, выдѣляются атомныя группы или молекулы, которыя цѣликомъ отпадаютъ или цѣликомъ присоединяются. Сюда принадлежатъ многочисленные представители гидратовъ, амміакатовъ — однимъ словомъ, образованій, полученныхъ засчетъ комбинаціи цѣлыхъ частицъ. Несмотря на большую сложность состава, эти образованія тѣмъ не менѣе сохранили всю сумму признаковъ, объединяемыхъ закономъ постоянства состава и правиломъ валентности.

Въ непрерывной химической цѣпи намѣчена была дальнѣйшая возможность перехода отъ продуктавъ присоединенія перваго класса къ такимъ сложнымъ системамъ, представителямъ которыхъ служатъ образованія, съ рѣзко выраженными признаками коллоидальныхъ веществъ. Этому промежуточному звену цѣпи перехода отъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній къ коллоидамъ придано было названіе продуктовъ присоединенія 2-го класса.

Такимъ образомъ непрерывная химическая цѣпь представлена была нижеслѣдующей діаграммой¹⁾:

¹⁾ В. Kuriloff Ann. Chim. Phys. (8), 8, 518, Bulletino quotidiano del VI Congresso Internazionale (Roma 1906) S. 25 (сравни: R. Nasini. La chimica physica. Padova 1907, pp. 46 и 90.



§ 5. Всякое теоретическое представленіе можетъ получить дальнѣйшее развитіе лишь при томъ условіи, если оно находитъ для себя опытное оправданіе. Въ выше изложенной теоріи наиболѣе существеннымъ являлось осуществленіе перехода отъ продуктовъ присоединенія перваго класса къ области такихъ веществъ, которыя приближаются къ свойствамъ коллоидовъ, т. е. къ продуктамъ присоединенія втораго класса. Эти послѣднія вещества должны, согласно теоріи, обладать нѣкоторыми свойствами своихъ сосѣдей, а слѣдовательно и веществъ коллоидальныхъ. Подобнаго рода переходъ былъ реализованъ на примѣрѣ тѣхъ системъ ¹⁾, которыя получались при взаимодействіи воднаго раствора амміака на растворѣ хлористаго цинка. При этихъ опытахъ на одно и тоже количество цинка въ растворѣ вводилось переменное количество нашатырнаго спирта, при томъ условіи, что объемъ, при которомъ происходила реакція, все время оставался постояннымъ. При такой постановкѣ опыта прежде всего выдѣлились области возрастающихъ и убывающихъ осадковъ

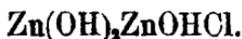
¹⁾ В. Куриловъ. Zeitschrift f. Elektrochemie 12, 209. О переходѣ отъ кристаллическихъ тѣлъ къ коллоидальнымъ. Ж. Р. Ф.-Х.-О. 1906, т. 38, стр. 820.

происходящихъ засчетъ постепенно возрастающихъ количество амміака.

Въ области возрастающаго осадка можно было непосредственно наблюдать, что количество хлора въ осадкѣ и количество въ осадкѣ цинка находится въ постоянномъ отношеніи

$$\frac{\text{Zn}}{2} : \text{Cl} = 4,$$

соотвѣтствующемъ тому предположенію, что тѣломъ лежащимъ на днѣ имѣется основная соль состава



Составъ основной соли таковъ, что отвѣчаетъ правилу валентности и опредѣляетъ положеніе этого вещества въ области продуктовъ присоединенія перваго класса.

Иную картину представляетъ тѣло, лежащее на днѣ въ въ области убывающаго осадка. Непосредственныя аналитическія данныя показываютъ здѣсь, что въ то время какъ количество

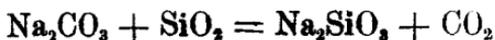
количество $\frac{\text{Zn}}{2}$ измѣняется почти въ четыре раза при различныхъ

опытахъ, количество хлора въ осадкѣ претерпѣваетъ измѣненіе лишь до 40%: отсюда уже слѣдуетъ, что различныя системы, образующіяся при измѣненіи концентрацій, обладаютъ составомъ продуктовъ присоединенія 2-го класса, неподчиняющимся правилу валентности.

Оставалось выяснить, что жидкая фаза въ области убывающихъ осадковъ сближалась по свойствамъ съ коллоидально-растворенными веществами. Для рѣшенія этой задачи приходится обратиться къ разсмотрѣнію тѣхъ основныхъ положеній современной химіи, которыя имѣютъ для классификаціоннаго вопроса не меньшее значеніе, чѣмъ правило валентности и законъ постоянства состава.

§ 6. Современная химія, въ области изученія опредѣленныхъ химическихъ соединеній, дала не только возможныя формы превращеній, но указала также и тотъ путь или то направленіе, по которому должны протекать формально воз-

можныя химическія реакціи. Создалось ученіе о химическомъ средствѣ, которое въ своихъ приложеніяхъ дѣлало возможнымъ предсказаніе направленія химическаго превращенія. Напримѣръ, формально возможная химическая реакція между карбонатомъ и кремнеземомъ



реакція, представленная въ своихъ коэффициентахъ соотвѣтственно правилу валентности, могла протекать въ направленіи слѣва направо, то есть въ сторону образованія силиката или въ прямо противоположномъ направленіи, то есть въ сторону образованія карбоната. Ученіе о химическомъ средствѣ опредѣлило тѣ признаки, которые служили рѣшающимъ моментомъ при сужденіи о направленіи химическихъ реакцій.

Ученіе о химическомъ средствѣ развилось на почвѣ приложенія индуктивнаго метода мышленія. Отправными пунктами для этого ученія послужили тѣ выводы, которые даны были физикой, главнымъ образомъ въ ея двухъ отдѣлахъ: кинетическая теорія газовъ и механическая теорія тепла. Принимая выводы и формулы, полученные какъ сокращенное и обобщающее выраженіе простѣйшихъ физикохимическихъ соотношеній вещества, естественно было требовать, чтобы получаемые теоретическіе выводы провѣрялись бы опытнымъ результатами. Современная физическая химія и представляетъ собою ничто иное, какъ совокупность физикомеханическихъ умозаключеній и опытную ихъ повѣрку на примѣрахъ химическихъ реакцій.

Ученіе о химическомъ средствѣ, или химическая механика прибавила далѣе новые признаки для характеристики химическихъ соединеній. Таковыя признаки относятся въ характеристикѣ условій химическаго равновѣсія, и именно, въ случаѣ такъ называемой неоднородной среды.

Дѣло сводится къ учету числа фазъ неоднородной системы въ связи съ числомъ реагирующихъ родовъ молекулъ и числомъ степеней свободы согласно уравненію, извѣстному подъ названіемъ правила фазъ, $\Phi + C = M + 2$, гдѣ Φ и M

суть число фазъ и родовъ молекулъ, а C — число степеней свободы или точнѣе степеней измѣняемости системы. Во всѣхъ случаяхъ системъ, построенныхъ изъ опредѣленныхъ химическихъ соединений, правило фазъ является приложимымъ, и таковая приложимость, такимъ образомъ, служить характернымъ признакомъ вещества.

Правило фазъ опредѣляетъ равновѣсіе между отдѣльными фазами, полагая центромъ тяжести вопроса изученіе условий измѣненія числа фазъ, ихъ взаимныхъ комбинацій и взаимныхъ соотношеній. Тѣ соотношенія родовъ молекулъ, которыя имѣютъ мѣсто въ каждой отдѣльной фазѣ, могутъ быть опредѣлены, исходя изъ другой правильности, которая обоснована не только термодинамически, но и кинетически. Равновѣсіе между различными реагирующими родами молекулъ опредѣляется числовыми отношеніями между ихъ концентраціями. Эти числовые отношенія нашли себѣ выраженіе въ законѣ дѣйствія массъ подъ формую:

$$K = \frac{[A_1]^{r_1} [A_2]^{r_2} [A_3]^{r_3} \dots}{[A'_1]^{r'_1} [A'_2]^{r'_2} [A'_3]^{r'_3} \dots},$$

гдѣ $[A]$ съ соответствующими значками даетъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ, K есть постоянная величина для данной температуры реакціи.

§ 7. Законъ дѣйствія массъ и правило фазъ могутъ быть разсматриваемы, какъ обобщенное выраженіе признаковъ химическихъ образованій. Легко доказать, что и въ этихъ признакахъ можетъ быть проявлена различная степень интенсивности. Для доказательства этого положенія имѣется опытный матерьялъ, добытый на приложеніяхъ къ химіи такъ называемаго „уравненія свободной энергіи“, уравненія, которое подобно указаннымъ двумъ принципамъ, представляетъ непосредственный выводъ изъ теоріи термодинамическаго потенциала.

Согласно этому уравненію, направленіе само собой протекающей химической реакціи опредѣляется убылью свобод-

ной энергии, т. е. той части энергии системы, которая может непосредственно превращаться въ работу. Въ тѣхъ случаяхъ, когда измѣненіе температурнаго коэффициента свободной энергии незначительно, ходъ измѣненія свободной энергии соотвѣтствуетъ ходу измѣненія общей энергии системы, каковая дается тепловымъ эффектомъ химической реакціи. Этотъ выводъ непосредственно вытекаетъ изъ уравненія свободной энергии, выраженнаго въ формѣ: $A - U = T \frac{dA}{dT}$, гдѣ A — измѣненіе свободной, U — измѣненіе всей энергии системы, T — абсолютная температура и $\frac{dA}{dT}$ — температурный коэффициентъ.

Для приведеннаго случая химическихъ реакцій, онѣ будутъ протекать въ томъ направленіи, въ которомъ будетъ происходить наибольшее измѣненіе всей энергии системы, иными словами, въ сторону выдѣленія наибольшаго количества тепла. Многія реакціи, происходящія сухимъ путемъ, именно характеризуются тѣмъ признакомъ, что измѣненіе какъ общей энергии системы, такъ и свободной энергии протекаетъ въ одномъ направленіи, и мы въ состояніи для этихъ случаевъ установить ряды вытѣсняемости даннымъ элементомъ другихъ элементовъ изъ ихъ соединеній.

Если намъ извѣстно, что тепловой эффектъ образованія окиси алюминія изъ алюминія и кислорода выше, чѣмъ тепловой эффектъ образованія окиси желѣза изъ элементовъ, то мы можемъ сдѣлать заключеніе о томъ, что при помощи алюминія можно вытѣснить желѣзо изъ его кислородныхъ соединеній. Эти заключенія о различной степени интенсивности въ реакціяхъ вытѣсненія нашли блестящія оправданія въ опытахъ Н. Н. Бекетова по вытѣсненію при помощи магнія, въ опытахъ Гольдшмидта по вытѣсненію желѣза алюминіемъ.

Подобнымъ образомъ возможно бы было для реакцій сухимъ путемъ установить ряды металловъ, располагая ихъ по

степени вытѣсняемости одного металла другимъ изъ кислородныхъ соединеній.

Аналогичные ряды интенсивностей нашли для себя еще болѣе совершенное выраженіе въ области реакцій, протекающихъ въ водныхъ растворахъ. Приложеніе законовъ газоваго состоянія къ состоянію раствореннаго вещества создало теорію растворовъ. Допущеніе возможности распада молекулъ сложнаго вещества на реагирующія части или іоны — носители электрическихъ зарядовъ—легло въ основу гипотезы электролитической диссоціаціи. Развитіе послѣдней позволило установить понятіе о сродствѣ іоновъ къ электрическому заряду или объ электросродствѣ.

Приложеніе ученія о свободной теоріи къ реакціямъ вытѣсненія въ водныхъ растворахъ интерпретируется слѣдующимъ образомъ. Металлическій цинкъ, напримѣръ, растворяется въ кислотѣ, въ силу того обстоятельства, что электросродство цинка къ электрическому заряду больше, чѣмъ электросродство водорода: цинкъ отнимаетъ зарядъ отъ водорода, который, потерявши свой зарядъ, становится атомомъ и выдѣляется въ свободномъ состояніи. Согласно законамъ Фарадея, на каждый эквивалентъ цинка, перешедшій въ растворъ, перемѣщается тоже количество электричества, какъ на каждый эквивалентъ водорода или какого нибудь иного элемента.

Реакція вытѣсненія соединена съ различнымъ количествомъ свободной энергіи, въ зависимости отъ реагирующей пары элементовъ. Но свободная энергія, какъ работа, пропорціональна произведенію двухъ факторовъ,—въ данномъ случаѣ произведенію электровозбудительной силы на количество электричества. Такъ какъ въ количествѣ электричества, переносимаго вмѣстѣ съ эквивалентными количествами іоновъ, согласно законамъ Фарадея, разницы не будетъ, то все отличіе въ величинахъ свободной энергіи реакціи скажется въ измѣненіи электровозбудительной силы, связанной съ переходомъ атомовъ въ іоны. Такимъ образомъ устанавливаются ряды интенсивности по величинамъ электровозбудительныхъ силъ ме-

таллическихъ электродовъ въ соприкосновеніи ихъ съ растворами ихъ солей „нормальной“ (граммоэквивалентъ въ литрѣ) концентраціи, принимая за нуль шкалы электровозбудительную силу водороднаго электрода (платина, насыщенная водородомъ)

Mg(+1,482), Al(+1,276), Mn(+1,075), Zn(+0,770),
 Cd(+0,420), Fe(+0,344), Co(+0,232) Ni(+0,228),
 Pb(+0,151), Cu(-0,329), Hg(-0,753), Ag(-0,771).

Такъ какъ реакція идетъ въ сторону убыли свободной энергіи, то всякій послѣдующій элементъ ряда будетъ вытѣсняться изъ раствора предшествующимъ, — мы имѣемъ здѣсь расположеніе металловъ по степени взаимной вытѣсняемости изъ водныхъ растворовъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и по степени ихъ электросродства; такимъ образомъ, мѣдь вытѣсняется, напримѣръ, цинкомъ, ввиду того, что переходомъ цинка въ растворъ, съ вытѣсненіемъ изъ раствора мѣди, создается система съ меньшей величиной свободной энергіи.

Изъ вышеизложеннаго слѣдуетъ, что термодинамическій потенциалъ вообще и, слѣдовательно, въ частности законъ дѣйствія массъ и правило фазъ позволяетъ устанавливать ряды интенсивностей, подобно тому, какъ приложеніе правила валентности давало возможность устанавливать соответствующіе ряды періодической системы элементовъ. Какова связь между этими отдѣльными принципами и можетъ ли быть установлена между ними опредѣленная функціональная зависимость, мы сказать теперь не можемъ, несомнѣнно одно, что если правило валентности могло служить базой классификаціи, то не меньшее значеніе должна получить въ этомъ отношеніи совокупность признаковъ, объединяемая закономъ дѣйствія массъ и правиломъ фазъ.

§ 8. Основываясь на послѣднемъ выводѣ, возможно было интерпретировать тѣ факты § 5, которые были установлены при изученіи равновѣсія между хлористой солью цинка, амміакомъ и водой. Мы наблюдали здѣсь постепенное измѣненіе свойствъ твердой и жидкой фазы, въ зависимости отъ

постепенно возрастающихъ количествъ амміака. Это измѣненіе носило непрерывный характеръ; расчлененіе непрерывностей достигалось искусственно путемъ введенія возрастающихъ количествъ амміака. Вмеѣстѣ съ этимъ обнаружилось, что свойства жидкой фазы въ области убывающаго осадка рѣзко отличались отъ свойствъ жидкой фазы въ области убывающаго осадка. Въ первой области законъ дѣйствія массъ находилъ для себя полное оправданіе¹⁾, во второмъ случаѣ не могло быть и рѣчи объ опредѣленномъ соотношеніи реагирующихъ родовъ молекулъ. И если въ первой области жидкая фаза носила характеръ обыкновенныхъ или истинныхъ растворовъ, то жидкая фаза второй области должна была быть признана за псевдорастворъ. Въ этомъ фактѣ было полное основаніе усмотрѣть близость жидкой фазы въ области убывающаго осадка съ жидкими фазами коллоидально растворенныхъ веществъ; какъ тамъ, такъ и здѣсь не имѣетъ мѣста неизмѣнное соотношеніе между веществомъ въ растворѣ и веществомъ въ осадкѣ, теряется понятіе о насыщенномъ растворѣ, опредѣляемое на основаніи закона дѣйствія массъ.

Такимъ образомъ изученіе равновѣсія между хлористой солью цинка, амміакомъ и водой дало матеріаль для иллюстраціи гипотезы непрерывной химической цѣпи, устанавливающей переходъ отъ продуктовъ присоединенія, свойства которыхъ объединяются приложеніемъ закона дѣйствія массъ, къ веществамъ коллоидальнымъ, для которыхъ законъ дѣйствія массъ свою применимость теряетъ.

Переходъ къ коллоидальному состоянію жидкой фазы сопровождался при указанныхъ опытахъ еще однимъ фактомъ, именно явленіемъ желатинированія. Въ небольшой вариации концентрацій можно было наблюдать, что при взбалтываніи смѣси реагирующихъ веществъ наступало столь значительное измѣненіе въ вязкости, что вся жидкость переходила въ же-

¹⁾ В. Куриловъ Ж. Р. Ф. — Х. О., т. 38, стр. 820 (1906 г.), сравни: В. Зубковская. Ibid., т. 39, стр. 989 (1907 г.) Н. П. Стасевичъ, Ibid., т. 43, стр. 354. (1911 г.).

латинозную массу, певыливавшуюся болѣе изъ сосуда при его опрокидываніи. Это явленіе носило временный характеръ: по прошествіи 2—3 минутъ осадокъ седиментировался и наступало отдѣленіе жидкости отъ тѣла, лежащаго на днѣ.

Явленіе временнаго желатинированія представляло такой фактъ, который до того времени вовсе не былъ извѣстенъ. Этому факту дается слѣдующее объясненіе. Переходъ отъ области возрастающихъ къ области убывающихъ осадковъ сопровождается измѣненіемъ состава фазъ: въ области возрастающихъ осадковъ твердой фазой служитъ продуктъ присоединенія, въ области же убывающихъ осадковъ — коллоидальный гидратъ окиси цинка. Въ моментъ перехода, наступающій вблизи максимума осадка, на днѣ одновременно присутствуютъ твердыя фазы обѣихъ областей и этотъ переходъ сопровождается явленіемъ желатинированія, подобно тому, какъ въ случаѣ зелей металловъ таковыя свертываются подъ вліяніемъ прибавки электролита. Что это явленіе имѣло мѣсто въ узкихъ предѣлахъ концентраціи, можно было объяснить, приложивши къ данной системѣ правило фазъ. Здѣсь число фазъ равнялось 4: двѣ твердыхъ (основная соль и гель), одна жидкая фаза и одна газообразная; число родовъ молекулъ, изъ которыхъ система построена, равняется 3 и, слѣдовательно, по уравненію

$$F + C = M + 2,$$

число свободъ равняется 1. Система моновариантна, и потому задавши опредѣленную температуру мы могли получить состояніе равновѣсія лишь для опредѣленной концентраціи. Въ области возрастающихъ осадковъ съ такой точки зрѣнія мы имѣли дивариантныя системы, т. е. число степеней свободы равно двумъ: равновѣсіе будетъ опредѣлено, если кромѣ температуры задать концентрацію одной изъ реагирующихъ родовъ молекулъ; иными словами равновѣсіе опредѣляется различными величинами концентрацій, связанныхъ между собой опредѣленнымъ соотношеніемъ. Последнее соотношеніе дается ничѣмъ инымъ, какъ закономъ дѣйствія массъ. Въ области убывающихъ осадковъ — тамъ, гдѣ исчезаетъ постоян-

ство отношеній между концентраціями, жидкая фаза не представляетъ въ точномъ смыслѣ „насыщеннаго раствора по отношенію къ тѣлу, лежащему на днѣ“: мы имѣемъ здѣсь область псевдораствора, т. е. такой жидкой системы, которая стоитъ въ непосредственной близости къ золямъ коллоидовъ.

Слѣдующія по времени работы В. И. Зубковской и С. М. Чуманова, произведенныя въ моей лабораторіей и подтвердившія въ общемъ полученные предыдущимъ изслѣдованіемъ результаты, дали возможность углубить теоретическія соображенія и представить болѣе цѣльную картину общихъ положеній.

Объектомъ изслѣдованія Зубковской ¹⁾ послужило равновѣсіе въ системахъ, образующихся также отъ дѣйствія амміака на цинковыя соли, но вмѣсто хлористаго цинка ею взята была для опытовъ сѣрноцинковая соль. Уже въ области возрастающихъ осадковъ не наблюдалось строго постояннаго отношенія между количествомъ Zn и SO₄ въ составѣ твердыхъ фазъ; вмѣстѣ съ тѣмъ по величинѣ постоянной равновѣсія можно было сдѣлать заключеніе, что твердой фазой можно принять безразлично какъ сѣрноцинковую соль, такъ и гидратъ окиси цинка.

Хотя на область убывающихъ осадковъ обращено было въ этой работѣ большее вниманіе, но тѣмъ не менѣе здѣсь не обнаружено было иныхъ выводовъ, кромѣ тѣхъ, которые были сдѣланы въ предыдущей работѣ. Несомнѣнно, что здѣсь обычные законы растворимости не имѣли мѣста. Точно также жидкая фаза приближалась по свойствамъ своимъ къ коллоидальнымъ образованіямъ. Явленіе желатинированія въ области максимума осадка здѣсь было выражено нѣсколько рѣзче, чѣмъ въ случаѣ хлористаго цинка.

Изслѣдованіе Чуманова охарактеризовало электропроводность жидкихъ фазъ, изученныхъ Зубковской. Здѣсь съ полной наглядностью сказалось отличіе областей возрастающихъ и убывающихъ осадковъ; величина удѣльной электропроводно-

¹⁾ В. Зубковская, Р. Ф. Х. О. 39 (1907 г.) стр. 989, С. Чумановъ, Труды Менделѣевского съѣзда 1909 г., стр. 217.

сти въ области возрастающихъ осадковъ непрерывно увеличивается, въ то время какъ въ области осадковъ убывающихъ кривая электропроводности представляетъ прямую линію, почти параллельную оси концентрацій. Если принять во вниманіе, что въ области убывающихъ осадковъ имѣется увеличеніе концентраціи амміака, хлора и цинка, то слѣдовало бы ожидать здѣсь значительнаго увеличенія удѣльной электропроводности; объяснить малыя измѣненія ея можно было допустивши, что въ растворѣ гидратъ окиси цинка находится въ состояніи золя.

Сравненіе данныхъ изслѣдованія какъ работъ моихъ 1905 года, такъ равно работъ Зубковской и Чуманова, привело къ заключенію, что, независимо отъ природы аніона цинковыхъ солей, въ той области, гдѣ имѣется раствореніе осадка въ зависимости отъ избытка реактива, жидкая фаза представляетъ характеръ зольей. Вмѣстѣ съ этимъ отпадала необходимость объяснять фактъ растворенія образованіемъ въ растворѣ комплексныхъ амміакатовъ. Можно было допустить, что раствореніе представляетъ ничто иное, какъ измѣненіе степени дисперсности системы. Это допущеніе находитъ себѣ полное оправданіе въ тѣхъ результатахъ, которые добыты были химіей веществъ коллоидальныхъ.

§ 9. Въ 1905 году во время Римскаго международнаго конгресса было поставлено въ программу его обсужденіе принципиальныхъ вопросовъ по химіи коллоидовъ. Однако это обсужденіе не состоялось, такъ какъ нѣкоторые изъ лицъ, поставившихъ эти вопросы, не присутствовали на конгрессѣ. Тогда мы, вмѣстѣ съ Аеинскимъ профессоромъ Захаріасомъ, обсудили важнѣйшіе пункты коллоидальной химіи такъ, какъ они представлялись намъ въ то время, и результаты такого обсужденія опубликовали затѣмъ въ „*Zeitschrift für Kolloidchemie*”¹⁾. За истекшіе 5 лѣтъ со времени Римскаго конгресса, появилось весьма значительное число работъ, посвя-

¹⁾ В. Курнатовъ и Захаріасъ Важнѣйшіе вопросы химіи коллоидовъ Ж. Р. Х. О. т. 38, ч. 2, стр. 167 (1906 г.). *Zeitschr. f. Kolloidchem.* 1906 г.

щенных химии коллоидовъ, благодаря которымъ признаки коллоидальнаго состоянія получили болѣе опредѣленное выраженіе.

Вещества въ коллоидальномъ состояніи могутъ быть подраздѣлены на двѣ большія группы, отличающіяся по своимъ свойствамъ. Къ первой группѣ принадлежатъ вязкія желатирующие системы, проявляющія какъ бы особое притяженіе къ водѣ (Нойесъ 1905 года, гидророфилы Церрена 1905 года, ліофилы Фрейндлиха и Неймана 1908 года, эмульсионныя системы Во. Оствальда¹⁾). Ко второй группѣ относятся невязкія дисперсионныя системы, которыя не свертываются солями, но седиментируются подъ вліяніемъ малаго количества электролитовъ (гидрофобы, ліофобы, суспензионныя коллоиды). Общимъ признакомъ обоихъ классовъ являются неоднородность системы, проявляющаяся въ макроскопическихъ—мути, опалесценціи, а ультрамикроскопически—наличностью свѣтящихся частичекъ.

Примѣрами веществъ первой группы—типичныхъ эмульсоидовъ—служатъ нативныя бѣлки, а примѣрами второй группы—суспензионныхъ коллоидовъ или „суспенсоидовъ“ будутъ металлическіе гидрозолы, сульфидные гидрозолы и т. д. Всякое данное бѣлковое вещество можетъ проявлять въ болѣшей степени свойства эмульсоида или свойства суспенсоида и потому можетъ быть отнесено къ тому или другому классу. Тѣмъ не менѣе уже въ данный моментъ можно указать такихъ представителей, для которыхъ свойства выражены такимъ образомъ, что является затруднительнымъ отнести данный представитель къ области эмульсоидовъ или суспенсоидовъ. Такъ, на примѣръ, можно приготовить, согласно Фридендеру, изъ алкоголя, канифоли и воды двѣ системы различныхъ свойствъ, изъ которыхъ одна будетъ показывать свойства суспенсоида, а другая—свойства эмульсоида. Имѣется

¹⁾ Сравни *Вол. Оствальдъ* Важнѣйшія свойства коллоидальнаго состоянія Ж. Р. Ф. Х. О. т. 41 (1909 г.), т. 2 стр. 99, въ этой статьѣ находятся литературныя указанія, которыя поэтому здѣсь не приводятся.

цѣлый рядъ красящихъ веществъ, которыя въ одномъ растворителѣ будутъ содержаться какъ эмульсоиды, напоминая свойства природныхъ бѣлковыхъ веществъ, а въ другихъ растворителяхъ какъ суспенсоиды, напоминая свойства золь металловъ.

Но если установлена возможность непрерывнаго перехода отъ эмульсоидовъ къ суспенсоидамъ, то ясенъ въ настоящее время и тотъ переходъ, который имѣетъ мѣсто отъ истинныхъ растворовъ кристаллическихъ тѣлъ къ псевдорастворамъ тѣлъ коллоидальныхъ.

Свойства кристалловъ: упругія, оптическія, электрическія и др. находятся въ связи съ опредѣленными направленіями въ пространствѣ: мы имѣемъ дѣло съ векторіальной природою этихъ свойствъ. Интенсивность послѣдняго свойства можетъ быть выражена въ различной степени и въ тѣхъ случаяхъ, когда таковая интенсивность приближается къ нулю, мы приближаемся къ понятію о веществахъ аморфныхъ, ибо интенсивность векторіальности есть общій направляющій моментъ видимой формы тѣла. Въ этомъ смыслѣ является понятнымъ постулатъ фонъ Веймарна о несуществованіи въ природѣ тѣлъ аморфныхъ.

Связь между истинными растворами кристалловъ и псевдорастворами коллоидовъ устанавливается непосредственно по величинѣ частицъ, распространенныхъ въ жидкости. Предѣлъ микроскопическаго видѣнія опредѣляется размѣрами частицъ въ одинъ микронъ, предѣлъ ультрамикроскопическаго видѣнія — одинъ микромикронъ. Въ случаѣ истинныхъ растворовъ кристаллическихъ тѣлъ жидкая фаза за малыми исключеніями представляется однородной какъ при микроскопическомъ, такъ и при ультрамикроскопическомъ наблюденіи. Отсюда слѣдуетъ, что въ истинныхъ растворахъ размѣры взвѣшенныхъ частичекъ раствореннаго вещества меньше одного микромикрона. Въ томъ случаѣ, когда имѣется псевдорастворъ, будетъ ли то жидкая фаза эмульсоида или же дисперсоида, при ультрамикроскопическомъ наблюденіи обнаруживаются мелкія частички; отсюда слѣдуетъ, что размѣры этихъ частичекъ

лежать въ предѣлахъ отъ одного микрона до одного микро-микрона.

Исходя изъ такого представленія обрисовывается крайне простая картина состоянія веществъ растворенныхъ. Выступаетъ на сцену новое свойство, такъ называемая дисперсность фазы, по степени интенсивности которой могутъ распредѣляться всевозможныя жидкія фазы: наибольшей дисперсностью обладаютъ истинные растворы, наименьшей — грубыя суспенсія; среднее мѣсто по интенсивности дисперсности занимаютъ суспенсоиды и эмульсоиды. Если намъ извѣстны факторы, влияющіе на дисперсность данной системы, то мы можемъ по желанію получать данное вещество, какъ въ состояніи истиннаго раствора (молекулярнаго дисперсоида), такъ равно и въ состояніи псевдораствора — эмульсоида или суспенсоида.

§ 10 Общими свойствами дисперсоидовъ являются прежде всего крайне малыя, производимыя ими, измѣненія въ состояніи дисперсіонной среды: малое пониженіе температуры замерзанія и, что тоже, малое повышеніе температуры кипѣнія въ зависимости отъ введенія даже большихъ количествъ дисперсоида служатъ указаніемъ на высокій молекулярный вѣсъ дисперсоида. Далѣе, плотность всего дисперсоида отличается отъ арифметическаго средняго плотностей дисперсоида и дисперсіонной средѣ. Муть и опалесценція различныхъ оттѣнковъ служатъ первыми указаніями на то, что мы имѣемъ дисперсоидъ. Затѣмъ — лучъ, проходящій черезъ дисперсоидъ, обнаруживаетъ, такъ называемое, явленіе Тиндаля (диффузіоннаго свѣченія); мелкія частички дисперсоида способны отклонять лучи и поляризовать ихъ. Подъ ультрамикроскопомъ обнаруживаются свѣтящіяся отдѣльныя частички разнообразныхъ размѣровъ, обычно — въ предѣлахъ не меньше пяти микромикронъ; частички меньшихъ размѣровъ показываютъ общее свѣченіе поля. Частички суспенсоида обнаруживаютъ своеобразное движеніе, траекторія котораго состоитъ изъ прямолинейныхъ кусковъ: частички какъ бы „прыгаютъ“, „танцуютъ“.

Какъ явленіе Тиндаля могутъ обнаруживать нѣкоторые истинные растворы (по Шпрингу растворы солей, алюминія, хрома и др., по Лобри де Брейну — концентрированные водные растворы сахара), точно также и ультрамикроскопическое свѣщеніе частичекъ, хотя и рѣдко, но наблюдается для истинныхъ растворовъ. Это послѣднее обстоятельство наводитъ на мысль о необходимости такого критерія, при помощи котораго возможно бы было провести еще болѣе рѣзкую границу перехода отъ истинныхъ растворовъ къ дисперсоидамъ.

Если оставаться на тѣхъ общихъ принципахъ, на которыхъ опирается систематика опредѣленныхъ химическихъ соединений, то изъ всѣхъ свойствъ, опредѣляющихъ индивидуальность вещества, въ данномъ случаѣ на первый планъ должна быть поставлена приложимость закона дѣйствія массъ. Этотъ законъ во всей своей полнотѣ можетъ быть приложенъ къ реакціямъ газообразной среды; приложеніе его къ растворамъ находило для себя опытное оправданіе тѣмъ въ болѣе степени, чѣмъ болѣе сближалось состояніе вещества раствореннаго съ состояніемъ газообразнымъ, — иными словами, когда мы имѣли дѣло съ растворами очень малыхъ концентрацій. Въ такихъ разведенныхъ растворахъ молекулярное состояніе вещества было таковымъ же, каковымъ оно было въ газообразномъ состояніи. Въ томъ случаѣ, когда мы имѣемъ дѣло съ псевдоразрастворами, молекулярное состояніе дисперсоида существенно отличается отъ молекулярнаго состоянія истинныхъ растворовъ и тѣмъ болѣе отъ молекулярнаго состоянія газовъ. Такимъ образомъ можно представить себѣ, что существенной особенностью дисперсоидовъ является отсутствіе тѣхъ признаковъ и тѣхъ взаимоотношеній, которые опредѣляются по закону дѣйствія массъ. Что касается приложимости правила фазъ для учета тѣхъ превращеній, которыя сопровождаются измѣненіемъ или числа фазъ, или качества фазъ, то въ этомъ случаѣ при качественномъ учетѣ возможно прилагать это правило въ очень многихъ случаяхъ. Мы видѣли, что не существуетъ принципиальной разницы между молекулярными дисперсоидами съ одной стороны и эмуль-

соидами и суспенсоидами съ другой: различіе сводится къ размѣрамъ отдѣльныхъ зеренъ. Только въ одномъ случаѣ правило фазъ теряетъ свою приложимость и именно, когда дисперсная система претерпѣваетъ рѣзкія измѣненія во времени; такого рода случаи имѣютъ мѣсто главнымъ образомъ въ области эмульсоидовъ, прототипомъ которыхъ являются природныя бѣлки. Къ подобнымъ же эмульсоидамъ, согласно даннымъ Фанъ Беммелена, принадлежатъ также гидроокиси нѣкоторыхъ металловъ, силикаты и т. п. Гидрогели, т. е. продукты ихъ коагуляціи, обнаруживаютъ, наприим., различное содержанія воды, въ зависимости отъ возраста гидрогеля.

§ 11. Разсматривая гипотезу непрерывной химической цѣпи (§ 4) по отдѣльнымъ ея звеньямъ, мы убѣждаемся въ томъ, что въ предѣлахъ отъ простыхъ тѣлъ до продуктовъ присоединенія перваго класса включительно мы въ значительной мѣрѣ приблизились къ изученію многообразія формъ вещества. Полагая въ основу законъ постоянства состава и правило валентности, мы расчленили непрерывность, представивши фактической матеріалъ въ видѣ цѣльной картины, даваемой періодической системой. Что касается дальнѣйшихъ звеньевъ цѣпи, включающихъ въ себя продукты присоединенія, то мы здѣсь констатировали только объектъ для изслѣдованія, но ни на шагъ не подвинулись въ смыслѣ расчлененія обнаруженнаго непрерывнаго многообразія. Предстоитъ задача расчленить это многообразіе и притомъ такимъ образомъ, чтобы были сохранены тѣ же основанія для классификаціи, какія даетъ намъ систематика опредѣленныхъ химическихъ соединений. Принимая во вниманіе, что законъ дѣйствія массъ и правило фазъ представляютъ такое же средство для установленія рядовъ интенсивностей, какое дается правиломъ валентности, естественно было использовать эти принципы для цѣлей классификаціи продуктовъ присоединенія.

Гипотеза химической цѣпи опредѣляла продукты присоединенія втораго класса, въ отличіе отъ продуктовъ присоединенія перваго класса, какъ такіа образованія изъ цѣлыхъ мо-

лекулъ, которыя не подчиняются закону постоянства состава. Въ этомъ смыслѣ, напр., изъ двухъ амміакатовъ хлористаго цинка $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ второй принадлежалъ къ продуктамъ присоединенія перваго класса, такъ какъ могъ быть полученъ различными способами съ сохраненіемъ его состава, въ то время какъ первый амміакатъ $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ получался однимъ единственнымъ способомъ — непосредственнымъ дѣйствіемъ сухого амміака на сухую хлористую соль цинка. Въ этомъ смыслѣ слѣдовало отнести къ продуктамъ присоединенія втораго класса почти всѣ гидраты, индивидуальность которыхъ могла быть установлена по постоянству упругости диссоціаціи, т. е. по тому признаку, который получаетъ свое начало изъ закона дѣйствія массъ. Сюда же принадлежитъ большое число амміакатовъ за ними слѣдуютъ безчисленные органическіе продукты присоединенія типа β —нафтолникрата, которые обнаруживаютъ въ растворахъ такіе признаки, какъ измѣненіе концентрацій, предвычисляемое опять таки на основаніи закона дѣйствія массъ. Между гидратами и амміакатами съ одной стороны веществами сравнительно малой сложности, и органическими продуктами присоединенія съ другой стороны, какъ веществами, сложность частицы которыхъ можетъ получать высокое значеніе, можно поставить безчисленные основныя и двойныя соли, образуемыя также засчетъ цѣлыхъ частицъ минеральныхъ солей и ихъ окисей.

Вышеуказаннымъ матеріаломъ далеко не исчерпываются всѣ представители продуктовъ присоединенія. Если принять къ учету абсорбціонныя соединенія фанъ Беммелена, системы, образованныя кремневою кислотой съ различными примѣсями по Жордису, далѣе, образованія сложнаго состава, указываемыя Дюкло, и, наконецъ, комплексы, описываемыя Паули и Майеромъ, то понятно будетъ все разнообразіе продуктовъ присоединенія. Если же теперь обратить вниманіе на то, что опредѣленные химическія соединенія являются въ полномъ смыслѣ этого слова „изысканными“ веществами, что добываются эти вещества при реакціяхъ, протекающихъ лишь въ опредѣленныхъ условіяхъ, что обычнымъ является выдѣленіе веще-

ства не въ чистомъ видѣ, а съ различными примѣсями, какою нецъ, что всѣ природныя образованія (минералы): окислы, силикаты и т. п. лишь приближаются, но никогда не отвѣчаютъ вполне составу опредѣленныхъ химическихъ соединений, формулой которыхъ они представлены, что эти природныя вещества всегда сопровождаютъ примѣсями, то понятно будетъ то важное значеніе, какое выпадаетъ на долю продуктовъ присоединенія. Едва ли мы ошибемся, если скажемъ, что именно продукты присоединенія являются обычной формой вещества, выдѣляемой какъ въ мастерской природы, такъ и въ химической лабораторіи.

Первую задачу классификаціи составляетъ подраздѣленіе даннаго многообразія на отдѣлы, причемъ таковое подраздѣленіе должно базироваться на единой основной идеѣ. Въ нашемъ случаѣ, при рѣшеніи задачи классификаціи продуктовъ присоединенія второго класса, основная база дается самой исторіей развитія нашей науки и мы не можемъ отказаться отъ этой базы въ силу того обстоятельства, что нормальное развитіе научнаго знанія требуетъ созданія новаго на старомъ фундаментѣ, этимъ же фундаментомъ служатъ: законъ постоянства состава, правило валентности, законъ дѣйствія массъ и правило фазъ.

Классификаціонный путь, нашедши для себя опредѣленное выраженіе въ періодической системѣ элементовъ, въ существенныхъ чертахъ сводился къ слѣдующему. Элементы располагались въ порядкѣ послѣдовательности ихъ атомныхъ вѣсовъ, затѣмъ выдѣлялись группы родственныхъ элементовъ по величинѣ валентности ихъ, выводимой по составу высшихъ солеобразныхъ окисловъ. Внутри каждой, такимъ образомъ обособленной, группы производилась дальнѣйшая дифференцировка и характеристика по степени интенсивности основныхъ и ангидридныхъ свойствъ окисловъ. Всѣ базы созданія періодической системы: измѣненіе валентности, измѣненіе ангидридныхъ свойствъ и имъ под., могутъ быть объединены однимъ общимъ положеніемъ: періодическая система элемен-

товъ представляет группировку ихъ по степени интенсивности признаковъ.

Классификація продуктовъ присоединенія цѣлыми частицами должна имѣть въ основѣ тоже самое положеніе. Наиболѣе ярко опредѣляются четыре основные признака и по степени интенсивности ихъ могутъ быть раздѣлены продукты присоединенія на группы. Къ первой группѣ будутъ принадлежать такіе представители, для которыхъ всѣ четыре признака получили вполне определенное выраженіе. Иными словами, мы имѣемъ здѣсь такихъ представителей, которые могутъ быть получены различными способами съ сохраненіемъ ихъ состава. Далѣе, эти образованія, будучи составлены изъ цѣлыхъ частицъ компонентовъ, и вступая въ реакціи также цѣлыми частицами, по составу своему подчиняются также правилу валентности. Приложимость закона дѣйствія массъ къ установленію равновѣсія въ системахъ, образованныхъ этими веществами, можетъ проявиться весьма разнообразными способами. Такъ, напр., если представители этой группы разлагаются при нагреваніи съ выдѣленіемъ одного газообразнаго продукта, то уругость выдѣляющихся газовъ для данной температуры остается постоянной, независимо отъ количества разлагающагося вещества.

Въ случаѣ выдѣленія двухъ газообразныхъ веществъ постоянной величиной для данной температуры будетъ произведеніе парціальныхъ давленій этихъ газовъ. Точно также предусматривается рядъ признаковъ такихъ представителей въ растворенномъ состояніи. Если вещество составлено изъ двухъ родовъ молекулъ А и В, и если растворителемъ будетъ служить А или В, то молекулярное состояніе вещества будетъ отвѣчать: не продукту присоединенія АВ, а веществу В, если растворителемъ будетъ А, и веществу А, если растворителемъ будетъ принять В; въ частномъ случаѣ по пониженію температуры плавленія вещества А, въ зависимости отъ прибавленія къ нему вещества В, опредѣлится молекулярный вѣсъ послѣдняго; и наоборотъ, по пониженію температуры плавленія вещества В, подъ вліяніемъ прибавки А,

опредѣлится молекулярный вѣсъ вещества А. Если продуктъ присоединенія будетъ растворенъ въ какомъ либо иномъ растворителѣ, то молекулярное состояніе раствореннаго вещества будетъ соотвѣтствовать продукту присоединенія. Мы видимъ, что жидкія фазы принадлежатъ къ тремъ типамъ, изъ которыхъ наибольшее значеніе имѣетъ та область, въ которой растворенное вещество находится въ равновѣсіи съ продуктомъ присоединенія. Въ этой области для данной температуры могутъ быть переменныя количества компонентовъ въ растворѣ, причемъ однако произведеніе концентрацій ихъ сохраняетъ свою неизмѣнную величину до тѣхъ поръ, пока на днѣ лежитъ продуктъ присоединенія.

Приложеніе правила фазъ показываетъ что въ то время, какъ для тѣлъ, лежащихъ на днѣ (компонентовъ А и В и продукта присоединенія АВ) равновѣсіе съ жидкими фазами можетъ быть реализовано въ широкихъ предѣлахъ концентрацій, для того случая, когда на днѣ будутъ одновременно лежать двѣ твердыхъ фазъ А вмѣстѣ съ АВ или В одновременно съ АВ, имѣется только одна единственная концентрація для данной температуры. Соотвѣтственно теоретическому представленію о правилѣ фазъ, мы имѣемъ въ такихъ точкахъ число фазъ равное 4, (двѣ твердыхъ, жидкость и газъ) число родовъ молекулъ равное 3, откуда слѣдуетъ, что число степеней свободы (по уравненію $\Phi + C = M + 2$, $4 + C = 5$) равно 1, то есть система моновариантна и при заданіи температуры равновѣсіе опредѣляется вполнѣ. Эти особыя моменты показываютъ одновременно переходъ, сопровождающійся смѣною какъ числа фазъ, такъ и ихъ качества.

На основаніи всего изложеннаго, мы приходимъ къ заключенію, что первая группа продуктовъ присоединенія вполнѣ повторяетъ тѣ признаки, которые имѣютъ полное выраженіе въ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ, нашедшихъ себѣ мѣсто въ классификаціи по періодической системѣ элементовъ. Эти признаки, объединяемые закономъ постоянства состава, правиломъ валентности, закономъ д. массъ и правиломъ фазъ, обозначимъ послѣдовательно буквами: а, b, с и d.

§ 12. Характеръ дифференціаціи продуктовъ присоединенія, основанный на принципѣ интенсивности, можетъ быть представленъ схемой, въ которой послѣдовательно изображено затуханіе того или иного признака. Въ этой схемѣ знакомъ нуль обозначается тотъ признакъ, который не нашелъ себѣ выраженія для данной группы, а знакомъ \times обозначается признакъ, находящій для себя приложение въ данной группѣ продуктовъ присоединенія. Если мы имѣемъ признаки *a*, *b*, *c*, *d*, то въ общемъ видѣ схема классификаціи представится слѣдующимъ образомъ:

Продукты присоединенія

Признаки	Г р у п п ы				
	I	II	III	IV	V
<i>a</i>	\times	0	0	0	0
<i>b</i>	\times	\times	0	0	0
<i>c</i>	\times	\times	\times	0	0
<i>d</i>	\times	\times	\times	\times	0

Въ первой группѣ схемы имѣются продукты присоединенія перваго класса, остальные группы: вторая, третья, четвертая и пятая обнимаютъ собой многообразныхъ представителей продуктовъ присоединенія втораго класса. Вслѣдъ за пятой группой въ общей схемѣ химической цѣпи слѣдуютъ типичныя коллоидальныя вещества, для которыхъ на первую очередь выступаетъ измѣнчивость состоянія равновѣсія отъ новаго фактора—именно времени.

Ближайшая характеристика продуктовъ присоединенія первой группы нами дана въ предшествующемъ параграфѣ. Вещества, принадлежащія ко второй группѣ обладаютъ тою же суммой признаковъ, за исключеніемъ возможности полу-

ченія ихъ различными способами (затуханіе признака a , въ сопоставленіи $a = 0$). Подобнаго рода представленіе необходимо влечетъ за собой логическій выводъ, что тѣ вещества, составъ которыхъ подчиняется правилу валентности, разбиваются на двѣ категоріи: одни изъ нихъ подчиняются закону постоянства состава, а другія не подчиняются такому. Этотъ логическій выводъ стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи со всѣмъ имѣющимся фактическимъ матеріаломъ. Возьмемъ ли мы область гидратовъ, или амміакатовъ, или сплавовъ, мы всегда найдемъ для данной пары компонентовъ какъ представителей первой группы, такъ и представителей второй группы. Изъ той сотни амміакатовъ, которые разобраны были въ моей диссертациіи объ амміакатахъ, можно найти многочисленныя тому примѣры.

Въ этой второй группѣ могутъ быть выдѣлены еще и такіе представители, которые, будучи получаемы разными способами, по составу своему не соотвѣтствуютъ правилу валентности (затуханіе признака b , въ сопоставленіи $b = 0$).

Постепенное затуханіе интенсивности признаковъ при переходѣ отъ одной группы къ другой даетъ возможность предвидѣнія такихъ системъ, на которыя до настоящаго времени не обращалось достаточно вниманія. Въ третьей группѣ стоятъ продукты присоединенія, происходящія однимъ единственнымъ способомъ, лишь въ опредѣленныхъ условіяхъ, но между тѣмъ во взаимныхъ отношеніяхъ равновѣсія содержатся подобно опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ ($a = b = 0$). Примѣромъ подобнаго рода образованій могутъ служить тѣ осадки, которые получены при недавнемъ изслѣдованіи Н. Н. Стасевича при взаимодействіи амміака на водные растворы азотноцинковой соли въ области возрастающихъ осадковъ. Этотъ фактъ интересенъ въ томъ отношеніи, что показываетъ, на сколько близки тѣ условія, при которыхъ происходятъ продукты присоединенія сложныхъ группъ. Моеми изслѣдованіями надъ взаимодействіемъ амміака на хлористый цинкъ было установлено, что тѣломъ, лежащимъ на

днѣ въ области возрастающихъ осадковъ, служить основная соль, которую можно отнести къ продуктамъ присоединенія первой группы, ибо составъ ея отвѣчаетъ правилу валентности. Въ извѣстной степени къ той же категоріи принадлежала основная сѣрноцинковая соль Зубковской; теперь изслѣдованіемъ Стасевича въ аналогичномъ случаѣ реакціи имѣемъ продуктъ присоединенія третьей группы, ибо, вообще говоря, нельзя придать тѣлу, лежащему на днѣ, определенной формы, причемъ однако концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ въ жидкой фазѣ таковы, что свидѣтельствуютъ о приложимости къ нимъ закона дѣйствія массъ, исходимъ ли мы изъ предположенія, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, служить основная соль или же гидратъ окиси цинка. Къ четвертой группѣ принадлежать прежде всего системы, изученныя Таиманомъ и принадлежащія къ категоріи природныхъ силикатовъ. Представляя собою кристаллическія образования, эти вещества въ тоже время показываютъ переменную упругость диссоціаціи, т. е. законъ дѣйствія массъ не имѣетъ здѣсь примѣненія.

Результаты моихъ изслѣдованій, а равно изслѣдованій Зубковской и Стасевича въ области убывающихъ осадковъ показали, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, служить продуктъ присоединенія пятой группы. Законъ дѣйствія массъ для равновѣсія въ жидкой фазѣ здѣсь болѣе не приложимъ. Однако же, что касается смѣны фазъ, измѣненія ихъ числа, то переходъ въ эту область вполнѣ аналогиченъ аналогичнымъ переходамъ для продуктовъ присоединенія первой группы. Подобная интерпретація наблюдаемаго перехода, вблизи момента максимума осадка, находитъ себѣ подтвержденіе въ томъ обстоятельстве, что различіе между растворами и псевдорастворами лишь количественнаго характера, сводящагося къ интенсивности двухъ признаковъ, именно дисперсности и векторіальности.

Согласно установленному приему классификаціи, всѣ разнообразныя продукты присоединенія возможно подраздѣлить на пять категорій, соотвѣтственно затуханію одного или нѣ-

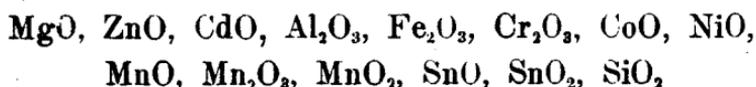
сколькихъ признаковъ. Относя къ типическимъ коллоидамъ какъ дисперсоиды такъ и эмульсоиды, характернымъ для нихъ признакомъ слѣдуетъ считать измѣнчивость въ зависимости отъ времени. Ультрамикроскопическое наблюденіе даетъ матеріалъ для сужденія о дисперсности, но какъ наблюдаемое свѣченіе поля, такъ равно и наличность свѣтящихся микронъ, могутъ характеризовать не только собственно коллоидальныя вещества, но и растворы продуктовъ присоединенія, а въ отдѣльныхъ случаяхъ и молекулярныя дисперсныя системы. Несомнѣнно одно, что въ образованіяхъ коллоидальныхъ не только затухаютъ интенсивности четырехъ основныхъ признаковъ, но и самый характеръ равновѣсія можетъ быть заданъ лишь для даннаго элемента времени.

Абсорпціонныя соединенія фанъ Беммелена ближе всего подходятъ къ коллоидальнымъ веществамъ. Здѣсь мы имѣемъ представителей окисловъ, которые удерживаютъ въ своемъ составѣ перемѣнное количество воды. Эти системы не обнаруживаютъ постоянной упругости диссоціаціи и, потерявши воду, утрачиваютъ затѣмъ способность присоединить ее въ количествѣ, одинаковомъ съ количествомъ первоначальнымъ. Эти продукты присоединенія съ полнымъ правомъ могутъ быть отнесены къ пятой группѣ, съ другой же стороны они близко стоятъ къ коллоидальнымъ образованіямъ типа эмульсоидовъ. Вообще, абсорпціонныя соединенія представляютъ такой рядъ особенностей, который напоминаетъ во многихъ случаяхъ тѣ особенности, какія наблюдаются въ ряду продуктовъ присоединенія.

У Дюкло мы находимъ, какъ примѣръ, вовлеченіе сѣроводорода осадками сѣрнистаго цинка и кадмія: въ то время, какъ сѣроводородъ легко окисляется на воздухѣ, въ абсорпціонномъ соединеніи онъ совершенно противостоитъ дѣйствию кислорода. Количество вовлекаемаго вещества можетъ быть крайне разнообразно: на примѣръ, система изъ окиси желѣза и хлорнаго желѣза отвѣчаетъ формулѣ $Fe_2O_3, \frac{1}{n} Fe_2Cl_6$, гдѣ

и можетъ быть какой угодно величиной, но никогда не равняется безконечности

Къ пятой группѣ продуктовъ присоединенія будутъ прежде всего принадлежать многочисленныя гидраты окисей, въ которыхъ количество воды можетъ принимать разнообразное значеніе, какъ напримѣръ окислы:



и многія другія. Здѣсь находятся представители сѣрнистыхъ соединеній, многочисленныя коллоидальныя краски, комплексы Майера, (такъ называемые липоды); сюда же слѣдуетъ отнести образованія, подобныя берлинской лазури, какъ то видно по изслѣдованіямъ въ моей лабораторіи В. А. Волжина.

Очень трудно провести рѣзкую границу между этими веществами и типичными эмульсоидами; надо полагать, что главное различіе заключается въ самомъ характерѣ гранулъ, которыя должны отличаться по своему строенію отъ элементарной альбуминоидной „мицеллы“—коллоидальной частички, въ которой, по выраженію Дюкло, узнается уже слабое отраженіе всѣхъ характерныхъ свойствъ живой клѣтки.

Нѣсколько болѣе опредѣленный характеръ носятъ представители четвертой группы продуктовъ присоединенія, и именно въ силу того обстоятельства, что здѣсь мы имѣемъ хорошо изученные примѣры въ изслѣдованіяхъ Зубковской и Стасевича. Въ области убывающаго осадка, при дѣйствіи амміака на цинковыя соли, на днѣ лежатъ системы переменнаго состава, въ то время, какъ жидкая фаза представляетъ всѣ характерныя признаки эмульсоида. Интенсивности трехъ основныхъ свойствъ, выражаемыхъ закономъ постоянства состава, правиломъ валентности и закономъ дѣйствія массъ, получили здѣсь полное затуханіе. Время не оказываетъ вліянія на характеръ равновѣсія и, примѣняя правило фазъ, мы убѣждаемся въ необходимости особаго характера перехода въ эту область продуктовъ присоединенія. Явленіе желатини-

рованія иллюстрируетъ этотъ переходъ, причеиъ явленіе седиментаціи или отслаиванія наступаетъ черезъ болѣе и менѣе продолжительное время, въ зависимости какъ отъ концентрации реагирующихъ родовъ молекулъ, такъ равно, быть можетъ, и отъ природы этихъ молекулъ.

Къ продуктамъ присоединенія этой группы слѣдуетъ отнести всѣ природные минералы, которые содержатъ часто весьма малыя постороннія примѣси, а тѣмъ не менѣе отличаются другъ отъ друга своимъ разнообразнымъ цвѣтомъ. Что это дѣйствительно такъ, можно судить по тому, какъ легко можетъ быть измѣнена здѣсь степень дисперсности. Жидкая фаза въ области убывающихъ осадковъ отличается отъ жидкой фазы области возрастающаго осадка ничѣмъ инымъ, какъ степенью дисперсности. Законъ дѣйствія массъ потому и утрачиваетъ свою приложимость, что онъ имѣетъ мѣсто прежде всего для веществъ газообразныхъ, и затѣмъ для системъ молекулярно дисперсныхъ или истинныхъ растворовъ. Съ убываніемъ степени дисперсности, мы подходимъ къ типу тѣхъ жидкихъ фазъ, примѣромъ которыхъ служатъ жидкости въ области убывающаго осадка. Здѣсь измѣненіе степени дисперсности вызывается измѣненіемъ концентрации. Въ случаѣ природныхъ минераловъ эта степень дисперсности можетъ измѣняться подъ вліяніемъ другихъ факторовъ: нагрѣванія, освѣщенія лучами съ короткой длиной волны, подъ вліяніемъ рентгеновскихъ лучей, наконецъ въ зависимости отъ излученій радиоактивныхъ веществъ.

Въ нижеслѣдующемъ сопоставленіи имѣются примѣры продуктовъ присоединенія различныхъ категорій.

§ 13. Всякое теоретическое представленіе должно для того, чтобы имѣть право на существованіе, отвѣчать тремъ требованіямъ, вытекающимъ изъ самой исторіи научнаго творчества. Всякая гипотеза находитъ себѣ оправданіе разъ она удовлетворяетъ: 1) по отношенію къ прошлому; основывается на добытыхъ идеяхъ и фактахъ, 2) по отношенію къ насто-

I.	II.		III.	IV.	V.
	a = 0	b = 0	a = b = 0	a = b = c = 0	a = b = c = d = 0
Типъ:	Типъ:	Типъ:	Типъ:	Типъ:	Типъ:
Основн. соли возраст. осад- ковъ общей формулы:	Zn(Cd)Cl ₂ 6NH ₃	3 CdSO ₄ 8 H ₂ O	Основн. соли возраст. осадка	Ca(Na ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ 6H ₂ O (шабазить)	Основные соли въ области убывающихъ осадковъ.
M(n) G _m nKΔ	Примѣры:	Примѣры:	Zn(OH) ₂ и Zn(NO ₂) ₂	Примѣры:	Примѣры:
Примѣры:	Ag(J, Cy Br)ClNH ₃	Na ₂ HPO ₄ 7 H ₂ O	Примѣры:	силикаты Таммана,	Fe ₂ O ₃ $\frac{1}{n}$ Fe ₂ Cl ₆
AgNO ₂ 2 NH ₃	Zn(Cd)Cl ₂ 6 NH ₃	BaCl ₂ H ₂ O	CdSO ₄ 3 NH ₃	всѣ природные	Дюкло
CuCl ₂ 2 NH ₃	AlCu ₃	BaO 9 H ₂ O	Zn Cd)Cl ₂ NH ₃	минералы,	Абсорпцион- ныя с.
PtCl ₄ 6 NH ₃	Сплавы	Fe ₂ Cl ₆ 7 H ₂ O	Al ₂ Cu	продукты почвен- наго вывѣтрыванія	ф. Беммелена, Майера и др.
BaCl ₂ 2 H ₂ O		β — нафтолпи- кратъ	CuZn ₄		
MgSO ₄ 6 H ₂ O			2AgCl 3 NH ₃		
NiCl ₂ 6 H ₂ O			Органическія продукты присоединенія		
ZnCl ₂ 2 NH ₃					
HgCl ₂ 2NH ₃					

ящему — обнимаетъ въ своемъ представленіи имѣющійся фактической матеріаль и 3) по отношенію къ будущему — предсказываетъ еще неизвѣстныя явленія и направляетъ путь научнаго изслѣдованія.

Принципъ интенсивности, по идеѣ своей, сближается съ эволюціоннымъ принципомъ, оказавшимъ такъ много услугъ развитію наукъ біологическихъ. По своему развитію, принципъ интенсивности базируется на индуктивномъ методѣ мышленія, который, въ свою очередь, составляетъ базу физической химіи. По обнимаемому же собою фактическому матеріалу, принципъ интенсивностей включаетъ въ себя всѣ факты и явленія, добытыя прошлымъ столѣтіемъ на почвѣ изученія химіи. Периодическая система представляетъ собою ничто иное, какъ одинъ изъ случаевъ проведенія этого принципа для области веществъ, подчиняющихся закону простыхъ стехіометрическихъ отношеній, закону постоянства, состава правилу валентности, закону дѣйствія массъ и правилу фазъ. Изъ этихъ пяти положеній, объединяющихъ собою всю совокупность современныхъ химическихъ свѣдѣній, послѣднія четыре имѣютъ вполнѣ определенное выраженіе. Что касается перваго изъ нихъ, то есть закона простыхъ стехіометрическихъ отношеній, то здѣсь усматривается значительный произволь въ предѣлахъ колебанія такой простоты. Если въ соединеніяхъ K_2O , BaO , Fe_2O_3 , H_2SO_4 отношенія между компонентами выражаются простыми числами для соединительныхъ вѣсовъ, то въ тоже время нельзя отказать въ простотѣ отношеній въ формулѣ $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ или въ формулѣ $C_{12}H_{22}O_{11}$ и т. п. Ввиду того, что подъ простыми стехіометрическими отношеніями, вообще говоря, можно разумѣть отношенія какихъ угодно цѣлыхъ чиселъ, то въ силу этого обстоятельства, законъ простыхъ стехіометрическихъ отношеній страдаетъ большой неопредѣленностью: согласно этому закону въ разрядъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній можно вводить какія угодно системы, образованныя изъ нѣсколькихъ компонентовъ. Современная химія пре-

имущественно рассматриваетъ тѣ образованія, которыя входятъ въ рамку систематики, подчиняясь правилу валентности.

На основаніи сказаннаго, понятіе объ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ возможно прецизировать на почвѣ вышеуказанныхъ четырехъ основныхъ положеній и исходить изъ этихъ положеній, какъ основной базы классификаціи химическихъ элементовъ. Таково отношеніе принципа интенсивности къ прошлому.

Что касается до роли принципа интенсивности въ настоящемъ, то въ этомъ докладѣ я старался показать, что дальнѣйшее развитіе этого принципа даетъ возможность раздвинуть рамки химическаго изслѣдованія, позволяетъ подойти къ рѣшенію вопроса о классификаціи самыхъ разнообразныхъ системъ, которыя по числу своему далеко превосходятъ изученныя опредѣленныя химическія соединенія. Эти разнообразные продукты присоединенія являются нормальными представителями веществъ, играющую самую важную роль, какъ въ жизни природы, такъ равно въ лабораторной technikѣ и въ химической промышленности. Опредѣленныя химическія соединенія представляются идеальными примѣрами, реализуемыми лишь въ особыхъ исключительныхъ условіяхъ и понятно поэтому, что задача химіи, какъ науки, отнюдь не должна исчерпываться изученіемъ этихъ исключительныхъ образованій. Такимъ образомъ, по отношенію къ настоящему, принципъ интенсивностей представляется объединяющимъ началомъ, обнимающимъ единой идеей все безконечное разнообразіе измѣнчивыхъ формъ вещества. Наконецъ, по отношенію къ будущему, принципъ интенсивности можетъ служить руководящимъ началомъ для постановки новыхъ опытовъ и опредѣленія тѣхъ отправныхъ пунктовъ, которые могутъ быть исходными моментами дальнѣйшаго научнаго творчества. Если когда нибудь въ будущемъ удастся представить принципъ интенсивности подъ формулой опредѣленнаго отношенія нѣсколькихъ величинъ, количественно опредѣляющихъ мѣру интенсивности, то такая формула включила бы въ себя всю сумму свѣдѣній о разнообразныхъ измѣненіяхъ вещества. До-

стигнетъ ли наука въ своемъ развитіи подобнаго совершенства, получать ли развитіе какіе либо новыя пути химической мысли, мы сказать не можемъ, но несомнѣнно одно, что и въ настоящемъ своемъ видѣ принципъ интенсивности является могучимъ средствомъ, позволяющимъ все разнообразіе классифицируемаго матеріала свести къ единообразію, основывающемуся на четырехъ основныхъ признакахъ, формулируемыхъ въ видѣ закона постоянства состава, правила валентности, закона дѣйствія массъ и правила фазъ.

Изъ химической лабораторіи Императорскаго Варшавскаго Университета.

Классификація продуктовъ присоединенія по принципу интенсивности ¹⁾).

Проф. В. В. Курилова.

§ 1. Понятіе о продуктахъ присоединенія. § 2. База періодической системы. § 3. Принципъ интенсивности свойствъ вещества. § 4. Отсутствие общей систематики продуктовъ присоединенія. § 5. Законъ дѣйствія массъ и правило фазъ, какъ обобщенныя выраженія свойствъ вещества. § 6. Схема общей классификаціи продуктовъ присоединенія и первая ихъ группа. § 7. Остальныя четыре группы продуктовъ присоединеній. § 8. Истинныя растворы и псевдорастворы по степени дисперсности. § 9. Абсорбціонныя соединенія и другія вещества, находящія себѣ мѣсто въ рамкахъ классификаціи. § 10. Распредѣленіе продуктовъ присоединенія по группамъ и заключеніе.

§ 1. Подъ „продуктами присоединенія“ разумѣлись прежде всего тѣ вещества, которыя образовались изъ молекулъ органическихъ веществъ, и примѣрами такихъ органическихъ продуктовъ присоединенія служили: соединенія бензола съ трифенилметаномъ, пикриновой кислотой, соединенія пикриновой кислоты съ β -нафтоломъ и т. п. ²⁾ Въ такихъ системахъ, образованныхъ сочетаніемъ молекулъ компонентовъ, усматривалось съ полной опредѣленностью измѣненіе физическихъ свойствъ компонентовъ при переходѣ ихъ въ продуктъ присоединенія; въ то же время химическія отношенія сложнаго образованія повторяли химическія отношенія компонентовъ.

Понятіе о продуктахъ присоединенія эволюціонировало въ томъ смыслѣ, что оно подверглось прежде всего расширенію, а затѣмъ получило полную опредѣленность. Прежде всего, явилось возможнымъ включить въ это понятіе кристаллическіе гидраты. Гидрат-

¹⁾ Доложено на II Менделѣевскомъ Съѣздѣ.

²⁾ В. Куриловъ. Опытное изученіе химическихъ равновѣсій. Записки Академіи Наукъ VIII, 4, 12 и слѣд.

ная вода присоединяется къ данному веществу непосредственно, при удаленіи ея свойства безводнаго вещества отвѣчаютъ тѣмъ свойствамъ, которыя оно имѣло до присоединенія къ нему гидратной воды. Физическія свойства компонентовъ подвергаются измѣненію, въ то время какъ химическія свойства повторяются и въ сложномъ образованіи.

Вслѣдъ за гидратами въ понятіе продуктовъ присоединенія слѣдовало включить всѣ вещества аналогичныя гидратамъ, каковы амміакаты, ¹⁾ системы, образованныя присоединеніемъ къ солямъ алкоголя и тому подобное.

Всѣ перечисленныя системы относятся къ области веществъ, искусственно получаемыхъ въ лабораторіи. Наиболѣе простѣйшими изъ нихъ по составу будутъ бинарные сплавы, наиболѣе сложными—комбинаціи частицъ солей, нашедшія для себя выраженіе въ двойныхъ и комплексныхъ соляхъ, комбинаціи частицъ солей и гидратовъ окисей, нашедшія для себя выраженіе въ основныхъ соляхъ и, наконецъ, сочетаніе частицъ солей и кислотъ, обычной формой которыхъ являются кислыя соли.

Если изъ химической лабораторіи перейти въ лабораторію природы, то въ минералахъ находимъ мы многочисленныя примѣры сочетанія цѣлыхъ частицъ компонентовъ; едва ли мы ошибаемся если скажемъ, что большинство природныхъ минераловъ принадлежатъ къ подобнаго рода системамъ, особливо въ области такъ называемыхъ силикатовъ.

Такимъ образомъ, въ понятіе о продуктахъ присоединенія вошли обширные классы какъ минеральныхъ, такъ и органическихъ веществъ, число которыхъ неизмѣримо превышаетъ число опредѣленныхъ химическихъ соединений.

Кромѣ расширенія понятія оно эволюціонировало въ смыслѣ болѣе строгаго его опредѣленія. Это прецизированіе понятія можетъ быть иллюстрировано хотя бы слѣдующимъ примѣромъ. Если взять какой-нибудь изъ извѣстныхъ гидратовъ хлористаго кальція, то соотвѣтственно имѣющимся даннымъ Розебома, мы имѣемъ полное основаніе отнести его къ продуктамъ присоединенія; но если возьмемъ гидратъ окиси кальція, то мы имѣемъ въ немъ представителя опредѣленныхъ химическихъ соединений. Въ способѣ происхожденія гидрата хлористаго кальція съ одной стороны, и гидрата окиси кальція съ другой, разницы нѣтъ; въ явленіяхъ, сопровождающихъ образованіе обѣихъ системъ, напри-

¹⁾ В. Куриловъ. Къ ученію объ амміакатахъ. 1905, 3 и слѣд.

Классификація продуктів присоединенія II.

мѣръ въ тепловомъ эффектѣ, различіе имѣется, но лишь количественнаго, а не качественного характера. Болѣе опредѣленная грань усматривается въ химическихъ отношеніяхъ: если въ первой системѣ реакціи происходятъ за счетъ цѣлыхъ частицъ воды, то во второй системѣ не исключена возможность реакціи за счетъ отдѣльныхъ элементовъ сложнаго образованія. Но и этотъ послѣдній признакъ не можетъ имѣть рѣшающаго значенія: можно подыскать примѣры, гдѣ эта грань выразится еще менѣе рѣзко и, такимъ образомъ, продукты присоединенія примкнутъ къ опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ.

Прецизированіе понятія о продуктахъ присоединенія создалось на историческомъ прошломъ нашей науки. Оно включило въ себя всѣ тѣ системы, которыя не вошли въ рамки современной классификаціи опредѣленныхъ химическихъ соединеній.

§ 2. Современная химическая классификація имѣетъ своимъ объектомъ прежде всего тѣ системы, которыя подчиняются закону постоянства состава. Этотъ законъ въ простѣйшемъ своемъ представленіи выдѣляетъ тѣ вещества, которыя при различныхъ способахъ полученія сохраняютъ свой составъ неизмѣннымъ. Полное свое выраженіе химическая классификація нашла въ періодической системѣ элементовъ, базою которой служитъ совокупность свойствъ, выраженныхъ въ правилѣ валентности. Располагая элементы въ порядкѣ послѣдовательности ихъ соединительныхъ или атомныхъ вѣсовъ.

Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si и т. д. и, одновременно съ тѣмъ, сравнивая измѣненіе валентности элементовъ въ солеобразныхъ окислахъ при переходѣ отъ одного тѣла къ другому, мы получаемъ картину этой классификаціи. Начиная отъ Si и кончая F ¹⁾ валентность проходитъ всѣ значенія отъ единицы до семи, слѣдующій членъ ряда снова характеризуется единицей валентности и въ дальнѣйшемъ—для послѣдующихъ членовъ—опять происходитъ увеличеніе валентности до семи. Такъ выдѣляются ряды періодической системы, включающіе элементы съ постепенно возрастающей валентностью.

Въ дальнѣйшемъ своемъ развитіи—при введеніи Менделѣевскихъ комментарій: принципа атоманалоговъ, принципа четныхъ и нечетныхъ рядовъ и принципа вліянія высокаго атомнаго вѣса опредѣляется по мѣсту, занимаемому въ періодической системѣ

¹⁾ Фторъ не даетъ съ кислородомъ соединеній; о валентности элементовъ этой группы производится сужденіе по аналогіи его съ хлоромъ.

совокупность свойствъ простого тѣла и совокупность его химическихъ отношеній: задается составъ опредѣленнаго химическаго соединенія и интерпретируются его свойства. Самое изученіе наблюдаемаго многообразія химическихъ отношеній сводится къ изученію отдѣльныхъ представителей вещества.

Конечная цѣль химическаго знанія, заключающаяся въ изученіи наблюдаемаго многообразія, можетъ быть достигнута и инымъ путемъ; возможно перенести центръ тяжести отъ изученія отдѣльныхъ представителей вещества на изученіе свойствъ вещества. Эта возможность и дается принципомъ интенсивности свойствъ вещества, или „эволюціоннымъ принципомъ въ химіи“. ¹⁾ Подобное измѣненіе въ постановкѣ вопроса позволяетъ дать классификацію не только опредѣленныхъ химическихъ соединеній, которыя вошли въ рамки періодической системы, но и классификацію продуктовъ присоединенія.

§ 3. Детальное изученіе физическихъ и химическихъ свойствъ металловъ и металлоидовъ привело къ заключенію, что между этими представителями вещества не можетъ быть проведено рѣзкой границы. Кислородныя соединенія металловъ въ весьма большомъ числѣ случаевъ, способны образовать соли не только съ ангидридами, но и съ окисями другихъ металловъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ окиси металловъ играютъ роль ангидридныхъ окисловъ. Если въ сѣрноалюминіевой соли окись алюминія играетъ роль основанія, то въ алюминатѣ калия тотъ же самый окисель играетъ роль ангидрида. На ряду съ солями кислотъ, происходящими отъ свинца, олова, хрома, марганца и др. въ которыхъ эти простыя тѣла играютъ роль металловъ, мы имѣемъ плюмбиты и плюмбаты, станниты и станнаты, хромиты и хроматы, манганиты и манганаты и т. д., въ которыхъ тѣ же самыя простыя тѣла играютъ роль металлоидовъ.

Сравненіе фактическаго матеріала, базируясь на указанной точкѣ зрѣнія, приводитъ прежде всего къ тому выводу, что свойства простыхъ тѣлъ подвергаются непрерывному измѣненію при переходѣ отъ одного представителя къ другому; точно также непрерывному измѣненію подлежатъ основныя и ангидридные свойства окисловъ; въ равной мѣрѣ соли показываютъ разнообразныя свойства по отношенію къ ихъ растворимости въ водѣ, разлагаемости подъ вліяніемъ воды, наконецъ, по отношенію къ

¹⁾ В. Куриловъ. Принципъ интенсивности свойствъ вещества (эволюціонный принципъ въ химіи). Ж. 40, 471, ср. Общій курсъ химіи 1910.

образованію новыхъ классовъ веществъ въ комбинаціи солей съ окислами, или въ комбинаціи съ другими солями.

Еще болѣе близкое изученіе свойствъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній приводитъ къ тому взгляду, что въ каждомъ данномъ веществѣ можно найти проявленіе всей совокупности признаковъ, но интенсивность проявленія ихъ будетъ различна. Съ такой точки зрѣнія окись цинка одновременно является основаніемъ и ангидридомъ; степень проявленія или интенсивность ангидридныхъ и основныхъ свойствъ окисла цинка является примѣрно одинаковой; въ окиси кальція или извести интенсивность основныхъ свойствъ выражена значительно въ большей степени, чѣмъ свойствъ ангидридныхъ; въ окиси калия интенсивность ангидридныхъ свойствъ почти достигла затуханія. Съ другой стороны ангидридность свойствъ окисла бора точно также является вполнѣ опредѣленной, на ряду съ этимъ имѣются для бора образованія типа солей, которыя показываютъ, что окисель бора носить основной характеръ, — интенсивность основныхъ свойствъ здѣсь также выражена, хотя и въ малой степени; высшіе окислы хлора образуютъ соли исключительно съ окисями и, такимъ образомъ, интенсивность основныхъ свойствъ достигла здѣсь полного затуханія. Разсматривая съ такой точки зрѣнія совокупность фактического матеріала, мы все болѣе и болѣе приближаемся къ заключенію о непрерывномъ измѣненіи свойствъ вещества, а вмѣстѣ съ тѣмъ понятіе о каждомъ отдѣльномъ индивидуумѣ сводится къ понятію объ интенсивности различныхъ признаковъ его. Между двумя крайними представителями — одного элемента *A* и другого элемента *B* распределяется цѣль простыхъ тѣлъ и притомъ такъ, что интенсивность металлическихъ свойствъ каждого представителя выражена въ меньшей степени чѣмъ для вещества *A* и въ большей степени чѣмъ для вещества *B*.

Точно также могутъ быть установлены ряды окисловъ, крайними членами которыхъ будутъ съ одной стороны основаніе, съ другой — ангидридъ. Промежуточные члены ряда обнаружатъ различныя степени интенсивности основныхъ и ангидридныхъ свойствъ.

Въ полной мѣрѣ этотъ принципъ интенсивности можетъ быть приложенъ для построенія рядовъ солей, спиртовъ, алдегидовъ, кетоновъ, производныхъ амміака и т. д. Весьма интереснымъ является для послѣдняго времени открытіе такихъ представителей вещества, какими являются нитриды. Эти соединенія, дающія съ

водою пару оснований, явятся начальными членами ряда, конечнымъ членомъ котораго служатъ галондангидриды, образующіе съ водою пару кислотъ.

Подобная общая точка зрѣнія стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи съ основными идеями, служащими базой естествознанія. Самая начальная классификація предметовъ внѣшняго міра, распредѣленіе ихъ на три царства: животныхъ, растений и минераловъ имѣетъ аналогичную основу. Между представителями царства животныхъ и представителями царства минераловъ можетъ быть установленъ цѣлый рядъ такихъ представителей, интенсивность основныхъ признаковъ которыхъ, объединяемыхъ понятіемъ жизнѣдѣтельности, будетъ выражена въ меньшей степени, чѣмъ для представителя животнаго царства и въ большей степени, чѣмъ для представителя царства минераловъ.

Ученіе объ интенсивности признаковъ въ естествознаніи нашло для себя полное развитіе въ эволюціонномъ принципѣ, причемъ это ученіе имѣетъ тѣснѣйшую связь съ исторіей генезиса, а въ частности, въ біологіи съ ученіемъ о происхожденіи видовъ. Что касается, развиваемаго мною ученія объ интенсивности свойствъ въ приложеніи къ химіи, то здѣсь совершенно исключается представленіе о генезисѣ. Вся картина химическихъ взаимоотношеній рисуется по аналогіямъ, причемъ выводы и заключенія, основанные на этихъ аналогіяхъ подлежатъ постоянной опытной провѣркѣ.

§ 4. Съ точки зрѣнія принципа интенсивности современная химическая классификація, нашедшая для себя выраженіе въ періодической системѣ, представляетъ ничто иное, какъ расчлененіе безконечнаго и непрерывнаго разнообразія интенсивностей въ области опредѣленныхъ химическихъ соединений. Она обнимаетъ собою исторію превращенія тѣхъ представителей вещества, составъ которыхъ не зависитъ отъ способа полученія: иными словами — тѣхъ опредѣленныхъ химическихъ соединений, которыя обладаютъ общими признаками, нашедшими себѣ выраженіе подъ формой закона постоянства состава. Расчлененіе непрерывностей—распредѣленіе представителей вещества по группамъ или семействамъ родственныхъ элементовъ происходитъ по совокупности признаковъ, объединенныхъ подъ формой правила валентности. Такимъ образомъ, базой систематики опредѣленныхъ химическихъ соединений служитъ совокупность свойствъ, выраженныхъ въ видѣ двухъ положеній: закона постоянства состава и правила валентности.

Классификація продуктів присоединенія.

Эти двѣ базы систематики оказались недостаточными для классификаціи продуктовъ присоединенія. Многія изъ этихъ системъ представляютъ большое разнообразіе по составу, причѣмъ составъ продукта присоединенія часто зависитъ отъ способовъ его полученія. Изъ спиртового раствора, напримѣръ, можно выдѣлить только біамміакатъ хлористаго цинка, въ то время какъ непосредственнымъ присоединеніемъ газообразнаго амміака къ хлористой соли цинка можно получить тетра и гексаамміакатъ. Приложение правила валентности также не даетъ возможности включить всѣ продукты присоединенія въ рамки веществъ, составъ которыхъ подчиняется этому правилу. Наиболѣе совершенной въ этомъ направленіи представляется разработка вопроса о составѣ гидратовъ солей, произведенное проф. Ф. М. Флавицкимъ ¹⁾. Выведенная имъ общая формула $M^{(n)}G_nk\Delta$, гдѣ $M^{(n)}$ — металлъ n валентности, G — одновалентный остатокъ, k — цѣлое число, равное 1, 2, 3 и Δ — частица воды, позволяетъ задавать составъ кристаллическихъ гидратовъ, подчиняющихся правилу валентности.

Сказаннымъ, въ сущности говоря, исчерпывалась общая систематика продуктовъ присоединенія, и несмотря на то, что весьма многіе изслѣдователи встрѣчались съ продуктами присоединенія, мы не найдемъ однако опредѣленныхъ указаній относительно общей систематики. Большею частью авторы ограничивались общими замѣчаніями, а въ лучшемъ случаѣ обращались къ разработкѣ отдѣльныхъ представителей того или иного ряда, задаваемого общей формулой, приведенной выше. Примѣромъ перваго рода могутъ служить соображенія Бодлендера и Фиттига ²⁾, а примѣромъ втораго рода изслѣдованія Вернера и его учениковъ. Бодлендеръ и Фиттигъ пишутъ по вопросу объ амміакатахъ слѣдующее: „возможно, что при такихъ твердыхъ системахъ имѣетъ мѣсто то, что прежде принимали для всѣхъ соединеній, т. е., что такія вещества удерживаются въ соединеніи не химическими, а кристаллографическими силами. Только тѣ комплексныя соединенія и іоны суть химическіе индивидуумы и ихъ составъ, прочность и постоянство должны быть изучаемы, которыя также существуютъ въ растворахъ“.

Въ работахъ Вернера, ³⁾ мы находимъ разработку отдѣльныхъ представителей формулы, для которой $nk = 6$.

¹⁾ Ф. М. Флавицкій. Ж. Р. Х. О. 23, 101, 25, 223.

²⁾ Bodländer u. Fittig. Zeit. Phys. Chem. 39, 611.

³⁾ Werner. Zeit. anorg. Chem. 3, 1267, 8, 153. Werner u. Miolati, Zeit. Phys. Chem. 12, 35 и послѣд.

Согласно принципу интенсивности, классификація продук товъ присоединенія должна имѣть тѣ же самыя основанія, какъ и классификація опредѣленныхъ химическихъ соединеній, ибо между этими представителями вещества существуетъ непрерывный переходъ, и не можетъ быть проведено рѣзкой границы. Однако же такихъ двухъ базъ какъ законъ постоянства состава и правило валентности является недостаточнымъ для созданія общей систематики. Необходимо было обратиться къ другимъ свойствамъ, которыя присущи опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ, и которыя могли проявлять различныя степени интенсивности. Совокупность подобнаго рода свойство находить себѣ выраженіе подъ формой закона дѣйствія массъ и правила фазъ.

§ 5. Законъ дѣйствія массъ находить для себя приложеніе весьма разнообразными способами. Если мы имѣемъ кристаллическую систему, распадающуюся при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ газа, то въ томъ случаѣ, если эта система есть химическое соединеніе, упругость выдѣляющагося газа сохраняетъ для данной температуры постоянную величину, независимо отъ количества разлагающагося тѣла. Въ случаѣ раствореннаго вещества, мы имѣемъ постоянную величину растворимости, въ случаѣ распада бинарнаго соединенія въ растворѣ, мы наблюдаемъ опредѣленное отношеніе концентрацій реагирующихъ родовъ молекулъ и т. п. Такимъ образомъ, законъ дѣйствія массъ можно разсматривать какъ совокупность многихъ свойствъ вещества, находящагося въ газообразной и жидкой фазѣ. Что это свойство можетъ проявлять различныя степени интенсивности, доказывается изслѣдованіями Таммана ¹⁾, согласно которымъ гидраты нѣкоторыхъ природныхъ силикатовъ обнаруживаютъ переменную упругость. Согласно принципу интенсивности мы имѣемъ въ этихъ примѣрахъ тотъ случай, когда интенсивность свойствъ, опредѣляемыхъ закономъ дѣйствія массъ подверглась затуханію.

Если законъ дѣйствія массъ объединяетъ собою свойства химическихъ образованій въ жидкой и газообразной фазахъ, то при помощи правила фаза даются тѣ признаки, которыя характеризуютъ вещество въ томъ случаѣ, когда происходитъ смѣна фазъ, когда устанавливается равновѣсіе между твердыми, жидкими и газообразными фазами. Эти признаки являются по вопросу объ индивидуальности химическаго соединенія настолько рѣшаю-

¹⁾ I. Tammann. Zeit. phys. Chem. 27, 323 (1898).

циями, что можно самое понятіе объ опредѣленномъ химическомъ опредѣленіи вывести изъ правила фазъ.

Но чтобы правило фазъ могло служить базою систематики, необходимо, чтобы этотъ признакъ могъ претерпѣвать измѣненіе въ своей интенсивности. Памятуя о томъ, что правило фазъ, по характеру своего теоритического вывода, не включаетъ въ число переменныхъ элемента времени, можно утверждать, что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда система непрерывно измѣняется во времени, правило фазъ потеряетъ свою приложимость. Съ точки зрѣнія принципа интенсивности это будетъ обозначать, что интенсивность признаковъ, опредѣляемыхъ правиломъ фазъ, претерпѣваетъ въ этомъ случаѣ полное затуханіе. Кроивъ теоретическихъ соображеній, мы имѣемъ не примѣры абсорпціонныхъ соединеній фанъ-Беммелена ¹⁾ именно тотъ случай, когда наблюдается невозможность приложенія правила фазъ къ учету происходящихъ съ ними превращеній.

На основаніи вышеизложенныхъ соображеній явилось возможнымъ построить общую систематику химическихъ соединеній, а вмѣстѣ съ тѣмъ и систематику продуктовъ присоединенія, базируясь на интенсивности признаковъ, опредѣляемыхъ слѣдующими четырьмя положеніями: а) законъ постоянства состава, б) правило валентности, с) законъ дѣйствія массъ и д) правило фазъ.

§ 6. Характеръ дифференціаціи продуктовъ присоединенія, основанный на принципѣ интенсивности, можетъ быть представленъ схемой, въ которой послѣдовательно изображено затуханіе того или иного признака. Въ этой схемѣ знакомъ нуль обозначается тотъ признакъ, который не нашель себѣ выраженія для данной группы, а знакомъ — обозначается признакъ, находящій для себя приложеніе въ данной группѣ продуктовъ присоединенія. Если мы имѣемъ признаки: *a*, *b*, *c*, *d*, то въ общемъ видѣ схема классификаціи представится слѣдующимъ образомъ:

Продукты присоединенія.

Признаки.	Г р у п п ы.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
<i>a</i>	—	0	0	0	0
<i>b</i>	—	—	0	0	0
<i>c</i>	—	—	—	0	0
<i>d</i>	—	—	—	—	0

¹⁾ Van Bemmelen. Zeit. anorg. Chem. 18. 30 и др. т.

Изъ первой группѣ будутъ принадлежать такіе представители, для которыхъ всѣ четыре признака получили вполне определенное выраженіе. Иными словами, мы имѣемъ здѣсь такихъ представителей, которые могутъ быть получены различными способами съ сохраненіемъ ихъ состава. Далѣе, эти образованія, будучи составлены изъ цѣлыхъ частицъ компонентовъ, и вступая въ реакціи также цѣлыми частицами, по составу своему подчиняются также правилу валентности. Приложимость закона дѣйствія массъ къ установленію равновѣсія въ системахъ образованныхъ этими веществами, можетъ проявиться, какъ мы видѣли выше, весьма разнообразными способами.

Приложеніе правила фазъ показываетъ, что, въ то время, какъ для тѣлъ, лежащихъ на днѣ, (компонентовъ A и B и продукта присоединенія AB) равновѣсіе съ жидкими фазами можетъ быть реализовано въ широкихъ предѣлахъ концентрацій, для того случая, когда на днѣ будутъ одновременно лежать двѣ твердыхъ фазы (A вмѣстѣ съ AB или B одновременно съ AB), имѣется только одна единственная концентрація для данной температуры. Эти особые моменты показываютъ одновременно переходъ, сопровождающійся смѣною какъ числа фазъ, такъ и ихъ качества.

Основнымъ типомъ продуктовъ присоединенія перваго класса могутъ служить, изъ недавнихъ моихъ изслѣдованій, тѣ примѣры основныхъ солей, составъ которыхъ отвѣчаетъ общей формулѣ проф. Ф. М. Флавицкаго. Такъ, при дѣйствіи амміака на водные растворы хлористаго цинка въ области возрастающихъ осадковъ, мы ¹⁾ имѣемъ на днѣ основную соль $ZnCl_2 \cdot 3Zn(OH)_2$, несмотря на то что концентрація реагирующихъ родовъ молекулъ колеблется въ довольно широкихъ размѣрахъ. Соотношеніе таковыхъ концентрацій подчиняется закону дѣйствія массъ, смѣна твердой фазы протекаетъ соотвѣтственно правилу фазъ,—однимъ словомъ, мы имѣемъ здѣсь систему, построенную изъ цѣлыхъ молекулъ компонентовъ и отвѣчающую по свойствамъ определеннымъ химическимъ соединеніямъ. Примѣрами для этой группы веществъ могутъ служить представителямъ аммікатовъ и гидратовъ получаемые различными способами, и для которыхъ имѣются изслѣдованія по упругости диссоціаціи, постоянство которой опредѣляетъ ихъ индивидуальность.

§ 7. Во вторую группу продуктовъ присоединенія, согласно вышеуказанной схемѣ, входятъ такія вещества, для которыхъ

¹⁾ В. Куриловъ. Zeit. Electrochem. 12, 209. Ж. Р. Х. О., 38, 820.

факторъ $a = 0$; это значитъ, что вещества второй группы не подчиняются закону постоянства состава, они могутъ получаться однимъ единственнымъ способомъ. Типомъ такихъ образований могутъ служить амміакаты, происходящіе засчетъ непосредственнаго присоединенія амміака къ соли, и притомъ тѣ изъ нихъ, которые по составу своему отвѣчаютъ правилу валентности, а по характеру разложенія и смѣнѣ фазъ повторяютъ признаки опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Если, напримѣръ, хлористый цинкъ непосредственнымъ поглощеніемъ амміака образуетъ гекса и біамміакатъ ¹⁾, и если первый можетъ быть полученъ только при непосредственномъ поглощеніи амміака, а второй, кромѣ того, и изъ спиртовыхъ растворовъ, и составъ обоихъ ихъ отвѣчаетъ основной формулѣ для валентныхъ соединеній, то первый амміакатъ будетъ относиться ко второй группѣ продуктівъ присоединенія а біамміакатъ — къ первой группѣ.

Очень многіе сплавы будутъ также отнесены во вторую группу, именно тѣ изъ нихъ, составъ которыхъ отвѣчаетъ правилу валентности. Постепенное затуханіе интенсивности признаковъ при переходѣ отъ одной группы къ другой даетъ возможность предвидѣнія такихъ системъ, на которыя до настоящаго времени не обращали достаточнаго вниманія. Въ третьей группѣ стоятъ продукты присоединенія, происходящія однимъ единственнымъ способомъ, лишь въ опредѣленныхъ условіяхъ, но между тѣмъ во взаимныхъ отношеніяхъ равновѣсія содержатся подобно опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ ($a = b = 0$). Примѣромъ подобнаго рода образований могутъ служить тѣ осадки, которые получены при недавнемъ изслѣдованіи Н. Н. Стасевича при взаимодѣйствіи амміака на водные растворы азотноцинковой соли въ области возрастающихъ осадковъ. Этотъ фактъ интересенъ въ томъ отношеніи, что показываетъ, насколько близки тѣ условія, при которыхъ происходятъ продукты присоединенія сложныхъ группъ. Моими изслѣдованіями надъ взаимодѣйствіемъ амміака на хлористый цинкъ было установлено, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ въ области возрастающихъ осадковъ служитъ основная соль, которую можно отнести къ продуктамъ присоединенія первой группы, ибо составъ ея отвѣчаетъ правилу валентности. Въ известной степени къ той же категоріи принадлежала основная сѣрно-цинковая соль Зубковской ¹⁾.

¹⁾ В. Куріловъ. Диссоціація химич. соединеній и т. д. Записки Импер. Акад. Наукъ, VIII, т. 1, № 11 (1895).

¹⁾ Зубковскій. Ж. Р. Х. О. 38, 820.

Изъ четвертой группѣ принадлежать прежде всего системы, изученныя Тамманомъ и относящіяся къ категоріи природныхъ силикатовъ. Представляя собою кристаллическія образованія, эти вещества въ то же время показываютъ переменную упругость диссоціаціи, т. е. законъ дѣйствія массъ не имѣетъ здѣсь примѣненія.

Результаты моихъ изслѣдованій, а равно изслѣдованій Зубковской и Стасевича ¹⁾ въ области убывающихъ осадковъ показали, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ служатъ продукты присоединенія пятой группы. Законъ дѣйствія массъ для равновѣсія въ жидкой фазѣ здѣсь болѣе не приложимъ. Однако же, что касается смѣны фазъ, измѣненія ихъ числа, то переходъ въ эту область вполне аналогиченъ таковымъ же переходамъ для продуктовъ присоединенія первой группы. Подобная интерпретація наблюдаемаго перехода, вблизи момента максимума осадка, находитъ себѣ подтвержденіе въ томъ обстоятельствѣ, что жидкая фаза области вырастающаго осадка представляется истиннымъ растворомъ, въ то время какъ въ жидкой фазѣ убывающихъ осадковъ имѣется псевдорастворъ со всѣми свойствами гидрозолей коллоидальныхъ веществъ.

§ 8. Соотношеніе между истинными растворами и псевдорастворами можетъ быть установлено непосредственно по величинѣ частичекъ, распространенныхъ въ жидкости. Предѣлъ микроскопическаго видѣнія опредѣляется размѣрами одного микрона, предѣлъ же ультрамикроскопическаго видѣнія—одинъ микромикронъ. Такъ какъ въ случаѣ истинныхъ растворовъ жидкая фаза за малыми исключениями представляется однородной при ультрамикроскопическомъ наблюдении, то слѣдуетъ допустить, что въ истинныхъ растворахъ частички раствореннаго вещества по размѣрамъ далеко меньше микромикрона. Въ случаѣ псевдораствора, будетъ ли то жидкая фаза эмульсоида (типа нативныхъ бѣлковъ) или суспенсоида (типа металлическихъ гидрозолей), наблюдается при ультрамикроскопическомъ видѣнии неоднородность жидкой фазы, причемъ, въ большинствѣ случаевъ, при обыкновенномъ микроскопическомъ наблюдении фаза представляется однородной. Отсюда можно заключить, что размѣры частичекъ, взвѣшенныхъ въ псевдорастворѣ, лежатъ въ предѣлахъ отъ одного микрона до одного микромикрона.

¹⁾ Стасевичъ. Ж. Р. Х. О. 43, 354 (1911).

Исходя изъ такого представленія обрисовывается крайне простая картина состоянія веществъ растворенныхъ. Выступаетъ на сцену новое свойство, такъ называемая дисперсность фазы, по интенсивности которой могутъ распредѣляться всевозможныя жидкія фазы: наибольшую дисперсностью обладаютъ истинные растворы, наименьшей—грубыя суспенсіи; среднее мѣсто по интенсивности дисперсности занимаютъ суспенсоиды и эмульсоиды. Если намъ извѣстны факторы, вліяющіе на дисперсность данной системы, то мы можемъ по желанію получать данное вещество, какъ въ состоянїи истиннаго раствора (молекулярнаго дисперсоида), такъ равно и въ состоянїи псевдораствора — эмульсоида или суспенсоида ¹⁾. Съ этой точки зрѣнія по отношенію къ изслѣдованіямъ о равновѣсіи въ системахъ изъ цинковыхъ солей амміака и воды жидкая фаза въ области убывающихъ осадковъ отличается отъ жидкой фазы въ области возрастающаго осадка ничѣмъ инымъ, какъ степенью дисперсности. Законъ дѣйствія массъ потому и утрачиваетъ свою приложимость, что онъ имѣетъ мѣсто прежде всего для веществъ газообразныхъ, и затѣмъ для системъ молекулярно-дисперсныхъ или истинныхъ растворовъ. Съ убываніемъ степени дисперсности, мы подходимъ къ типу тѣхъ жидкихъ фазъ, примѣромъ которыхъ служатъ жидкости въ области убывающаго осадка. Здѣсь измѣненіе степени дисперсности вызывается измѣненіемъ концентраціи. Въ случаѣ природныхъ минераловъ эта степень дисперсности можетъ измѣняться подъ вліяніемъ другихъ факторовъ: нагрѣванія, освѣщенія лучами съ короткой длиной волны, подъ вліяніемъ рентгеновскихъ лучей, наконецъ въ зависимости отъ излученій радіоактивныхъ веществъ.

§ 9. Въ области убывающаго осадка въ случаяхъ равновѣсія цинковыхъ солей амміака и воды жидкая фаза представляетъ псевдорастворъ — гидрозоль, а твердая фаза представляетъ продуктъ присоединенія переменнаго состава. Характеръ равновѣсія въ жидкой фазѣ показываетъ затуханіе признака с, переменный составъ твердой фазы обнаруживаетъ затуханіе признака а и b. вмѣстѣ съ затуханіемъ трехъ признаковъ, наблюдается также особенность этого рода системъ въ смыслѣ измѣненія ихъ состоянія въ зависимости отъ времени. Если въ области возрастающаго осадка достигается равновѣсіе между жидкой и твердой фазой почти мгновенно, то здѣсь, въ области убывающаго осадка наблю-

¹⁾ Фонъ-Веймаръ, литература у Во. Оствальда. Ж. Р. Х. О. 41, ч. II, 99.

дается измѣненіе во времени концентрацій реагирующихъ родовъ молекулъ. Вотъ почему гидрогели области убывающаго осадковъ должны быть отнесены къ продуктамъ присоединенія пятой группы, для которой теряетъ свою приложимость правило фазъ.

Оставаясь на подобной точкѣ зрѣнія возможно включить въ рамки нашей классификаціи и такія системы, которыя до настоящаго времени стояли особнякомъ, отмѣчаясь лишь особымъ терминомъ. Сюда прежде всего будутъ принадлежать такъ называемыя „абсорпціонныя“ соединенія ¹⁾. Мы имѣемъ здѣсь представителей окисловъ, содержащихъ въ своемъ составѣ переменное количество воды (оловяный и кремневый ангидридъ, окиси магнія, кадмія, алюминія желѣза, хрома, никкеля, закись, окись и перекись марганца и друг.); по составу изъ цѣлыхъ молекулъ мы должны отнести эти вещества къ продуктамъ присоединенія; но отсутствіе постоянства состава и приложенія правила валентности отвѣчаетъ затуханію признаковъ *a* и *b*, непостоянство упругости диссоціаціи свидѣтельствуеетъ о затуханіи признака *c*, наконецъ измѣнчивость во времени, сопровождающаяся переходомъ въ новыя формы, опредѣляетъ нулевое значеніе признака *d*.

Подобныя же примѣры мы находимъ у Дюкло въ случаѣ вовлеченія сѣроводорода въ осадки сѣрнистыхъ цинка и кадмія, далѣе въ случаѣ системъ изъ окиси желѣза и хлорнаго желѣза. Послѣднія системы согласно автору отвѣчаютъ формулѣ Fe_2O_3 и $FeCl_3$, гдѣ *n* можетъ быть какой угодно величини, но никогда не равняется безконечности.

Очень трудно провести рѣзкую границу между псевдорасторами этихъ веществъ и типичными эмульсоидами; надо полагать, что главное различіе заключается въ самомъ характерѣ гранулъ, которыя должны отличаться по своему строенію отъ элементарной альбуминоидной „мицеллы“—коллоидальной частички, въ которой, по выраженію Дюкло, узнается уже слабое отраженіе всѣхъ характерныхъ свойствъ живой клѣтки.

§ 10. Нижеслѣдующая таблица даетъ сопоставленіе для пяти группъ продуктовъ присоединенія, выдѣленныхъ за счетъ послѣдовательнаго затуханія интенсивности признаковъ химическихъ соединеній.

¹⁾ Фанъ-Беммельъ, литература см. выше Во. Оствальдь.

Общая классификація продуктовъ присоединенія.

I	II $a = 0$	III $a = b = 0$	IV 1 $a = b = c = 0$	V $a = b = c = d = 0$
<p>Т и п ь:</p> <p>Основные соли возрастающих осадковъ въ системѣ изъ $ZnCl_2$, N_2H и NH_3 общей формулы:</p> $M^{(n)}G^n k \Delta$ $ZnCl_2 \cdot 3Zn(OH)_2$ <p>П р и м ѣ р ы:</p> <p>$AgNO_3 \cdot 2NH_3$ $CuCl_2 \cdot 2NH_3$ $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ и др.</p> <p>Органическіе продукты присоединенія.</p>	<p>Т и п ь:</p> $Zn(Cd)Cl_2 \cdot 6NH_3$ <p>П р и м ѣ р ы:</p> <p>$Ag(J, Cu, Br)Cl \cdot NH_3$ $AlCu_3$ и т. п. сплавы.</p> <p>Органическіе продукты присоединенія.</p>	<p>Т и п ь:</p> <p>Основные соли возрастающаго осадка.</p> $Zn(OH)_2$ <p>и $Zn(NO_3)_2$</p> <p>П р и м ѣ р ы:</p> <p>$CdSO_4 \cdot 3NH_3$ $Zn(Cd)Cl_2 \cdot NH_3$ Al_2Cu $CuZn_4$ $2AgCl \cdot 3NH_3$</p> <p>Органическіе продукты присоединенія.</p>	<p>Т и п ь:</p> <p>$Ca(Na_2)Al_2Si_{14}O_{12} \cdot 6H_2O$ (шабазитъ).</p> <p>П р и м ѣ р ы:</p> <p>силикаты Таммана, всѣ природные минералы, продукты почвеннаго выѣтриванія.</p>	<p>Т и п ы:</p> <p>Основные соли въ области убывающих осадковъ для системъ, построенныхъ изъ цинковыхъ солей, амміака и воды.</p> <p>П р и м ѣ р ы:</p> <p>$Fe_2O_3 \cdot \frac{1}{n}Fe_2Cl_6$, соединенія Дюкло</p> <p>Абсорпціонныя соли ф. Беммелена, Майера и др.</p>

В. В. Курдюковъ.

Всякое теоретическое представленіе должно для того, чтобы имѣть право на существованіе, отвѣчать тремъ требованіямъ, вытекающимъ изъ самой исторіи научнаго творчества. Всякая гипотеза находитъ себѣ оправданіе разъ она удовлетворяетъ: 1) по отношенію къ прошлому: основывается на добытыхъ идеяхъ и фактахъ, 2) по отношенію къ настоящему — обнимаетъ въ своемъ представленіи имѣющіяся фактической матеріаль и 3) по отношенію къ будущему — предсказываетъ еще неизвѣстныя явленія и направляетъ путь научнаго изслѣдованія.

Принципъ интенсивности, по идеѣ своей, сближается съ эволюціоннымъ принципомъ, оказавшимъ такъ много услугъ развитію наукъ биологическихъ. По своему развитію, принципъ интенсивности базируется на индуктивномъ методѣ мышленія, который, въ свою очередь, составляетъ базу физической химіи. По обнимаемому же собой фактическому матеріалу, принципъ интенсивностей включаетъ въ себя всѣ факты и явленія, добытые прошлымъ столѣтіемъ на почвѣ изученія химіи. Периодическая система представляетъ собою ничто иное, какъ одинъ изъ случаевъ проведенія этого принципа для области веществъ, подчиняющихся закону постоянства состава, правилу валентности, закону дѣйствія массъ и правилу фазъ.

Что касается до роли принципа интенсивности въ настоящемъ, то въ этомъ докладѣ я старался показать, что дальнѣйшее развитіе этого принципа даетъ возможность раздвинуть рамки химическаго изслѣдованія, позволяетъ подойти къ рѣшенію вопроса о классификаціи самыхъ разнообразныхъ системъ, которыя по числу своему далеко превосходятъ изысканныя опредѣленные химическія соединенія. Эти разнообразные продукты присоединенія являются нормальными представителями веществъ, играющихъ самую важную роль какъ въ жизни природы, такъ равно въ лабораторной практикѣ и въ химической промышленности. Опредѣленные химическія соединенія представляются идеальными примѣрами, реализуемыми лишь въ особыхъ исключительныхъ условіяхъ и понятно поэтому, что задача химіи, какъ науки, отнюдь не должна исчерпываться изученіемъ этихъ исключительныхъ образцовъ. Такимъ образомъ, по отношенію къ настоящему, принципъ интенсивностей представляется объединяющимъ началомъ, обнимающимъ единой идеей все безконечное разнообразіе измѣнчивыхъ формъ вещества.

Что касается отношенія къ будущему, то принципъ интен-

сивностей свойств вообще и въ частности приведенная система-тика продуктовъ присоединенія даетъ новые отправные пункты для дальнѣйшихъ изслѣдованій. Здѣсь прежде всего выступаетъ на очередь вопросъ о затуханіи признаковъ, рассматривая его съ отвлеченной точки зрѣнія. Если мы имѣемъ четыре пере-мѣнныхъ величины a , b , c и d , то теоретически возможно за-туханіе какого либо одного признака, затѣмъ, возможно за-туханіе двухъ признаковъ и, затѣмъ, затуханіе, какихъ либо трехъ признаковъ. Наряду съ приведенными выше пятью группами продуктовъ присоединенія, станутъ выдѣляться новыя подгруппы продуктовъ присоединенія. Уже въ настоящее время, при маломъ развитіи опытнаго матеріала въ этой области, воз-можно указать подгруппы продуктовъ присоединенія, которыя подчиняясь по образованію своему, закону постоянства состава, слѣдуя закону дѣйствія массъ и правилу фазъ, не будутъ соот-вѣтствовать правилу валентности въ своемъ составѣ. Типомъ та-кихъ соединеній можетъ служить гидратъ сѣрнокадміевой соли состава: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а примѣрами гидраты: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Не останавливаясь на разработкѣ приведенной классификаціи, такъ какъ опытнаго матеріала для этого далеко не достаточно, мы уже и теперь можемъ намѣтить тотъ общій результатъ, ко-торый можетъ явиться съ развитіемъ этого принципа. Если когда нибудь въ будущемъ удалось-бы представить принципъ интен-сивности подъ формулой опредѣленнаго отношенія нѣсколькихъ ве-личинъ, количественно опредѣляющихъ мѣру интенсивности, то такая формула включила бы въ себя всю сумму свѣдѣній о разно-образныхъ измѣненіяхъ вещества.

Достигнетъ ли наука въ своемъ развитіи подобнаго совер-шенства, получатъ ли развитіе какіе-либо новые пути химиче-ской мысли, мы сказать не можемъ, но несомнѣнно одно, что и въ настоящемъ своемъ видѣ принципъ интенсивности является могучимъ средствомъ, позволяющимъ все разнообразіе класси-фицируемаго матеріала свести къ единообразію, основывающемуся на четырехъ основныхъ признакахъ, формулируемыхъ въ видѣ закона постоянства состава, правила валентности, закона дѣй-ствія массъ и правила фазъ.

Равновѣсіе въ системахъ,
построенныхъ изъ азотноцинковой соли,
амміака и воды.

Н. Н. Стасевича.

Къ изслѣдованію равновѣсія въ системахъ, построенныхъ изъ $Zn(NO_3)_2$, NH_3 и H_2O было приступлено съ цѣлью рѣшить вопросъ не только о составѣ тѣла, лежащаго на днѣ, въ зависимости отъ количества введеннаго амміака, но также и относительно характера жидкой и твердой фазъ. Цѣль эта имѣетъ свое оправданіе въ гипотезѣ непрерывной химической цѣпи веществъ, высказанной проф. Куриловымъ въ началѣ послѣдняго десятилѣтія на основаніи идеи эволюціоннаго принципа. Согласно эволюціонному принципу, въ томъ видѣ, въ какомъ его можно примѣнить въ химіи, каждое вещество, къ какому бы классу соединеній оно не принадлежало, обладаетъ опредѣленной суммой признаковъ, характеризующихъ его. Но интенсивность проявленія этихъ признаковъ въ различныхъ представителяхъ вещества—различна. Опираясь на этотъ взглядъ, возможно расположить ряды веществъ во взаимной послѣдовательности измѣненія ихъ свойствъ, а правильное установленіе такихъ градаціонныхъ рядовъ приводитъ къ пред-

сказанію свойствъ каждаго члена ряда по свойствамъ его сосѣдей. Въ общемъ случаѣ, въ идеалѣ, возможенъ переходъ, путемъ малыхъ измѣненій, черезъ рядъ представителей вещества отъ первичной матеріи — вещества наибольшей простоты, до коллоидальной плазмы — вещества наибольшей сложности. Поэтому, принявши гипотезу непрерывной химической цѣпи веществъ, является вполнѣ послѣдовательнымъ искать переходы отъ простого къ сложному или, другими словами, стараться сгладить скачки, съ одной стороны между такими представителями веществъ, которые вошли въ обычные рамки классификаціи и получили названіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній, и съ другой стороны цѣлыми классами веществъ, оставшимися внѣ этихъ рамокъ, какъ то: продуктовъ присоединенія, многихъ комплексныхъ веществъ, далѣе такъ наз. абсорпціонныхъ соединеній и др. Продукты присоединенія и вещества абсорпціонныя весьма часто выдѣляются въ коллоидальной формѣ. Эта коллоидальная форма является основнымъ признакомъ при нормальныхъ условіяхъ опыта, подобно другимъ основнымъ признакамъ — температурѣ плавленія, удѣльному вѣсу и т. д.

Современная классификація веществъ, какъ извѣстно, базируется на теоріи атомности и періодической системѣ, а обѣ послѣднія созданы на почвѣ изученія веществъ, подчиняющихся основнымъ законамъ химіи — закону постоянства состава и простыхъ стехіометрическихъ отношеній компонентов. Но кромѣ такихъ представителей вещества, химія изучаетъ абсорпціонныя соединенія и коллоидальныя образованія. Какъ первыя, такъ и вторыя характеризуются прежде всего неподчиняемостью законамъ постоянства состава и простыхъ стехіометрическихъ отношеній.

Примѣромъ промежуточныхъ членовъ между истинными химическими соединеніями и абсорпціонными, было предложено проф. Куриловымъ¹⁾ считать амміакаты — такія образо-

¹⁾ Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой въ химіи, 1905 г.

ванія, одна часть которыхъ подчиняется закону постоянства состава и простыхъ стехіометрическихъ отношеній и потому входитъ въ обычную рамку классификаціи, въ ту пору, какъ другая часть веществъ, въ силу неподчиняемости этимъ основнымъ законамъ, приближается къ соединеніямъ абсорпціоннымъ.

Если условиться называть всё опредѣленные химическія соединенія продуктами присоединенія перваго класса, въ отличіи отъ веществъ, неподчиняющихся основнымъ законамъ химіи или продуктовъ присоединенія втораго класса, то вся химическая цѣль можетъ быть представлена въ слѣдующемъ видѣ: первичная матерія → простые тѣла → соединенія изъ двухъ элементовъ → соединенія изъ трехъ элементовъ → продукты присоединенія перваго класса → продукты присоединенія втораго класса → коллоидальныя вещества → плазма ¹⁾.

Настоящая работа и ставитъ своей конечной цѣлью установленіе, на томъ или другомъ примѣрѣ, постепеннаго перехода именно въ томъ мѣстѣ вышеуказанной схемы, гдѣ ощущается наибольшій пробѣлъ: отъ продуктовъ присоединенія перваго класса, черезъ продукты присоединенія втораго класса къ коллоидальнымъ веществамъ.

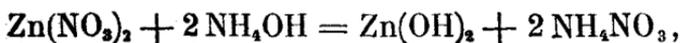
Когда полученныя данныя были представлены въ формѣ кривыхъ, явилась возможность при разсмотрѣніи ихъ сдѣлать выводы и относительно самаго теченія химической реакціи.

Опыты производились слѣдующимъ образомъ. Въ двѣнадцать мѣрныхъ колбъ емкостью въ 250 к. см. вводилось по 50 к. см. нормальнаго раствора азотнокислаго цинка и затѣмъ въ каждую изъ нихъ прибавлялись все возрастающія количества нормальнаго раствора амміака. Объемъ, недостающій до черты, заполнялся водой. Колбы, оставленныя стоять при комнатной температурѣ въ теченіи двухъ сутокъ, время отъ времени взбалтывались. Виѣшняя картина реакціи такова: объемъ выпавшаго осадка съ небольшими колебаніями все увеличивается, достигаетъ максимума въ № 7-омъ и затѣмъ

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 38. 825.

уменьшается или, какъ обычно выражаются, растворяется въ избыткѣ реактива. Кромѣ того, съ момента максимума осадка, жидкость надъ осадкомъ замѣтно опалесцируетъ, въ ту пору какъ въ предыдущихъ колбахъ остается совершенно прозрачной. Спустя дня два опалесценція эта исчезла. Такимъ образомъ, уже по одному виѣшнему виду выпавшаго осадка слѣдуетъ различать двѣ области: область возрастающаго и область убывающаго осадковъ. Черезъ два дня пипеткой черезъ нѣсколько слоевъ фильтровальной бумаги жидкость съ осадка въ количествѣ 100 к. см. была снята и подвергнута анализу. Взятіе пробъ произведено было въ одно и то же время, на что было обращено особенное вниманіе, такъ какъ въ случаѣ, если дѣйствительно здѣсь имѣются коллоидальныя вещества, другими словами, наличность равновѣсія въ динамическомъ состояніи, факторъ времени приходится также учитывать.

Уравненіе, которымъ обычно принято изображать ходъ разсматриваемой реакціи, слѣдующее:



слѣдовательно, въ растворѣ приходилось опредѣлять количества: цинка, азотной кислоты, амміака свободнаго и амміака въ формѣ аммонія. Анализъ производился слѣдующими методами. Цинкъ опредѣлялся въ формѣ окиси, выпаривая 10 к. см. раствора на водяной банѣ и затѣмъ прокаливая до постояннаго вѣса. Азотная кислота опредѣлялась по способу М. Busch'a ¹⁾ осажденіемъ посредствомъ нитрона (10% растворъ нитрона въ 5% растворѣ уксусной кислоты). Свободный амміакъ отгонялся въ опредѣленный объемъ титра сѣрной кислоты и опредѣлялся затѣмъ обратнымъ титрованіемъ посредствомъ ѣдкаго натра. И, наконецъ, амміакъ въ формѣ аммонія, опредѣлялся изъ общей суммы амміака, какъ свободнаго, такъ и изъ аммонія, вытѣсненнаго при нагрѣваніи съ 25% растворомъ ѣдкаго натра. Подобное опредѣленіе аммо-

¹⁾ Berl. Ber. 38. 861.

нія имѣло, какъ показали результаты, особенно важное значеніе для области убывающаго осадка. Въ ту пору, какъ для области увеличивающагося осадка является возможнымъ опредѣлять аммоній по разности между найденнымъ количествомъ NO_3 и Zn въ растворѣ, для области убывающаго осадка подобное вычисленіе аммонія дастъ величины значительно меньше истинныхъ. Это и понятно, ибо цинкъ, находящійся въ растворѣ въ области убывающаго осадка, съ азотной кислотой болѣе не связанъ.

Опредѣливъ предварительно концентрацію растворовъ азотноцинковой соли и амміака, являлось возможнымъ дать полную картину равновѣсія, выраженную въ граммозквивалентахъ каждаго участвующаго въ ней члена. Какъ видно изъ только что сказаннаго, анализу подвергался только растворъ, о составѣ же осадка приходилось судить по разности между количествами введенныхъ въ реакцію азотнокислаго цинка и амміака, и найденныхъ затѣмъ въ растворѣ. Всѣ данныя, приведенныя въ слѣдующей таблицѣ, представляютъ количества реагирующихъ частей молекулъ, отнесенныя къ объему смѣси въ 250 к. см.

$\frac{\text{Zn(OH)}_2}{2}$ въ осадкѣ, вычислено по разности между всѣмъ $\frac{\text{Zn}}{2}$ на днѣ и NO_3 на днѣ.

$\frac{\text{Zn(NO}_3)_2}{2}$ въ осадкѣ, вычислено по разности между всѣмъ $\frac{\text{Zn}}{2}$ на днѣ и $\frac{\text{Zn}}{2}$ на днѣ, соединеннымъ съ OH .

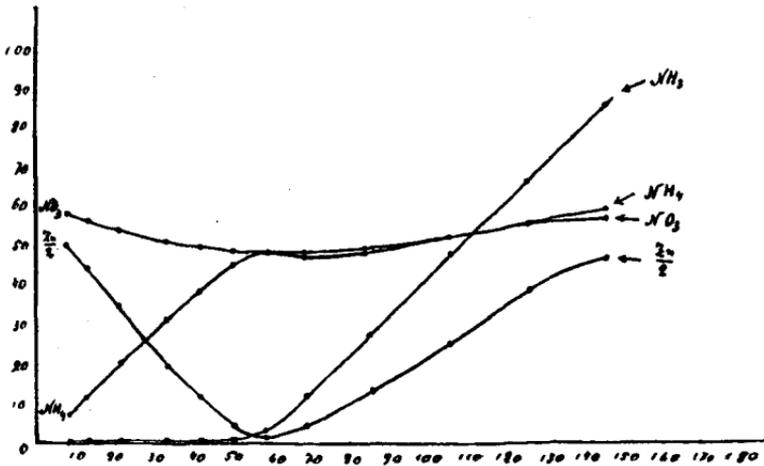
$\frac{\text{Zn(NO}_3)_2}{2}$ въ растворѣ, вычислено по разности между NO_3 въ растворѣ и NH_4 въ растворѣ.

$\frac{\text{Zn(OH)}_2}{2}$ въ растворѣ, вычислено по разности между всѣмъ $\frac{\text{Zn}}{2}$ въ растворѣ и $\frac{\text{Zn}}{2}$ въ растворѣ, соединеннымъ съ NO_3 .

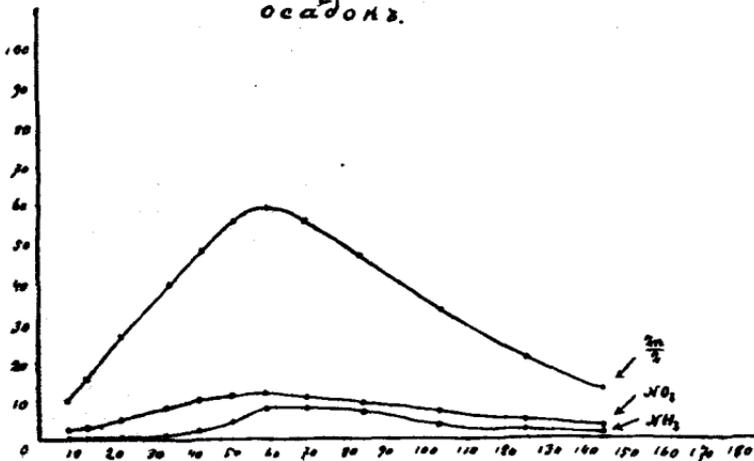
№	Составь исходной смѣси		Составь равновѣсной жидкости						Составь равновѣснаго осадка					
	$\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	NH_3	$\frac{Zn}{2}$	NO_3	NH_3	NH_4	$\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	$\frac{Zn(OH)_2}{2}$	$\frac{Zn}{2}$	NO_3	NH_3	$\frac{Zn(NO_3)_2}{2}$	$\frac{Zn(OH)_2}{2}$	$\frac{Zn}{2} : NO_3$
1	0,06028	0,008366	0,050425	0,05770	0,000257	0,00885	0,04885	0,001575	0,009855	0,00258	—	0,002580	0,007275	3,85
2	0,06028	0,012549	0,044975	0,05665	0,000125	0,01265	0,04400	0,000975	0,015305	0,00363	—	0,003630	0,011675	4,21
3	0,06028	0,020915	0,033260	0,05447	0,000215	0,02063	0,03384	—	0,027020	0,00581	0,000070	0,005810	0,021210	4,65
4	0,06028	0,033464	0,019963	0,05162	0,000375	0,03190	0,01972	0,000243	0,040317	0,00866	0,001189	0,008660	0,031657	4,66
5	0,06028	0,041830	0,012100	0,05015	0,000702	0,03930	0,01085	0,001250	0,048180	0,01013	0,001828	0,010130	0,038050	4,76
6	0,06028	0,050196	0,004228	0,04920	0,000860	0,04564	0,00356	0,000668	0,056052	0,01108	0,003696	0,011080	0,044972	5,05
7	0,06028	0,058562	0,000799	0,04787	0,002635	0,04786	0,00001	0,000789	0,059481	0,01241	0,008067	0,012410	0,047071	4,79
8	0,06028	0,066928	0,003747	0,04855	0,012475	0,04700	0,00155	0,002197	0,056533	0,01173	0,007453	0,011730	0,044803	4,81
9	0,06028	0,08366	0,013083	0,05035	0,027302	0,04795	0,00240	0,010683	0,047197	0,00993	0,008407	0,009930	0,037267	4,75
10	0,06028	0,10457	0,026150	0,05290	0,04875	0,05300	—	0,026150	0,034130	0,00738	0,002820	0,007380	0,026750	4,62
11	0,06028	0,12549	0,038875	0,05505	0,06575	0,05550	—	0,038875	0,021405	0,00523	0,004240	0,005230	0,016175	4,09
12	0,06028	0,14641	0,046675	0,05662	0,08500	0,05950	—	0,046675	0,013605	0,00366	0,001910	0,003660	0,009945	3,71

Для большей наглядности всей картины равновѣсія данныя представлены въ видѣ кривыхъ. По оси абсциссъ отложены количества введеннаго амміака въ граммоеквивалентахъ, а по оси ординатъ найденныя реагирующія части молекулъ также выраженные въ граммоеквивалентахъ. Верхняя діаграмма изображаетъ равновѣсіе въ жидкой фазѣ, нижняя — въ твердой.

растворъ.



осадокъ.



Разсмотримъ только нѣкоторыя изъ этихъ кривыхъ. Кривая, изображающая измѣненіе количества азотной кислоты въ растворѣ, въ зависимости отъ количества прибавленнаго амміака показываетъ, что часть ея выпадаетъ вмѣстѣ съ осадкомъ, причѣмъ наибольшее количество выпавшей азотной кислоты приходится на максимумъ осадка. Чтобы отвѣтить на вопросъ—въ формѣ какого соединенія находится эта азотная кислота въ осадкѣ, въ формѣ ли основной соли или какого либо другого образованія, было произведено сравненіе количествъ всего цинка въ осадкѣ, съ количествомъ, входящей въ составъ его азотной кислоты. Отношенія эти, приведенныя въ послѣднемъ столбцѣ предыдущей таблицы, показываютъ, что основной соли здѣсь нѣтъ, ибо постоянство этихъ отношеній далеко несовершенно. А разъ нѣтъ постоянства отношеній, то, слѣдовательно, нѣтъ и опредѣленнаго химическаго соединенія и мы, на основаніи этихъ данныхъ, съ полнымъ правомъ можемъ признать тѣло, лежащее на днѣ, какъ въ области возрастающаго, такъ и въ области убывающаго осадковъ, продуктомъ присоединенія второго класса.

Съ другой стороны, для рѣшенія вопроса о составѣ тѣла, лежащаго на днѣ, былъ примѣненъ законъ дѣйствія массъ.

Вычисленныя константы равновѣсія для соединеній предполагаемаго состава: $Zn(OH)_2$. $Zn(OH)NO_3$. $Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_2)_2$ и $Zn(NO_2)_2$ приведены въ слѣдующей таблицѣ.

№	$K = [Zn] \frac{[NH_3]^2}{[NH_4]^2}$	$K = [Zn] \frac{[NH_3]}{[NH_4]} [NO_3]$	$K = \frac{[NH_3]^2}{[NH_4]^2 \cdot [NO_3]^2}$	$K = [Zn] \cdot [NO_3]^2$
	$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)NO_3$	$Zn(OH)_2 \cdot Zn(NO_2)_2$	$Zn(NO_2)_2$
1	0,00004252	0,00008448	0,2533	0,0001679
2	0,000004391	0,00002576	0,03043	0,0001443
3	0,000003612	0,00001888	0,03662	0,00009868
4	0,000002758	0,00001211	0,05185	0,00005319
5	0,000003861	0,00001084	0,1266	0,00003043
6	0,000001501	0,00000392	0,1467	0,00001024
7	0,000002422	0,00000210	1,323	0,00001831
8	0,0002638	0,00004827	29,86	0,00008832
9	0,004241	0,000375	126,1	0,00003316
10	0,02212	0,001272	302,3	0,00007318
11	0,05468	0,002531	464,0	0,0001176
12	0,07566	0,003775	636,6	0,0001496

Концентрація іоновъ (ОН) опредѣлялась изъ уравненія $[\text{NH}_4][\text{OH}] = K[\text{NH}_3]$, откуда $[\text{OH}] = K \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4]}$. Разсматривая эти данныя, мы и здѣсь замѣчаемъ такое же послѣдовательное измѣненіе константъ равновѣсія для обѣихъ областей. И только для соединенія $\text{Zn}(\text{OH})_2$ въ области возрастающаго осадка имѣется намекъ на постоянство.

Относительно кривой, изображающей количество, поглощеннаго осадкомъ амміака, ничего опредѣленнаго сказать нельзя, такъ какъ количества эти слишкомъ незначительны. И хотя въ области убывающаго осадка, количество поглощеннаго осадкомъ амміака больше, чѣмъ въ области возрастающаго, однако изъ этого еще нельзя выводить заключенія о различномъ отношеніи осадковъ къ поглощенному амміаку, такъ какъ въ области возрастающаго осадка, въ растворѣ почти не имѣется свободнаго амміака.

Разсматривая далѣе количества амміака въ формѣ аммонія, мы замѣчаемъ, что съ момента максимума осадка, кривая аммонія совпадаетъ съ кривой азотной кислоты въ растворѣ, другими словами, количества тѣхъ и другихъ реагирующихъ частей—эквивалентны. Значитъ, вся азотная кислота связана со всѣмъ аммоніемъ. Если теперъ припомнить, что для солей цинка также, какъ и для солей марганца, никели, кобальта, закиси желѣза и др. явленія растворенія сначала образовавшагося осадка въ избыткѣ реактива, объясняется образованіемъ комплексныхъ соединеній, причемъ въ частности для азотнокислаго цинка приписывается формула $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, то приходится, во-первыхъ, усомниться въ справедливости такого толкованія, а, во-вторыхъ, на основаніи этихъ данныхъ, признать означенную формулу невѣрной. Дѣйствительно, предполагая въ растворѣ комплексное соединеніе означеннаго состава, надо ожидать, что количество найденной азотной кислоты должно быть больше количества аммонія. Между тѣмъ, данныя показываютъ, что количества эти эквивалентны и, слѣдовательно, вся азотная кислота связана съ аммоніемъ.

Въ пробѣ одиннадцатой, взятой спустя три мѣсяца послѣ того, какъ была произведена реакція, были проанализированы азотная кислота и цинкъ. Результаты тѣ же, какъ и при первыхъ анализахъ.

При разбавленіи водой раствора, взятаго изъ любой пробы области убывающаго осадка, растворъ мутится, при взбалтываніи выдѣляется хлопьевидный осадокъ и жидкость надъ нимъ снова становится прозрачной. Такъ именно были разбавлены 10 к. см. двѣнадцатой пробы; воды къ нимъ прибавлено 100 к. см. Въ жидкости надъ осадкомъ опять были опредѣлены азотная кислота и цинкъ. Въ результатѣ все количество азотной кислоты, какое было до разбавленія, осталось въ растворѣ, цинка же почти совсѣмъ не оказалось. Слѣдовательно, въ этой третьей области, области возвращающагося осадка, послѣдній азотной кислоты совсѣмъ не содержитъ и состоитъ нацѣло изъ $Zn(OH)_2$. Этотъ хлопьевидный осадокъ черезъ два дня большею своею частью перешелъ въ мелкозернистыя, подъ микроскопомъ сильно преломляющія свѣтъ, крупинки.

Все вышеизложенное позволяетъ сдѣлать слѣдующіе выводы:

- 1) Тѣло лежащее на днѣ въ области возрастающаго осадка, по всей вѣроятности, а въ области убывающаго навѣрное — не есть основная соль опредѣленнаго состава.
- 2) Тѣло это не есть также и простая смѣсь, состоящая изъ гидрата окиси цинка и азотнокислаго цинка (нарушеніе растворимости $Zn(NO_3)_2$).
- 3) Тѣло это, въ силу непостоянства состава въ зависимости отъ количества прибавленнаго амміака, есть продуктъ присоединенія второго класса.
- 4) Вышеприведенное уравненіе, которымъ обычно изображаютъ дѣйствіе NH_3 на $Zn(NO_3)_2$, применимо только для области возрастающаго осадка.
- 5) Обычное объясненіе факта растворенія цинковой со-

ли въ избыткѣ амміака при помощи образования комплексовъ, нуждается еще въ пересмотрѣ.

Въ заключеніи считаю своимъ долгомъ выразить мою искреннюю благодарность профессору Венедикту Викторовичу Курилову, какъ за предоставленную мнѣ тему, такъ и за возможность произвести настоящую работу въ лабораторіи Варшавскаго Университета.



Д. Е. Діонисьевъ.

Изученіе равновѣсія

въ системахъ изъ $MgCl_2$, NH_3 и H_2O .

*Изъ Химической Лабораторіи Императорскаго Варшавскаго
Университета.*

ВАРШАВА.

Типографія Варшавскаго Учебнаго Округа.
Краковское Преміѣстье, № 3.

1913.

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго
Варшавскаго Университета.

Ректоръ *И. Н. Треницынъ*

Изученіе равновѣсія въ системахъ изъ $MgCl_2$, NH_3 и H_2O .

Студента Д. Е. Діонисьева.

Изслѣдованіе равновѣсія въ системахъ изъ солей магнія, NH_3 и H_2O было произведено Ловеномъ ¹⁾. Онъ пришелъ къ заключенію, что въ такихъ системахъ не образуется двойныхъ или комплексныхъ солей магнія, и что концентрации реагирующихъ родовъ молекулъ подчиняются въ своихъ соотношеніяхъ закону дѣйствія массъ. При дѣйствіи амміака на магнезiальную соль образовавшійся гидратъ окиси магнія не весь переходитъ въ осадокъ; часть его остается въ растворѣ, причемъ диссоціированный на іоны гидратъ находится въ равновѣсіи съ недиссоціированнымъ. При увеличеніи въ такой смѣси концентрации амміака увеличивается количество гидроксильныхъ іоновъ, а чтобы нарушенное равновѣсіе воз-

¹⁾ Lovén. Zeitschr. anorg Chem. 11 (1896), 404.

становилось, гидратъ окиси магнія долженъ переходить въ осадокъ. При прибавленіи аммонійной соли диссоціація амміака настолько уменьшается, что количества свободныхъ гидроксильныхъ іоновъ не будетъ достаточно, чтобы связаться съ магnezіальными іонами, и осадокъ переходитъ въ растворъ въ видѣ простыхъ іоновъ.

Проф. В. В. Куриловъ обратилъ мое вниманіе на то обстоятельство, что данныя Ловена относятся къ области возрастающихъ осадковъ, и предложилъ мнѣ расширить наблюденіе равновѣсій также и на область убывающихъ осадковъ ¹⁾. Опыты производились по методу, выработанному въ лабораторіи проф. Курилова.

Въ 12 мѣрныхъ колбъ вмѣстимостью въ 250 куб. см. вводилось по 50 куб. см $\frac{1}{4}$ норм. раствора $MgCl_2$, и переменное количество $\frac{1}{4}$ норм. раствора NH_3 . Объемъ, недостающій до 250 куб. см., дополнялся водой. По отстаиваніи осадка, содержимое колбочекъ время отъ времени взбалтывалось. Черезъ два дня часть раствора надъ осадкомъ была взята одновременно изъ всѣхъ колбъ и подвергнута анализу. Амміакъ былъ опредѣленъ титрованіемъ, аммоній — по разности между введеннымъ амміакомъ и найденнымъ въ растворѣ, хлоръ — по методу Фольгарда, а магній — вѣсовымъ путемъ въ видѣ MgO (реакція HgO на концентрированный растворъ и послѣдующее прокалываніе). Результаты анализа выражены въ гр. экв. на 250 куб. см. раствора.

¹⁾ Объ областяхъ убывающаго и возрастающаго осадка см. Куриловъ. Ж. Р. Ф. Х. Об - ва 38, 820 и другія статьи того же автора.

П е р в а я с е р и я о п ы т о в ь .

№№	Составъ исходной смѣси		Составъ равновѣсной жидкости				Осадокъ	C × 10 ⁴
	NH ₃	$\frac{MgCl_2}{2}$	NH ₃	NH ₄	$\frac{Mg}{2}$	Cl	$\frac{Mg}{2}$	
1	0,0098256	0,04974	0,0055751	0,0042501	0,0458375	0,049223	0,0039025	2,974
2	0,0196512	0,04974	0,0105465	0,0091047	0,040894	0,0492337	0,008846	3,092
3	0,0294768	0,04974	0,0162512	0,01322455	0,036102	0,049294	0,013638	3,066
4	0,0393024	0,04974	0,0216912	0,01761115	0,031838	0,049294	0,017902	2,946
5	0,0589536	0,04974	0,0342225	0,024734	0,025025	0,049223	0,024715	2,938
6	0,0786048	0,04974	0,047679	0,0309258	0,0196675	0,049294	0,0300725	2,914
7	0,098256	0,04974	0,0630625	0,0351935	0,01468	0,049294	60,0350	2,922
8	0,11794785	0,04974	0,079325	0,0386228	0,0111785	0,049272	0,038615	3,027
9	0,1375584	0,04974	0,097775	0,0397814	0,008857	0,049294	0,0408821	3,031
10	0,1572096	0,04974	0,1141875	0,0430221	0,006838	0,049283	0,042962	2,94
11	0,1768608	0,04974	0,1327075	0,0441533	0,005612	0,049246	0,044128	2,992
12	0,196512	0,04974	0,15116	0,044662	0,0045695	0,049272	0,0451705	3,031

Данныя изъ работы Ловена, выраженные въ граммъ-молекулахъ на литръ.

Mg	NH ₃	NH ₄	C × 10 ⁴
0,03762	0,0189	0,00655	3,46
0,03746	0,0193	0,00615	3,65
0,02336	0,0414	0,0095	3,89
0,0219	0,0394	0,0115	3,26
0,01865	0,2209	0,0479	3,74
0,00849	0,0662	0,0101	3,64
0,008415	0,0658	0,0105	3,52

Здѣсь С обозначаетъ постоянную растворимости гидрата окиси магнезія.

Для равновѣсія амміака по отношенію къ аммонію и гидроксилу мы имѣемъ уравненіе:

$$Am \times OH = K \times NH_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Причемъ К означаетъ постоянную диссоціаціи гидрата аммонія. Она по Бредигу равна 0,000023. Для равновѣсія гидрата окиси магнезія въ растворѣ имѣемъ:

$$Mg \times (OH)^2 = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

гдѣ К означаетъ зависимую постоянную растворимости гидрата окиси магнезія. Если обозначить чрезъ С концентрацію магнезіальныхъ іоновъ, то концентрація гидраксильныхъ іоновъ будетъ 2С, но при томъ только условіи, что гидратъ окиси магнезія въ растворѣ совершенно диссоціированъ. Поэтому уравненіе

$$\text{Mg} \times (\text{OH})^2 = \text{K}$$

можно написать:

$$\text{C} \times (2\text{C})^2 = \text{K} \quad (3)$$

причемъ К въ уравненіяхъ (2) и (3) имѣетъ одно и то же значеніе. Изъ этихъ уравненій выводится соотношеніе:

$$\text{Mg} \times (\text{OH})^2 = \text{C} \times (2\text{C})^2 = 4\text{C}^3 \quad (4)$$

Исключимъ изъ (1) и (4) уравненій концентрацію (OH) и рѣшимъ уравненіе относительно С

$$\text{C} = \sqrt[3]{\text{Mg} \times \left(\frac{\text{K} \times \text{NH}_3}{\text{Am} \times 2} \right)^2}$$

Подставляя въ это уравненіе опытнымъ путемъ найденныя числовыя значенія химическихъ символовъ, мы найдемъ постоянную растворимости гидрата окиси магнія въ чистой водѣ. Всѣ входящія въ это уравненіе величины мною отнесены къ литру раствора. Опыты я производилъ при иныхъ концентраціяхъ, чѣмъ у Ловена.

Результатъ этой первой серіи опытовъ показываетъ, что полученныя мною данныя по характеру отвѣчаютъ даннымъ Ловена, и что дѣйствительно въ области возрастающихъ осадковъ законъ дѣйствія массъ находитъ приблизительное для себя оправданіе.

Исслѣдованіе въ области убывающихъ осадковъ производилось аналогичнымъ путемъ. Въ мѣрныя колбы емкостью въ 250 куб. см. вводилось по 50 куб. см. $\frac{1}{10}$ норм. раствора Mg Cl_2 , по 180 куб. см. $\frac{1}{10}$ норм. раствора амміака и кромѣ того переменное количество $\text{NH}_4 \text{Cl}$ въ сухомъ видѣ; объемъ реагирующей смѣси, какъ и въ прежнихъ опытахъ, доводился до 250 куб. см. прибавленіемъ 20 куб. см. воды.

В т о р а я с е р і я о п ы т о в ь

№№	Составъ исходной смѣси			Составъ равновѣсной жидкости				Осадокъ	C × 10 ⁴
	NH ₄ Cl	$\frac{MgCl_2}{2}$	NH ₃	NH ₃	NH ₄	$\frac{Mg}{2}$	Cl	$\frac{Mg}{2}$	
1	0,014968	0,050095	0,17533	0,134175	0,056124	0,009725	0,0659195	0,041225	3,087
2	0,018682	0,050095	0,17533	0,13545	0,058562	0,01053	0,068089	0,040509	3,100
3	0,022426	0,050095	0,17533	0,13675	0,061006	0,0116948	0,0727325	0,039269	3,144
4	0,0261776	0,050095	0,17533	0,1378125	0,063695	0,012822	0,076742	0,038128	3,166
5	0,029897	0,050095	0,17533	0,139025	0,066202	0,014011	0,080039	0,037509	3,197
6	0,033644	0,050095	0,17533	0,139875	0,069099	0,015548	0,0839525	0,0354025	3,230
7	0,0373713	0,050095	0,17533	0,1413375	0,071363	0,01629	0,087002	0,034565	3,233
8	0,041143	0,050095	0,17533	0,142125	0,074319	0,017277	0,0923217	0,033668	3,221
9	0,044871	0,050095	0,17533	0,1426625	0,0775393	0,018211	0,095422	0,032729	3,195
10	0,048576	0,050095	0,17533	0,1445522	0,0793537	0,019512	0,09919645	0,031442	3,248
11	0,05232	0,050095	0,17533	0,14543125	0,0812195	0,020565	0,01043749	0,030354	3,265
12	0,056053	0,050095	0,17533	0,1468625	0,084521	0,02158	0,10604945	0,029363	3,254

Въ дополненіе произведена была еще одна серія опытовъ при иныхъ отношеніяхъ концентрацій.

Т р е т ь я с е р и я о п ы т о в ь .

№№	Составъ исходной смѣси			Составъ равновѣсной жидкости				Осадокъ	C × 10 ⁴
	NH ₄ Cl	$\frac{MgCl_2}{2}$	NH ₃	NH ₃	NH ₃	$\frac{Mg}{2}$	Cl	$\frac{Mg}{2}$	
1	0,0618266	0,050095	0,17533	0,1622	0,0749566	0,038319	0,1117169	0,011776	4,562
2	0,067292	0,050095	0,17533	0,1550875	0,08753519	0,033115	0,1164838	0,01698	4,106
3	0,0711036	0,050095	0,17533	0,16341	0,08302361	0,0401755	0,1217994	0,0099195	4,697
4	0,074735	0,050095	0,17533	0,15758	0,0924852	0,0345025	0,125515	0,0155925	3,765
5	0,0784826	0,050095	0,17533	0,158435	0,093377	0,034874	0,12924	0,015221	3,706
6	0,0822412	0,050095	0,17533	0,1656	0,091971234	0,0422073	0,131499	0,0078877	4,167
7	0,08594	0,050095	0,17533	0,159875	0,1010395	0,037104	0,135741	0,0012991	3,654
8	0,089814	0,050095	0,17533	0,1718525	0,0932925	0,049468	0,1401217	0,000627	4,34
9	0,09341	0,050095	0,17533	0,17039125	0,09834875	0,047076	0,14287922	0,003019	4,212
10	0,097196	0,050095	0,17533	0,173125	0,099401	0,0499255	0,1463442	0,0001695	4,38
11	0,10104	0,050095	0,17533	0,1694775	0,1068925	0,048593	0,1520126	0,001502	3,781
12	0,10488	0,050095	0,17533	0,1718525	0,1081575	0,049641	0,15414612	0,000454	4,047

Для наглядности результаты изслѣдованія представлены въ видѣ діаграммъ равновѣсія. На оси абсциссъ отложены количества въ гр. экв. введеннаго амміака для первой серіи опытовъ и NH_4Cl для второй и третьей серіи опытовъ, а на оси ординатъ найденныя количества реагирующихъ веществъ.

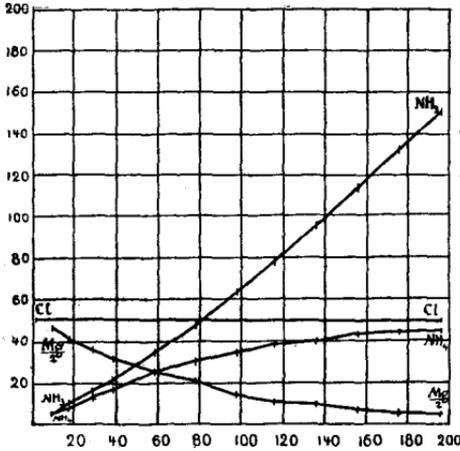
Разсматривая приложенную діаграмму, мы видимъ, что въ области возрастающихъ осадковъ для данныхъ моихъ изслѣдованій и данныхъ Ловена характеръ измѣненія концентрацій амміака и магнія въ жидкой фазѣ одинаковъ; измѣненіе происходитъ такимъ образомъ, что съ непрерывнымъ возрастаніемъ концентраціи вводимаго первоначально амміака непрерывно увеличивается концентрація амміака въ составѣ жидкой фазы, а количество магнія непрерывно убываетъ. Діаграмма второй серіи опытовъ для области убывающаго осадка обнаруживаетъ тотъ же самый ходъ непрерывнаго измѣненія съ увеличеніемъ концентрацій вводимаго въ реакцію NH_4Cl съ тою только разницей, что въ этомъ случаѣ концентрація магнія непрерывно убываетъ. Однако же послѣдній характеръ непрерывнаго измѣненія не распространяется на всю область концентрацій; начиная съ содержанія хлористаго аммонія 0,0618266 гр. экв., т. е. съ начала третьей серіи опытовъ, характеръ измѣненія рѣзко мѣняется: съ постепеннымъ возрастаніемъ NH_4Cl , количество магнія и амміака въ растворѣ измѣняется прерывисто, давая то возрастаніе, то убываніе концентрацій магнія и амміака въ жидкой фазѣ, какъ то показываетъ діаграмма третьей серіи опытовъ. Эти измѣненія, какъ я убѣдился отдѣльно поставленными опытами, лежатъ внѣ предѣловъ ошибки моихъ наблюденій. Такое отступленіе отъ нормальнаго хода явленій можно объяснить двумя способами. Можно предположить, что самъ гидратъ окиси магнія, лежащій на днѣ, подвергается какимъ - либо измѣненіямъ въ свойствахъ, или же въ этой области происходитъ выдѣленіе продуктовъ присоединенія перемѣннаго состава. Для рѣшенія поставленнаго вопроса мною произведены были нижеслѣдующіе опыты.

I СЕРИЯ.

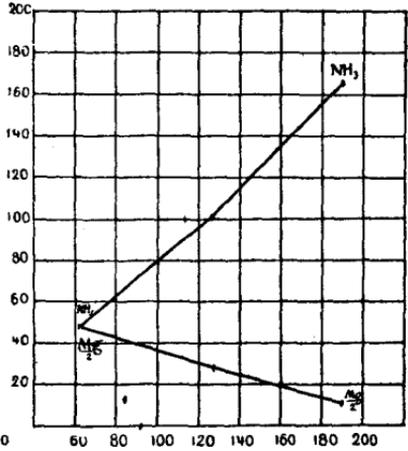
ОБЛАСТЬ ВОЗРАСТАЮЩИХ
ОСАДКОВЪ

ДИАГРАММА ПО
ДАНЫМЪ ЛОВЕНА

РАСТВОРЪ



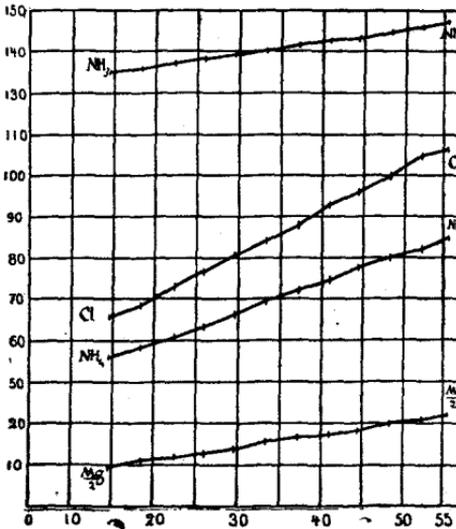
РАСТВОРЪ



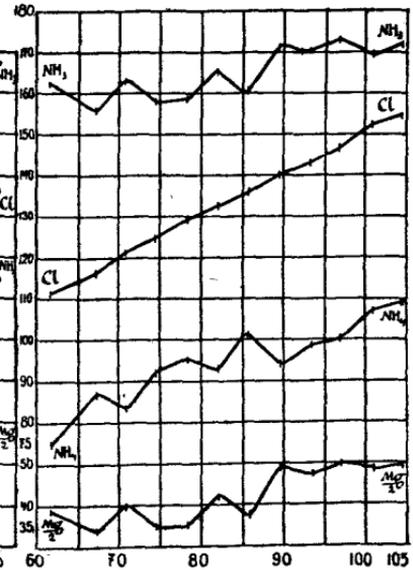
ОБЛАСТЬ УБЫВАЮЩИХ ОСАДКОВЪ

II СЕРИЯ. III СЕРИЯ.

РАСТВОРЪ



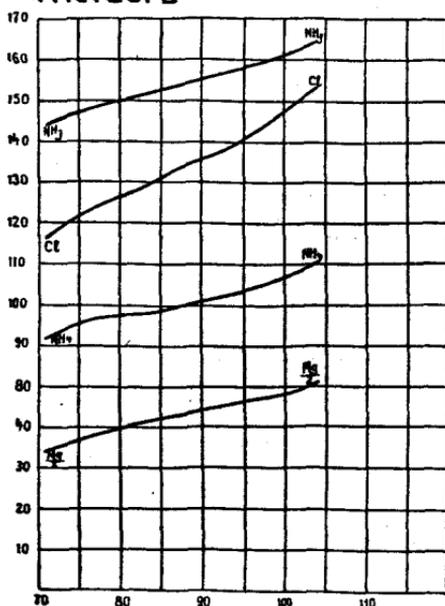
РАСТВОРЪ



Согласно теории о продуктах присоединения мы въ условіяхъ нашихъ опытовъ могли ожидать выдѣленія представителей 5-й группы систематики проф. Курилова, т. е. такихъ представителей свойства, и составъ которыхъ измѣнчивы во времени. Опытъ и поставленъ былъ въ томъ расчетѣ, чтобы обнаружить подобную измѣнчивость. При тѣхъ же отношеніяхъ концентрацій, что и въ третьей серіи опытовъ, была поставлена еще одна серіи опытовъ, причемъ растворъ надъ осадкомъ былъ взятъ чрезъ 7 мѣсяцевъ и проанализированъ. Аммоній на этотъ разъ былъ опредѣленъ изъ разности между хлоромъ и магниемъ въ растворѣ. Въ осадкѣ былъ опредѣленъ магній, хотя условія для его опредѣленія были неблагопріятны: при продолжительномъ дѣйствіи воды и гидрата окиси магнія на стекло нѣкоторое количество кремнезема обнаружено было въ осадкѣ, увеличивъ собою количество магнія при опредѣленіи.

IV СЕРІЯ ОПЫТОВЪ

РАСТВОРЪ



Ч е т в е р т а я с е р и я о п ы т о в Ъ .

№№	Составъ исходной смѣси			Составъ равновѣсной жидкости				Осадокъ	C × 10 ⁴
	NH ₄ Cl	$\frac{Mg}{2}$	NH ₃	NH ₃	NH ₄	$\frac{Mg}{2}$	Cl	$\frac{Mg}{2}$	
3	0,07115	0,050095	0,17533	0,1475	0,09289	0,0246	0,1164		3,192
4	0,07486	0,050095	0,17533	0,1481	0,09605	0,02595	0,1220	0,02533	3,195
5	0,07852	0,050095	0,17533	0,1491	0,97120	0,02813	0,1252	0,02257	3,388
6	0,08226	0,050095	0,17533	0,1520	0,09808	0,03059	0,1286	0,02161	3,435
7	0,08602	0,050095	0,17533	0,1535	0,099261	0,03239	0,1316	0,01876	3,435
8	0,08973	0,050005	0,17533	0,1552	0,1023	0,03369	0,1360	0,01814	3,468
9	0,09346	0,050095	0,17533	0,1569	0,1031	0,03482	0,1380	0,01601	3,495
10	0,09724	0,050095	0,17533	0,1592	0,1056	0,03678	0,1423	0,01496	3,539
11	0,10104	0,050095	0,17533	0,1616	0,1080	0,03896	0,1470	0,01331	3,583
12	0,1047	0,050095	0,17533	0,1644	0,1128	0,04119	0,1530	0,01056	3,557

Такимъ образомъ мы снова получили почти ту же самую величину константы равновѣсія, какъ и при прежнихъ опытахъ. Если бы система стремилась къ равновѣсію съ какимъ-либо новымъ аллотропическимъ видоизмѣненіемъ $Mg(OH)_2$, то мы получили бы для равновѣсія системы новую константу, чего не наблюдается въ дѣйствительности. Поэтому непрерывный характеръ равновѣсія въ послѣдней области долженъ быть объясненъ образованіемъ продуктовъ присоединенія 5 группы. Ультрамикроскопическое наблюденіе жидкой фазы обнаружило, что именно въ этой области свѣтовой конусъ былъ выраженъ болѣе ясно, чѣмъ въ другихъ областяхъ.

*Изъ Химической Лабораторіи Императорскаго Варшавскаго
Университета.*

В. В. Куриловъ.

ХИМІЯ КОЛЛОИДОВЪ

согласно учению

О ПРОДУКТАХЪ ПРИСОЕДИНЕНІЯ.



ВАРШАВА.

Типографія Варшавскаго Учебнаго Округа.
Краковское Предмѣстье, № 3.

1913.

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго
Варшавскаго Университета.

Ректоръ *И. Н. Треницынъ.*

Химія коллоидовъ согласно ученію о продуктахъ присоединенія.

проф. В. В. Курилова:

Докладъ въ отдѣленіи физики и химіи О-ва Естествоиспытателей
при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ 24 ноября
1912 года.

§ 1. Химія коллоидовъ по Грему. § 2. Значеніе химіи коллоидовъ. § 3. Явленіе Тиндаля и ультрамикроскопія. § 4. Броуновское движеніе какъ движеніе молекулярное. § 5. Электрической катафорезъ и изоэлектрической пунктъ. § 6. Взаимная коагуляція коллоидовъ по Бильтцу. § 7. Коагуляція коллоидовъ электролитами—правило Гарди и Фрейндлиха. § 8. Коагуляція по В. А. Волжину. § 9. Коллоиды-защитники. § 10. Химія коллоидовъ: коллоиды и продукты присоединенія. § 11. Структура гелей по Бахману. § 12. Опыты по равновѣсію въ системахъ изъ гидрогеля желѣза, соляной кислоты и воды. § 13. Характеристика гидрогелей гидрата окиси желѣза. § 14. Примѣненіе спектрофотометрическаго метода. § 15. Интерпретація опытовъ и моментъ начала коагуляціи. § 16. Объясненіе способовъ полученія кол-

лоидовъ съ точки зрѣнія ученія о продуктахъ присоединенія. § 17. Свойства коллоидовъ съ той же точки зрѣнія. § 18. Объясненіе защитительнаго дѣйствія и взаимнаго осажденія коллоидовъ. § 19. Аналогичныя представленія Жордиса, Дюкло и Фанъ-Беммелена. § 20. Общія заключенія и выводы.

§ 1. Изложеніе химіи коллоидовъ начинается обычно съ указанія на работы Грема, опубликованныя въ 1861 году въ „Philosophical Transactions of the Royal Society“ подъ заглавіемъ „Liquid diffusion applied to analysis“. Эта работа уже въ слѣдующемъ году появилась на французскомъ, итальянскомъ и нѣмецкомъ языкахъ¹⁾.

Несомнѣнно, что до появленія указанной работы Грема уже извѣстны были многочисленные факты изъ области коллоидальной химіи, даны были способы полученія веществъ въ коллоидальномъ состояніи, описаны нѣкоторыя свойства коллоидальныхъ растворовъ²⁾, но тѣмъ не менѣе Грема по справедливости считается основателемъ химіи коллоидовъ.

Въ указанной выше работѣ обращено было вниманіе прежде всего на различную скорость диффузіи въ воду въ зависимости отъ природы диффундирующаго вещества и установленъ былъ параллелизмъ между скоростью диффузіи и способностью вещества выдѣляться изъ раствора подѣ формой хорошо образованныхъ кристалловъ; вещества, диффундирующія крайне медленно, не обнаруживали при выдѣленіи изъ воды кристаллической формы. Эти послѣднія вещества по свойствамъ своимъ уподоблялись клею — „colla“, откуда и произошло самое названіе коллоидовъ. „Такъ какъ клей

¹⁾ Th. Graham. Liebigs Ann. d. Chem. 121, 1—77.

²⁾ V. Pöschl въ своей „Einführung in die Kolloidchemie“ 3 Aufl. 1911 (1—77) считаетъ творцомъ коллоидальной химіи Франческо Сельми (Francesco Selmi), работы котораго относятся къ 1844—1847 годамъ.

представляется типомъ веществъ этой категоріи, то я предлагаю“, говоритъ Гремъ, „называть эти вещества коллоидальными и своеобразное присущее имъ агрегатное состояніе— коллоидальнымъ состояніемъ вещества“.

Такимъ образомъ Гремъ опредѣлилъ химію коллоидовъ, какъ ученіе: 1) о коллоидальныхъ веществахъ и 2) о коллоидальномъ состояніи; ему были извѣстны факты, указывающіе на то, что одно и тоже вещество могло быть получено какъ въ кристаллическомъ, такъ и въ коллоидальномъ состояніи. Литература послѣднихъ десяти лѣтъ вполне оправдываетъ положеніе Грема объ этихъ двухъ направленіяхъ въ ученіи о коллоидахъ. Наряду съ работами, посвященными ученію о коллоидальномъ состояніи, какъ таковомъ, особенно рѣзко выразившемся въ трудѣ Wo. Ostwald „Grundriss der Kolloidchemie“ (Dresden 1909) продолжаетъ развиваться и ученіе о коллоидальныхъ веществахъ (фанъ-Беммеленъ, Дюкло, Жордисъ и др.).

Разсматривая и систематизируя добытый опытный матеріалъ, Гремъ характеризуетъ коллоидальное состояніе, какъ состояніе „динамическое“, противопоставляя его состоянію кристаллоидному или состоянію статическому; онъ находитъ далѣе, что коллоидальное состояніе можетъ быть обнаружено не только въ водѣ, но и въ другихъ жидкостяхъ; въ связи съ этимъ вводятся термины — гидрозоль, алкозоль и т. п. для обозначенія макроскопически однородной массы коллоида, полученнаго въ водѣ или алкогольѣ. Нарушеніе макроскопической однородности отмѣчается терминомъ коагуляція (пектизація); продуктъ коагуляціи получаетъ названіе — геля (гидрогеля, алкогеля); переходъ геля въ золь отмѣчается терминомъ — пептизація и т. д. Такимъ образомъ, работами Грема намѣчаются основные пути химіи коллоидовъ и устанавливается первоначальная ихъ номенклатура. Разработанный имъ методъ діализа даетъ общій путь для приготовленія вещества въ коллоидальномъ состояніи.

Оцѣнивая новые факты съ общепилософской точки зрѣнія, Гремъ вращается въ области тѣхъ воззрѣній, которыя

присущи натуралистамъ его времени. Грань, отдѣлявшая процессы организованной природы отъ процессовъ, происходящихъ въ царствѣ минераловъ, еще не была тогда окончательно уничтожена. Ученіе объ особой созидающей „жизненной силѣ“ держалось въ умахъ довольно крѣпко, и мы видимъ, что Гремъ полагаетъ разницу между кристаллоиднымъ и коллоиднымъ состояніемъ вещества въ томъ смыслѣ, что „различіе между этими обоими родами вещества такое же, какое существуетъ между минераломъ и организованной массой“. Этотъ взглядъ на коллоидальное состояніе нашелъ въ современной литературѣ отзвукъ и развитіе въ работахъ Дюкло ¹⁾.

Согласно подобнымъ взглядамъ жизнь коллоида аналогична жизни бактеріи. Бактерія растетъ и размножается въ средѣ питательной; помѣщенная въ среду ядовитую, бактерія умираетъ. Коллоидальная частичка также приспособляется къ обстоятельствамъ: уступая въ нѣкоторыхъ пунктахъ, она противится разрушительнымъ дѣйствіямъ въ другихъ. „Какъ тростникъ изъ басни, она гнется, но не ломается и возвращается къ своему пункту отправления, если жидкость, окружающая ее, возвращается къ своему первоначальному состоянію“.

Согласно Дюкло: „Активность коллоидальныхъ веществъ идентична жизненной силѣ или жизни“. Последнее положеніе ложится основой гипотезы, состоящей въ томъ, что явленія живого организма сводятся къ жизни клѣтки. Жизнь клѣтки есть усовершенствованная жизнь элементарной альбуминоидной „мицеллы“, альбуминоидная мицелла представляетъ частный случай обыкновенной коллоидальной частички, „въ которой узнается уже слабое отраженіе всѣхъ характерныхъ свойствъ живой клѣтки“.

¹⁾ M. Duclaux, conférence faite devant la société chimique de Paris 3. décembre 1907, Bullet. Soc. chim. Paris [3] 33 — 54 (№ 2, 1900), p. 7.

§ 2. Чтобы оцѣнить значеніе химіи коллоидовъ достаточно назвать нѣкоторыя вещества или системы веществъ, принадлежащія къ коллоидамъ¹⁾. Всѣ живыя существа—животныя и растительныя организмы большею частью построены изъ коллоидовъ. Безъ коллоидовъ невозможна жизнедѣятельность: изъ коллоидовъ состоятъ клѣтки, ихъ содержимое и ихъ оболочка; кровяная сыворотка, растительные соки суть коллоидальные растворы, клей, добываемый изъ костей, представляется типичнымъ коллоидомъ.

Гемоглобинъ, красящее вещество крови, гумми и гуттаперча, вытекающія изъ деревьевъ, вулканизированный каучукъ, целлюлоза и ея нитропродукты, коллодій, нитроцеллюлоза, целлюлоидъ, шелкъ, шерсть, искусственный шелкъ — все это коллоиды. Пищевыя вещества человѣка въ главнѣйшихъ своихъ представителяхъ состоятъ изъ коллоидовъ, бѣлокъ есть коллоидъ *par excellence*.

Въ минеральной химіи коллоиды также встрѣчаются очень часто; если они здѣсь не играютъ столь важной роли, какъ въ жизни организмовъ, то изученіе ихъ, какъ болѣе простѣйшихъ представителей, даетъ богатый матерьялъ для познанія коллоидовъ вообще.

Сюда принадлежатъ, напр., коллоидальная кремневая кислота, которая содержится въ наземной водѣ, гдѣ она даетъ иногда кремнистый осадокъ; благородный опалъ есть лучший представитель подобнаго рода высушенныхъ осадковъ.

Въ сельскомъ хозяйствѣ, а равно и въ другихъ отрасляхъ промышленности коллоиды играютъ выдающуюся роль. Такъ существуютъ коллоиды почвы, которые, согласно Фаль-Беммелену, удерживаютъ растворимыя неорганическія питательныя вещества и передаютъ ихъ растеніямъ. Калийное удобреніе, удобреніе растворимыми фосфорной кислотой, селитрой и солями аммонія едва ли обладало бы какимъ нибудь значеніемъ для земледѣлія, если бы эти вещества не удерж-

¹⁾ Zsigmondy. Kolloidchemie, Lehrbuch Leipzig 1912, S. 3.

живались коллоидами почвы и не передавались бы растениямъ.

Коллоиды играютъ важную роль въ керамикѣ, въ технике приготовления безцвѣтныхъ и окрашенныхъ стеколъ, красильной технике, далѣе — въ дѣлѣ очистки питьевыхъ водъ, въ фотографическомъ процессѣ и т. д., — съ каждымъ днемъ открываются новыя области техники, гдѣ коллоиды имѣютъ первенствующее значеніе.

§ 3. Что гидрозоль коллоидовъ представляются однородной системой лишь при макроскопическомъ наблюденіи невооруженнымъ глазомъ, что въ дѣйствительности гидрозоль представляетъ двухфазную систему — жидкость заполненную мелкими зернышками, — гранулами („мицеллами“) можно было убѣдиться прежде всего по явленію опалесценціи. Свѣтовой лучъ, встрѣчая при прохожденіи черезъ гидрозоль на своемъ пути непрозрачныя частички, претерпѣваетъ многократное отраженіе, разсѣивается и поляризуется. Благодаря этому происходитъ разница въ тонѣ окраски гидрозоля въ проходящемъ и отраженномъ свѣтѣ. Тиндаль¹⁾ въ 1869 г. наблюдалъ аналогичную поляризацию свѣтового луча при прохожденіи его черезъ воздухъ, наполненный дымомъ, пылью и т. п., откуда и самое это явленіе получило названіе явленія Тиндаля. Казалось бы достаточно наблюдать опалесценцію и связанную съ ней поляризацию свѣтового луча для того, чтобы убѣдиться, что гидрозоль представляетъ двухфазную систему, — т. е. жидкость, заполненную гранулами. Однако же явленіе Тиндаля обнаружили не только гидрозоль, но и цѣлый рядъ другихъ жидкостей, относительно которыхъ не могло быть сомнѣнія, что мы имѣемъ здѣсь обычный растворъ (напр. тростниковый сахаръ въ изслѣдованіяхъ Лобри де

¹⁾ Tyndall. Cambridge Phil. Sos. Proc. 1869. 2. 134 — 140; Proc. Roy Soc. London 17. 223—283.

Брейна ¹⁾). Поэтому необходимо было еще болѣе усовершенствовать методъ наблюденія коллоидовъ, и эта задача разрѣшена была ультрамикроскопией.

Разрѣшающая сила обыкновеннаго микроскопа, согласно теоріи Гельмгольца и Аббе, опредѣляется минимальнымъ діаметромъ частички, размѣрами половины длины волны фіолетоваго луча, т. е. примѣрно линейными размѣрами двухсотъ миллионныхъ долей миллиметра или двухсотъ микромикронъ (200 μ . μ .). Изображеніе частичекъ, размѣры которыхъ будутъ меньше этого предѣла, представляется въ видѣ дифракціоннаго кружка — происходитъ, согласно выраженію Зидентофа, „отказъ на вѣрное изображенія объекта“. Для повышенія разрѣшающей способности микроскопа при отказѣ на вѣрное изображеніе, возможно увеличить контрастъ въ распредѣленіи свѣта. Уже въ 1900 г. Жигмонди могъ наблюдать гранулы въ клѣѣ, желатинѣ, пользуясь очень простымъ приспособленіемъ: отброшенные отъ зеркала лучи прямого солнечнаго свѣта пропускались при помощи собирательной чечевицы черезъ слой гидростола, находившійся въ сосудѣ съ параллельными стѣнками и этой слой наблюдался при помощи микроскопа со слабымъ увеличеніемъ. Оптика указаннаго простаго аппарата была усовершенствована Жигмонди совместно съ сотрудникомъ фирмы Цейса-Зидентофомъ ²⁾, и въ настоящее время мы располагаемъ такими аппаратами, которые позволяютъ наблюдать гранулы, размѣрами отъ 200 до 5 микромикронъ (200 μ . μ . — 5 μ . μ .), въ видѣ свѣтящихся точекъ и обнаруживать при помощи свѣтового конуса гранулы меньшихъ размѣровъ отъ 5 до 2-хъ микромикронъ (5 μ . μ . — 2 μ . μ .). Гранулы, размѣрами отъ 200 до 5 микромикронъ, получили названіе субмикронъ, гранулы меньшихъ размѣровъ отъ 5—2 микромикронъ называются амикронами ³⁾ (общій терминъ — ультрамикроны).

¹⁾ С. А. Lobry de Bruyn et L. H. Wolff. Rec. Trav. chim. Pays — Bas, 23, 155 — 168; 1904 г., а также 19, 251, 1900.

²⁾ Н. Siedentopf и K. Zsigmondy. Ann. Phys. (4), 10, 1—39; 1903.

³⁾ Подробность объ ультрамикроскопій см. R. Zsigmondy: Zur

Исследование съ ультрамикроскопомъ доказало съ несомнѣнностью, что золи коллоидовъ представляютъ жидкость съ гранулами различныхъ размѣровъ, различной степени распыленія или различной степени дисперсности. Явилась возможность разсматривать коллоиды, какъ частный случай дисперсоидовъ¹⁾, включая въ число коллоидовъ такихъ представителей, размѣры гранулъ которыхъ лежатъ въ предѣлахъ отъ 0,1 микрона до 1 микромикрона; грубыя дисперси—взвѣшенная въ жидкости муть, эмульси, вродѣ мыльной воды, характеризуются линейными размѣрами частичекъ больше одного микрона, и потому гранулы ихъ наблюдаются уже обыкновеннымъ микроскопомъ; верхній предѣлъ дисперсоидовъ дадутъ обыкновенные растворы молекулярные или іонные, причемъ линейные размѣры молекулъ лежатъ въ предѣлахъ отъ одного микромикрона (1 μ . μ .) до долей микромикрона. Молекулярные и іонные дисперсоиды, размѣры гранулъ которыхъ меньше 1 μ . μ ., представляются подѣ ультрамикроскопомъ совершенно темными или, какъ принято выражаться, наблюдаемыя дисперсныя системы будутъ „оптически пустыми“²⁾.

Что касается номенклатуры коллоидовъ, то терминъ дисперсоидъ сталъ примѣняться къ грануламъ коллоидальнаго вещества, сама же жидкость (вода, спиртъ), въ которой коллоидъ образовался, получила названіе дисперсной среды. Далѣе, если молекулярные и іонные дисперсоиды предста-

Erkenntniss der Kolloide, Jena 1905; p. 76—82. Весьма полезна брошюра И. Гайдукова: „Успѣхи современной микроскопії“, Харьковъ, 1910 г.

¹⁾ Wo Ostwald. Grindriss der Kolloidchemie. Dresden 1909, стр. 90.

²⁾ Слѣдующія данныя (Zsigmondy, Lehrbuch, S. 15) характеризуютъ размѣры гранулъ и молекулъ: красныя кровяныя шарики, диаметръ 7,5 μ ., толщина 1,6 μ ., гранулы золотого раствора 15—10 μ . μ . (субмикроны) 3 — 1 μ . μ . (амикроны), молекула гемоглобина около 2,5 μ ., молекула хлороформа 0,8 μ . μ ., молекула водорода 0,1 μ . μ .

вляють собою истинные растворы, то явилось вполне естественнымъ отмѣчать золи коллоидовъ, какъ псевдорастворы или ложные растворы.

§ 4. Непосредственная связь между истинными и ложными растворами вполне доказана Перреномъ, профессоромъ физической химіи въ Сорбоннѣ, въ его работѣ 1909 г., озаглавленной „Броуново движеніе и реальность молекулъ” ¹⁾. Согласно правилу Авогадро, въ современной его интерпретаціи, грамммолекула каждаго газа въ нормальныхъ условияхъ температуры и давленія занимаетъ одинъ и тотъ же объемъ 22,4 литра. Если бы мы какимъ либо способомъ узнали число газообразныхъ молекулъ, находящихся въ этомъ объемѣ, то тѣмъ самымъ опредѣлили бы массу молекулы. Если такое число равняется N , то абсолютный вѣсъ молекулы воды равнялся бы $18: N$; кислорода $32: N$ и т. д. Задача Перрена заключалась въ томъ, чтобы опредѣлить это постоянное число N .

Въ основу своихъ опытовъ, Перренъ положилъ наблюдение за тѣмъ движеніемъ, которое имѣетъ мѣсто съ гранулами псевдорастворовъ. Установлено, что гранулы псевдораствора не находятся въ покоѣ, но перемѣщаются въ полѣ зрѣнія, описывая зигзаги: частички какъ бы „прыгаютъ”, „танцуютъ”. Это движеніе было открыто ботаникомъ Броуномъ въ 1827 году, и по имени этого ученаго оно получило свое названіе. Перренъ, рассматривая это движеніе, какъ движеніе характера молекулярнаго, достигъ возможности опредѣлить константу N , беря опытные величины изъ наблюдений различныхъ факторовъ движенія. Мало того ему удалось провѣрить полученную величину данными, полученными изъ явленій иныхъ категорій. Нижеслѣдующая таб-

¹⁾ J. Perrin. Mouvement Brownien et réalité moléculaire (Ann. Chim. Phys. Septembre 1909. (8) 18; русский переводъ въ Ж. Р. Ф. Х. О., 43; 1911 г.

дѣла дѣтъ соноставленіе величины N, полученной при изученіи различныхъ явленій

Изученное явленіе

N. 10⁻²²

Вязкость газовъ	}	Изъ объема въ жидкомъ состояніи	45
		Изъ діэлектрической способности газовъ	200
		По закону фанъ деръ Ваальса	60

Броуново движеніе.	}	Изъ распредѣленія въ однородной суспенсіи	70,5
		Изъ среднего смѣщенія въ данное время	71,5
		Изъ среднего вращенія за данное время.	65

Диффузія растворенныхъ тѣлъ	40 до 90
Подвижность іоновъ въ водѣ	60 до 150
Яркость голубого неба.	30 до 50

Непосредственное измѣреніе атомнаго заряда.	}	Капельки, осаждающіяся на іонахъ	60 до 90
		Іоны, отлагающіеся на тонкихъ пылинкахъ	64

Выбрасываніе α -частицъ	}	Постоянная времени для радія.	70,5
		Гелій, производимый радіемъ.	71

Энергія инфракраснаго спектра 60—80

Эти данныя служатъ достаточнымъ доказательствомъ того положенія, что различіе между молекулами истиннаго

раствора и гранулами псевдорастворовъ опредѣляется лишь относительными размѣрами частичекъ.

§ 5. Установленіе того факта, что псевдорастворы представляютъ гетерогенную (разнородную) систему, состоящую изъ гранулъ распределенныхъ въ дисперсной средѣ, позволяетъ нарисовать картину превращеній, происходящихъ при переходѣ отъ золя къ гелю. Въ наиболѣе простой формѣ находимъ мы подобную картину у того же Перрена (въ 1904—5 г.) ¹⁾. Въ основѣ представленія положены слѣдующіе факты:

1) Если жидкость, черезъ которую пропускаютъ электрической токъ, раздѣлить пористой перегородкой, то жидкость станетъ перемѣщаться изъ одной половины сосуда въ другую, и, наоборотъ,—если заставить механическими средствами проходить жидкость черезъ пористую перегородку, то по обѣимъ сторонамъ перегородки возбуждается опредѣленная разность потенциаловъ. Подобное явленіе носитъ названіе „электрическаго осмоса“.

2) Наиболѣе сильную электризацію при соприкосновеніи съ твердой стѣнкой даютъ вещества съ высокой діэлектрической постоянной,—т. е. жидкости, сильно іонизирующія: вода, спирты, ацетонъ и др.

Указанные два факта позволяютъ сдѣлать выводъ, что на поверхности гранулъ псевдораствора имѣются электрическіе заряды, подобно тому какъ подобные заряды происходятъ при электрическомъ осмосѣ на пористыхъ перегородкахъ, на порошковатыхъ массахъ при протеканіи черезъ нихъ жидкостей и т. под. Такой выводъ служитъ для объясненія какъ того обстоятельства, что псевдорастворы происходятъ въ сильно іонизирующихъ жидкостяхъ, такъ равно и явленія „электрическаго катафореза“.

Явленіе электрическаго катафореза коллоидальныхъ растворовъ заключается въ томъ, что при дѣйствіи на псевдора-

¹⁾ Jean Perrin. Journ. de chimie physique, 3, 50.

створъ тока постояннаго направленія наблюдается при достаточной разности потенциаловъ передвиженіе гранулъ коллоида. Обнаруживается далѣе, что для данной дисперсной среды, напр., воды, гидраты окисей желѣза, алюминія, кадмія и др. передвигаются къ катоду, въ то время, какъ металлы, сѣра, сѣрнистые мышьякъ и сурьма, кремневая кислота перемѣщаются къ аноду. На основаніи подобнаго перемѣщенія коллоиды подраздѣляются на два класса: коллоиды положительные (напр. гидраты окисей, перемѣщающіеся къ катоду) и коллоиды отрицательные, (напр., золи металловъ, перемѣщающіеся къ аноду). Абсолютная величина подобнаго перемѣщенія при разности потенциаловъ одинъ вольтъ равна (2—4). 10^{-4} сант. въ одну секунду, почти въ 100 разъ меньше, чѣмъ перемѣщеніе при Броуновскомъ движеніи. Знакъ коллоида не связанъ непосредственно съ его природой: онъ зависитъ отъ природы дисперсной среды. Если, напр., золь платины является отрицательнымъ, то прибавленіе къ водѣ спирта вызоветъ обращеніе знака. Точно также прибавленіе постороннихъ веществъ можетъ вызвать появленіе заряда. Бѣлковыя вещества не показываютъ электрическаго катафореза, иными словами, гранулы ихъ не обладаютъ электрическимъ зарядомъ; прибавленіе кислоты сообщаетъ имъ положительный, а прибавленіе щелочи—отрицательный зарядъ, что стоитъ въ полномъ соответствіи съ данными, полученными при изученіи электрическаго осмоса ¹⁾.

Явленіе электрическаго катафореза объясняется, т. обр., наличностью на гранулахъ электрическихъ зарядовъ; происхожденіе этихъ зарядовъ на поверхности раздѣла гранулы дисперсоида и дисперсной среды того же порядка, какъ происхожденіе электричества при соприкосновеніи неоднородныхъ поверхностей.

¹⁾ Растворы кислотъ, проходящіе черезъ порошковатую массу, сообщаютъ порошку положительный, а растворы щелочей—отрицательный зарядъ.

Процессъ нарушенія стойкости псевдораствора или процессъ свертыванія (коагуляціи), сводится къ уменьшенію поверхности коллоида. Электрической слой, облегающій гранулю, благодаря взаимному отталкиванію между одноименными его элементами, является той причиной, которая стремится увеличить поверхность грануль; сила поверхностнаго натяженія дѣйствуетъ въ противоположномъ смыслѣ, вызывая образованіе наименьшей поверхности, т. е. содѣйствуя коагуляціи и, такимъ образомъ, если бы зарядъ грануль исчезъ, то благодаря поверхностному натяженію происходило бы свертываніе коллоида.

Явленія изъ области взаимоотношеній псевдорастворовъ какъ разъ и соотвѣтствуетъ изложенному выше представленію. Одинаково заряженные коллоиды, какъ отрицательные растворы золота и сѣрнистаго мышьяка, при смѣшиваніи не даютъ коагуляціи, въ же время какъ коагуляція происходитъ при смѣшиваніи разнозначныхъ коллоидовъ (напр. отрицательнаго гидрозоль сѣрнистаго мышьяка и положительнаго гидрозоль—оксида желѣза).

Величина электрическаго заряда гранули м. б. вычислена, если извѣстна вязкость среды, радіусъ гранули и скорость перемѣщенія для данной разности потенціаловъ. Подобныя вычисленія приводятъ къ заключенію, что зарядъ ультрамикроскопической гранули серебра радіусомъ 50 μ . при скорости передвиженія 2 μ . равенъ примѣрно заряду ста іоновъ хлора (Zsigmondy, Lehrbuch, S. 51).

§ 6. Количественная сторона процесса коагуляціи послужила предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій. Бильтъцъ ввелъ понятіе объ оптимумѣ осажденія (Fällungsoptimum) для случая взаимодействія двухъ коллоидовъ съ противоположными знаками зарядовъ.

Согласно его изслѣдованіямъ ¹⁾, если къ данному золю прибавлять постепенно возрастающее количество другого золя,

¹⁾ W. Biltz. B. Ber. 37. 1095—1116, 1904.

то вначалѣ, при малыхъ количествахъ прибавляемаго вещества, свертываніе не наблюдается; съ увеличеніемъ такого количества происходитъ муть, далѣе—хлопья, наконецъ—полное осажденіе,—однимъ словомъ реализуется область возрастающаго осадка. Если вводить еще большее количество коллоида—свертывателя, то происходитъ постепенная убыль осадка и, наконецъ, полное раствореніе,—реализуется область убывающихъ осадковъ. Оптимумъ осажденія, соответствующій наибольшему количеству осадка, дается для различныхъ растворовъ слѣдующими числами.

	Fe ₂ O ₃ мгр.	ThO ₂ мгр.	CeO ₂ мгр.	ZrO ₂ мгр.	Cr ₂ O ₃ мгр.	Al ₂ O ₃ мгр.
1,4 мгр. коллоидальнаго золота осаждается	3	2,5	4	1,6	0,3	0,1—0,2
28 мгр. коллоидальнаго Sb ₂ S ₃ осаждается	32	20	11	6,5	3,0	2,0
24 мгр. коллоидальнаго As ₂ S ₃ осаждается	13	6	4	2,0	0,5	2

§ 7. Гораздо болѣе сложный характеръ получили опыты надъ процессомъ свертыванія коллоидовъ при прибавленіи къ нимъ электролитовъ. Обращено было вниманіе на опредѣленіе момента начала свертыванія; опредѣлялось количество электролита, необходимое для реализаціи этого момента

(Schwellenwerth, „порогъ свертыванія” Fällungswerth, Fällungsvermögen — „свертывающая способность”).

Прежде всего мы имѣемъ здѣсь такъ называемое правило Гарди ¹⁾, согласно которому коагулирующая способность электролита по отношенію къ положительно — заряженному коллоиду зависитъ отъ валентности аніона и вообще „осаждающая способность соли опредѣляется валентностью одного изъ ея іоновъ. Коагулирующій іонъ будетъ отрицательнымъ или положительнымъ въ связи съ перемѣщеніемъ коллоидальной частички подъ вліяніемъ электрическаго тока. Коагулирующій іонъ обладаетъ всегда зарядомъ, противоположнымъ заряду коллоидальной частички”. Въ смыслѣ правила Гарди отрицательно заряженный золотой золь требуетъ для осажденія одинаковую концентрацію соляной, азотной и сѣрной кислоты, т. к. свертывающая способность не зависитъ отъ аніона, количество же хлористаго натрія и хлористаго калия будетъ различно въ силу различныхъ катионовъ. Положительный гидрозоль желѣза соотвѣтственно этому свертывается отъ прибавки различныхъ концентрацій соляной и сѣрной кислотъ.

Болѣе рѣзко выступаетъ указанная законность въ числахъ Фрѣйндлиха, которые представляютъ количества электролита, потребныя для нарушенія макроскопической однородности гидрата желѣза (содержаніе 10,3 миллимола Fe(OH)₃ въ литрѣ) ²⁾.

Электролитъ.	Концентраціи въ миллимолахъ на литръ.
NaCl	9,25
KCl	9,03

¹⁾ W. B. Hardy. Proc. Roy Soc. London. 66 110—125. 1899.

²⁾ H. Freundlich Über das Ausfällen kolloidaler Lösungen durch Elektrolyte. Diss Leipzig. 1903, Zeit phys. Ch. 44 129—160 (1903) 73, 385—423 (1910).

Электролитъ.	Концентрація въ миллимолахъ на литръ.
BaCl ₂	9,64
KNO ₃	11,9
Ba(NO ₃) ₂	14,0
K ₂ SO ₄	0,204
MgSO ₄	0,217
H ₂ SO ₄	0,5
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,199

Коагулирующая способность положительно - заряженного коллоида должна зависеть отъ валентности аниона и дѣйствительно для Cl—иона концентрація свертыванія почти въ 50 разъ больше, чѣмъ SO₄—иона.

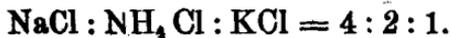
Окончательнымъ выводомъ изъ опытовъ Фрейндлиха является правило, по которому осаждающее количество ионовъ стоитъ въ обратномъ отношеніи къ ихъ валентности; такимъ образомъ, напр., для осажденія отрицательнаго гидрозольа As₂S₃ (1,857 gr. въ литрѣ) требуется около 50 миллимоль солей калия, литія, натрія, въ то время, какъ двухвалентныхъ катионовъ требуется всего около 0,6, а для трехвалентныхъ 0,09 миллимола въ литрѣ.

§ 8. Иной результатъ полученъ при опытахъ В. А. Волжина ¹⁾ съ коллоидальнымъ красящимъ веществомъ, образующимся при взаимодействіи хлорнаго желѣза и желтой кровяной соли. Изучено было отношеніе этого псевдораствора къ хлористымъ солямъ калия, натрія и аммонія. Графически результаты опытовъ представлены диаграммами, причемъ на оси абсциссъ наносится общій объемъ смѣси въ моментъ коагуляціи, а на оси ординатъ соответствующее количество хлористыхъ солей, вызывающее нарушеніе макроскопической однородности. Получаются кривыя, состоящія изъ трехъ

¹⁾ В. А. Волжинъ, Ж. Р. Ф. Х. О. 44, 763.1910.

вѣтвей, причѣмъ измѣненіе побѣга ихъ носить аналогичный характеръ. Такой видъ кривыхъ, по мнѣнію автора, можно понимать такъ, что при коагуляціи лазури выпадающій осадокъ имѣетъ не одинъ и тотъ же составъ и что каждой вѣтви соотвѣтствуетъ свой особый составъ осадка. Такимъ образомъ, здѣсь наблюдается сходство съ фракціонированной кристаллизацией.

Сравненіе величины ординатъ для трехъ кривыхъ, характеризующихъ соли калия, аммонія и натрія, обнаруживаетъ рѣзко выраженное соотнoшеніе. Для всѣхъ трехъ вѣтвей это отношеніе между соотвѣтствующими ординатами при всѣхъ опытахъ постоянно и отвѣчаетъ цѣлымъ числамъ:



В. А. Волжинъ, указывая на цѣлый рядъ работъ, занятыхъ этимъ вопросомъ (Гарди, Шульце, Фрейндлихъ и др.) говоритъ слѣдующее: „Крайнее разногласіе чиселъ, даваемыхъ различными наблюдателями для повидимому аналогичныхъ случаевъ объясняется крѣмъ различныхъ побочных обстоятельствъ несходствомъ въ способахъ приготовленія коллоидальныхъ растворовъ, различіемъ въ методахъ изслѣдованія, а также тѣмъ, что концентрація коллоида, по отношенію къ которой дѣлаются опредѣленія, у каждаго изслѣдователя особая и притомъ болѣе или менѣе случайная. Такимъ образомъ, то, что извѣстно подъ различными названіями: коагулирующая способность, *Electrolitschwelle*, *Schwellenwerth*, *Fällungswerth*, *Fällungsvermögen* и проч. въ сущности вещь совершенно неопредѣленная”.

Вышеприведенный фактическій матеріалъ показываетъ, что вопросъ о коагуляціи псевдорастворовъ подъ влияніемъ прибавки электролита представляется довольно спорнымъ. Если даже и не раздѣлять строгаго сужденія Волжина о работахъ по вопросу о коагулирующей способности, тѣмъ не менѣе нельзя не отмѣтить, что связь между валентностью іоновъ и свертывающей способностью является далеко не

установленной. Такъ, напр., Жигмонди указываетъ въ своемъ учебникѣ, что катионы тяжелыхъ металловъ обладаютъ гораздо меньшей свертывающей способностью, чѣмъ то соответствуетъ указанному правилу. (Zsigmondy, Lehrbuch. S. 55).

§ 9. Ученіе о зарядахъ коллоидальныхъ гранулъ даетъ возможность, какъ мы видѣли выше, нарисовать картину взаимной коагуляціи зольей; особенно наглядно провѣряется это ученіе на явленіи взаимнаго свертыванія зольей съ противоположными знаками зарядовъ гранулъ.

Естественными выводами можетъ служить обратное положеніе—два золя съ одинаковыми зарядами гранулъ должны оказывать другъ на друга дѣйствіе прямо противоположное. Нужно ожидать, что такіе золи при ихъ смѣшиваніи будутъ давать болѣе стойкую систему. Создается такимъ образомъ ученіе о защитительномъ дѣйствіи коллоидовъ другъ на друга.

Очень многіе органическіе коллоиды обладаютъ способностью какъ бы защищать отъ свертыванія минеральные коллоиды. Количество прибавляемаго органическаго вещества обыкновенно бываетъ незначительно. Согласно изслѣдованіямъ Жигмонди съ рубиново - краснымъ псевдорастворомъ золота (0,0053—0,0058%) подобный растворъ мѣняетъ окраску въ фіолетовую при прибавленіи одного кубическаго сантиметра поваренной соли (на 900 см. воды 100 гр. соли) къ 10 куб. см. псевдораствора. Различныя коллоиды обнаруживаютъ неодинаковое защитительное дѣйствіе; для обнаруженія этого къ коллоидальному золотому раствору прибавляютъ все возрастающія количества коллоида - защитника до тѣхъ поръ, пока послѣдующее введеніе раствора поваренной соли не вызываетъ болѣе появленія фіолетовой окраски золотого псевдораствора. Такимъ образомъ, напр., для желатины пришлось взять въ граммахъ отъ 0,005 до 0,01, для декстрина отъ 6 до 12 гр. Эти, такъ называемыя „золотыя числа“ подвержены значительнымъ колебаніямъ и можно говорить лишь о качественной сторонѣ явленія.

Вообще, защитительное дѣйствіе коллоидовъ не подда-ется объясненію исходя изъ ученія объ электрокапиллярныхъ явленіяхъ; лишь число фактовъ защиты коллоидами какъ раз-ныхъ знаковъ, такъ одного и того же знака все болѣе и бо-лѣе увеличивается (ср. Zsigmondy, Lehrbuch, S. 119).

Общая нить, связующая факты между собой, все болѣе и болѣе теряется, и работы по коллоидальной химіи начи-наютъ пріобрѣтать характеръ отдѣльныхъ рецептовъ по при-готовленію коллоидовъ, разрозненныхъ описаній тѣхъ или иныхъ опытно добытыхъ взаимоотношеній. Такимъ образомъ устанавливается необходимость болѣе строгой интерпретаціи явленій съ точки зрѣнія общей химіи.

§ 10. Первые предположенія автора настоящей статьи по вопросу о химіи коллоидовъ относятся къ 1904 г. ¹⁾. Основываясь на томъ фактѣ, что явленіе коллоидального со-стоянія, образованіе псевдорастворовъ, очень часто имѣетъ мѣсто при наличности реакцій, сопровождающихся образова-ніемъ системъ изъ цѣлыхъ молекулъ компонентовъ, было ес-тественно связать химію коллоидовъ съ химіей продуктовъ присоединенія. Въ этомъ смыслѣ опредѣлялась тогда воз-можность перехода отъ продуктовъ присоединенія къ тѣламъ коллоидальнымъ, отъ веществъ сложнаго состава, имѣющихъ длительное существованіе, къ веществамъ также сложнаго со-става, но со свойствами измѣнчивыми во времени. Не под-лежало сомнѣнію, что коллоидальное состояніе связано съ системами, построенными, какъ и продукты присоединенія, изъ цѣлыхъ молекулъ компонентовъ. Извѣстны были и факты, доказывающіе, что коллоидальное состояніе очень ча-сто присуще веществамъ съ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Устанавливалась связь коллоидального состоянія съ продук-тами присоединенія и въ томъ отношеніи, что элементарныя

¹⁾ В. В. Куриловъ. Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой въ химіи. Екатерино-славъ 1905.

физическія свойства гидрозолей, напр. ихъ плотность, не слагались аддитивно изъ суммы свойствъ компонентовъ. Даже гранулы простѣйшихъ металлическихъ гидрозолей могли быть рассматриваемы, какъ продукты сочетанія цѣлыхъ молекулъ. Наиболѣе вѣроятные роды взаимодействующихъ въ этомъ случаѣ молекулъ могли быть: а) молекулы металла, б) молекулы его низшихъ окисловъ, с) молекулы дисперсной среды.

Развитіе теоріи продуктовъ присоединенія ¹⁾ привело къ заключенію о томъ, что продукты присоединенія могутъ быть классифицированы по измѣненію основныхъ признаковъ, опредѣляющихъ индивидуальность химическаго образованія. Выдѣлились такіе представители продуктовъ присоединенія, которые по характеру своего распада, по характеру своего растворенія въ той или иной средѣ, не подчинялись тѣмъ основнымъ правильностямъ, которыя имѣютъ мѣсто для опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Такимъ образомъ выяснилась возможность использовать въ цѣляхъ классификаціи идею о полномъ или частичномъ затуханіи тѣхъ или иныхъ характерныхъ признаковъ вещества. Въ параллелизмѣ съ подобнымъ затуханіемъ выступили на первый планъ новые признаки: растворы продуктовъ присоединенія обнаружили опалесценцію, измѣнчивость во времени относительно состава, однимъ словомъ, были реализованы системы, образованныя изъ продуктовъ присоединенія и одновременно съ тѣмъ показывающія свойства коллоидовъ. Самый переходъ изъ области продуктовъ присоединенія въ область коллоида возможно было реализовать путемъ постепеннаго измѣненія концентрации реагирующихъ родовъ молекулъ. Извѣстный случай равновѣсія въ системахъ ²⁾ построенныхъ изъ хлористаго цинка, амміака и воды, далъ примѣры перехода отъ истиннаго раствора къ псевдораствору; въ области возрастающаго

¹⁾ В. Куриловъ. Ж. Р. Ф. Х. О. 44,1 (1912). Chemiker Zeitung 1911,110 Варш. Ун. Извѣстія 1911 г.

²⁾ Kuriloff Z. fur Elektroch. 12 209.

осадка истинный растворъ находился въ присутствіи основной соли опредѣленнаго состава, въ области убывающаго осадка имѣлся псевдорастворъ, а тѣломъ лежащимъ на днѣ былъ продуктъ присоединенія. Центръ тяжести вопроса о коллоидахъ переносился на вопросъ о границахъ концентрацій, въ области которыхъ имѣло мѣсто коллоидальное состояніе, далѣе на вопросъ о взаимныхъ отношеніяхъ концентрацій реагирующихъ веществъ, наконецъ на вопросъ о длительности существованія псевдораствора и о тѣхъ продуктахъ, которые являются на смѣну первоначально происходящихъ продуктовъ присоединенія. Химія коллоидальнаго состоянія, такимъ образомъ, явилась главою ученія о химическихъ равновѣсіяхъ, съ расширеніемъ этого ученія въ томъ смыслѣ, что концентраціи отдѣльныхъ фазъ должны были быть опредѣляемы въ зависимости отъ времени.

Новый рядъ изслѣдованій изъ этой области ¹⁾ показали съ несомнѣнностью, что, явленія, подобныя наблюденнымъ, носятъ общій характеръ, и что въ той группѣ продуктовъ присоединенія, для которыхъ подверглась затуханію совокупность признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ дѣйствія массъ, въ равновѣсной съ продуктомъ присоединенія жидкости мы имѣемъ ничто иное, какъ дисперсную фазу коллоида. Такимъ образомъ, былъ рѣшенъ вопросъ о непрерывности перехода отъ кристаллическихъ тѣлъ къ коллоидальнымъ, установлена была цѣлая категорія продуктовъ присоединенія, которая посылала въ жидкую среду надъ ней не молекулы, а гранулы.

Интересно было прослѣдить далѣе судьбу этихъ гранулъ. Тѣ наблюденія, которыя имѣются въ моемъ распоряженіи, показываютъ, что гранулы псевдорастворовъ претерпѣваютъ измѣненіе во времени, что онѣ способны отлагаться на дно, причемъ однако обнаруживаютъ въ дальнѣйшемъ измѣн-

¹⁾ Зубковская, Ж. Р. Ф. Х. О. т. 38, стр. 820. Стасевичъ, т. 43 стр. 364.

чность, даютъ продукты распада и тѣмъ начало къ образованію новыхъ продуктовъ присоединенія.

Здѣсь снова отмѣчается различіе въ отношеніяхъ истинныхъ растворовъ къ псевдорастворамъ. Въ случаѣ истиннаго раствора достиженіе состоянія равновѣсія можетъ также требовать значительный промежутокъ времени, однако же тѣло, лежащее на днѣ, будетъ во все время достиженія состоянія равновѣсія сохранять свой составъ. Въ томъ случаѣ, когда будетъ лежать на днѣ продуктъ присоединенія съ затухшими интенсивностями съ теченіемъ времени составъ этого продукта будетъ подвергаться измѣненіямъ.

Указанная категорія явленій поставила вопросъ по изученію продуктовъ присоединенія на очень широкую и прочную базу: обобщеніями фактического матерьяла, исходя изъ такого взгляда, объединились въ одно цѣлое обширныя категоріи превращеній, дающихъ псевдорастворы; сюда вошли всѣ тѣ случаи, когда осадки растворяется въ избыткѣ реактива, далѣе—случай гидролиза, наконецъ, разнообразныя случаи пептизаціи, подобной пептизаціи сѣрнистаго кадмія въ зависимости отъ избытка сѣроводорода. Однимъ словомъ, въ эту область вошли очень многіе способы образованія коллоидовъ.

Казалось бы логически необходимо сдѣлать было общій выводъ, именно въ томъ смыслѣ, что золи или псевдорастворы суть ничто иное, какъ дисперсныя фазы, находящіяся въ равновѣсіи съ продуктами присоединенія затухшихъ интенсивностей; но такому логическому заключенію стоялъ на пути неоднократно отмѣченный фактъ, что гели коллоидовъ обладаютъ такъ называемой „сотовой“ структурой. Съ нашей точки зрѣнія, гели коллоидовъ суть ничто иное, какъ продукты присоединенія той категоріи, для которой подверглись затуханію интенсивности признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ постоянства состава, правиломъ валентности и закономъ дѣйствія массъ, и какъ таковыя продукты присоеди-

ненія они не могли являться какъ бы нѣкоторыми особями съ характернымъ морфологическимъ сложеніемъ.

§ 11. Въ декабрѣ прошлаго (1911 г.) вышла работа В. Бахманна по изслѣдованію ультрамикроскопической структуры гелей ¹⁾. Въ выводахъ своей работы, авторъ говоритъ слѣдующее: 1) процессъ желатинирования для желатины, агаръ - агара и кремневой кислоты, который приводитъ къ образованію видимыхъ элементовъ студня, протекаетъ подобнымъ образомъ для этихъ трехъ веществъ; 2) желатинированіе обнаруживаетъ сходство съ отслаиваніемъ и кристаллизацией; ультрамикроскопическій видъ застывшаго студня позволяетъ предположить родъ кристаллизаціи въ то время, какъ типическія явленія застыванія говорятъ, какъ бы за родъ отслаиванія (*Entmischung*); 3) Ультрамикроскопическое теченіе процессовъ комкованія при старѣющихъ слабо концентрированныхъ растворахъ желатины обнаружило сначала увеличеніе роста субмикронныхъ до величины элементовъ студня, которые въ концѣ концовъ соединялись въ хлопья. Большой частью микроскопическая натура элементовъ студня при этихъ процессахъ была рѣзко выражена, 4) масса студня желатины, агаръ - агара и кремневой кислоты дифференцируется на ультрамикроскопическіе и микроскопическіе элементы, которые по порядку ихъ величины лежатъ на предѣлѣ разрѣшающей силы микроскопа. Структура студня имѣетъ зернистый видъ и, наконецъ, 5) „сотовая структура“, которую наблюдалъ Бютчли въ обыкновенномъ микроскопѣ, можетъ объясняться различно, во всякомъ случаѣ, это, это не есть та структура, которая присуща неизмѣнному студню; 6) структура студней является значительно болѣе тонкой, чѣмъ то соотвѣтствуетъ сотовой теоріи Бютчли; 7) при помощи ультрамикроскопа были изслѣдованы твердыя гели кремневой кислоты; изслѣдованіе показало, что структура твердыхъ гелей крайне тонкая и большею частью микро-

¹⁾ Wilhelm Bachmann. Zeitschr. anorg. Chemie. B. 73; 2.

блѣнная. Замѣченная Бютчли сотовая структура есть явленіе кажущееся и скоропроходящее и не представляетъ истиннаго характера структуры геля кремнезема.

Указанная работа Бахманна произведена въ лабораторіи проф. Жигмонди въ Геттингенѣ и носитъ точный характеръ работъ, присущихъ Жигмонди, какъ одному изъ создателей ультрамикроскопическаго метода. Выводами этой работы уничтожается послѣдняя нерѣшительность въ общемъ заключеніи о природѣ коллоидальныхъ растворовъ. Въ очень большомъ числѣ случаевъ (а, быть можетъ, всегда), гели суть нечто иное, какъ продукты присоединенія съ затухшими интенсивностями признаковъ химическихъ соединеній, а золи суть дисперсныя фазы, равновѣсныя съ такими продуктами присоединенія.

§ 12. Вышеуказанное изслѣдованіе Бахманна и дало опытное подтвержденіе тому взгляду, что между тѣлами, лежащими на днѣ, получаемыми въ обычныхъ условіяхъ химическихъ реакцій и гелями коллоидовъ не имѣется никакого отличія по отношенію къ ихъ морфологическому сложенію. Такимъ образомъ, если переходъ отъ кристаллоидовъ къ коллоидамъ могъ быть реализованъ въ условіяхъ измѣненія концентрацій, то и обратный переходъ по своему характеру долженъ отвѣчать обычнымъ химическимъ реакціямъ. Можно было предположить, что свертываніе псевдораствора можетъ протекать, какъ явленіе образованія осадка съ постепеннымъ увеличеніемъ концентрации реактива, а при надлежащемъ избыткѣ реактива будетъ происходить уменьшеніе осадка.

Нижеслѣдующіе опыты, произведенные съ коллоидальной окисью желѣза, даютъ опытное доказательство для указанного представленія.

Коллоидальный гидратъ окиси въ видѣ золя приготовленъ былъ діализомъ растворовъ хлорнаго желѣза. Діализъ происходилъ черезъ перепонку изъ свиного пузыря, очищенную отъ жира кипяченіемъ съ водой, обработанной спиртомъ и повторнымъ кипяченіемъ и отмываніемъ жира водой. Діализъ продолжался въ теченіи двухъ мѣсяцевъ съ 11-го янв.

по 11-ое марта 1912 г.; применялась для діализа все время дистиллированная вода, причемъ содержимое діализатора время отъ времени испытывалось на содержаніе хлора. Діализъ былъ законченъ, когда обнаруживались лишь слѣды этого іона въ растворѣ. По мѣрѣ діализа, растворъ хлорнаго желѣза терялъ свою характерную красновато-желтую окраску, становился все темнѣе пока не сдѣлался настолько мало прозрачнымъ, что въ слоѣ примѣрно толщиною до 5 см. уже вовсе не пропускалъ лучей, въ слояхъ тонкихъ представлялся вполне прозрачнымъ съ окраской портвейна, въ отраженномъ свѣтѣ обнаруживалъ полную опалесценцію.

Въ одномъ литрѣ такого раствора содержаніе окиси желѣза достигало трехъ граммовъ окиси желѣза (3,082 гр. по расчету на Fe_2O_3), количество хлора опредѣлялось обработкой HNO_3 и $AgNO_3$ въ запаянной трубкѣ, оно отвѣчаетъ содержанію 0,1876 гр., что соответствуетъ составу продукта присоединяя $46 Fe(OH)_2 FeCl_3$; электропроводность золя $25 \cdot 10^{-5}$, электропроводность употребляемой воды $7.3 \cdot 10^{-6}$.

Поставлена слѣдующая серія опытовъ. На одинъ куб. см. псевдораствора вводилось переменное количество соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,155 (Въ одномъ литрѣ до 300 гр. HCl) послѣдовательно число кб. саят. въ различныхъ опытахъ: 1) 0,1; 2) 0,25; 3) 0,5; 4) 1; 5) 2; 6) 3; 7) 4; 8) 9, объемъ смѣси добавлялся водой до 10 кб. см.

№№ 1 и 2—мало прозрачны; красновато-желтаго цвѣта; № 3—значительно темнѣе, съ № 8—вполнѣ прозраченъ съ зеленоватою окраской. Смѣси, оставленныя до слѣдующаго дня, подверглись измѣненію въ томъ смыслѣ, что осадокъ при спокойномъ состояніи сохранился лишь въ №№ 1, 2, 3 и 4; въ остальныхъ смѣсяхъ осадокъ исчезъ; при нагрѣваніи осадокъ исчезаетъ во всѣхъ смѣсяхъ.

Непосредственно послѣ приготовления смѣсей, онѣ отфильтровывались и фильтратъ подвергался ультрамикроскопическому изслѣдованію. Наблюдалась слѣдующая картина:

Растворъ № 1—свѣтовой конусъ выраженъ вполнѣ оп-

редѣленно, субмикронны въ большомъ количествѣ и обнаруживаютъ Броуновское движеніе.

№ 2—картина предыдущаго опыта;

№ 3—конусъ ясень, болѣе синей окраски, появились болѣе крупныя частички, окруженныя радужными кольцами;

№ 4—субмикронновъ мало; радужныя кольца усилились.

№ 5—субмикронновъ почти вовсе не имѣется, радужныя кольца заполняютъ поле зрѣнія;

№ 6—картина предшествующаго опыта

№ 7—примѣрно тоже самое;

№ 8—оптическая пустота.

При разведеніи смѣси водой подъ ультрамикроскопомъ наблюдалась послѣдовательно нижеслѣдующая картина:

№ 1—въ конусѣ появились крупныя свѣтящіяся точки.

№ 2—конусъ болѣе синяго цвѣта и блестящія точки;

№ 3—конусъ исчезъ, отдѣльныя свѣтящіяся точки съ радужными кольцами;

№ 4—картина № 3;

№ 5—появился вновь рѣзко выраженный конусъ и субмикронны;

№ 6 картина № 5;

№ 7 конусъ едва замѣтенъ, снова свѣтлыя точки съ радужными кольцами.

№ 8—оптическая пустота.

Указанныя наблюденія обнаруживаютъ, что въ первыхъ трехъ или четырехъ смѣсяхъ имѣется псевдорастворъ съ субмикронами и амикронами; съ разведеніемъ происходитъ, повидимому, образованіе хлопьевъ или гранулъ большихъ размѣровъ; начиная со смѣси № 5, мы имѣемъ молекулярный дисперсоидъ съ примѣсью болѣе крупныхъ частичекъ, при разведеніи №№ 5, 6, 7 въ силу гидролиза молекулярные растворы переходятъ въ псевдорастворы, чѣмъ и объясняется

появленіе свѣтового конуса и субмикронъ; № 8 представляетъ оптическую пустоту, т. е. мы перешли уже въ область молекулярнаго раствора, который при разведеніи не обнаруживаетъ перехода въ псевдорастворъ.

Новая серія опытовъ подтвердила обнаруженный выше переходъ отъ псевдораствора къ истинному раствору. На 25 куб. см. псевдораствора окиси желѣза введены послѣдовательно 5, 10, 25 и 50 куб. см. соляной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,15 объемъ дополненъ водой до 250 куб. см. Непосредственно послѣ приготовления первыя три смѣси обладаютъ красновато-желтой окраской, мутны, причемъ вторая смѣсь представляется болѣе мутной, чѣмъ первая. Всѣ три смѣси сильно опалесцируютъ. Въ четвертой смѣси осадка почти нѣтъ и растворъ надъ осадкомъ зеленоватаго цвѣта.

Черезъ 24 часа спокойнаго стоянія указанныхъ четырехъ смѣсей обнаружена слѣдующая картина. Въ первой смѣси имѣется красновато-желтая муть, во второй и третьей на днѣ лежатъ осадки красновато-желтаго цвѣта и надъ ними прозрачный растворъ желтоватаго цвѣта. Въ четвертой смѣси осадокъ исчезъ и растворъ получилъ зеленую окраску.

Титрованіе соляной кислоты въ растворахъ надъ осадкомъ, въ условіяхъ непосредственно послѣ приготовления, показало, что, если имѣется поглощеніе соляной кислоты осадками, то оно лежитъ въ предѣлахъ 1% — 2%. Что касается содержанія окиси желѣза въ растворѣ, то нижеслѣдующая таблица показываетъ количество сотыхъ куб. см. полухлористаго олова (1 куб. см. полухлористаго олова соответствуетъ 0,0049 Fe₂O₃) идущихъ на возстановленіе 10 куб. см. раствора надъ осадкомъ.

Смѣсь	1	2	3	4
	42	27	30	40 ¹⁾

Титрованіе полухлористымъ оловомъ можетъ производиться безъ осложняющаго вліянія индикаторовъ, такъ какъ

¹⁾ Когда послѣ 24-хъ часового спокойнаго стоянія осадокъ

исчезновеніе окраски хлорнаго желѣза отмѣчается вполнѣ рѣзко, если при титрованіи прибавлять къ изслѣдуемому раствору крѣпкой соляной кислоты и титруемую жидкость нагревать почти до кипѣнія; растворъ пріобрѣтаетъ тогда интенсивно зеленую окраску, исчезающую при прибавленіи надлежащаго количества полухлористаго олова.

Числа приведенной выше таблицы, показываютъ, что максимумъ осадка соотвѣтствуетъ второй смѣси и что общая картина взаимодѣйствія такова: количество осадка растетъ съ постепеннымъ возрастаніемъ реактива и исчезаетъ при избыткѣ реактива; въ области возрастающаго осадка имѣются псевдорастворы, а въ области убывающихъ осадковъ имѣемъ истинные растворы.

Реализованный нами примѣръ перехода отъ псевдораствора къ истинному раствору особенно доказателенъ въ томъ отношеніи, что при указанныхъ выше концентраціяхъ различіе областей возрастающаго и убывающаго осадка наблюдается рѣзко даже въ условіяхъ макроскопическаго изслѣдованія: въ № 1 муть не отстаивается въ теченіе 24 часовъ, цвѣтъ раствора № 4 рѣзко отличается отъ цвѣта другихъ смѣсей.

§ 13. Измѣненіе количества и состава осадка въ зависимости отъ концентрацій соляной кислоты подтверждаются слѣдующими рядами опытовъ. На 50 кб. см. гидросоля прибавлено было по 50 кб. см. соляной кислоты въ предѣлахъ концентраціи отъ 0,817 до 5,125 моль въ литрѣ. Во всѣхъ шести случаяхъ при смѣшиваніи указанныхъ растворовъ произошли осадки красновато - желтаго цвѣта. Смѣсь, послѣ взбалтыванія, оставлена была на два часа и тогда наблюдалась слѣдующая картина:

исчезъ, то на 10 кб. см. раствора требовалось для возстановленія 62 сотыхъ кб. см. полухлористаго олова.

№ опыта.	Концентрація со- ляной кислоты.	
1	0,807	Муть во всей массѣ жидкости, осадокъ еще не отстоялся.
2	1,021	Отстоялся осадокъ желтовато краснаго цвѣта, растворъ обладаетъ желтымъ цвѣтомъ, слегка розоватый оттѣнокъ.
3	1,652	
4	2,066	
5	3,417	Растворъ принимаетъ зеленоватый оттѣнокъ, въ № 6 зеленый цвѣтъ вполнѣ выраженъ, количество осадка №№ 5 и 6 значительно менѣе, чѣмъ въ предше- ствующихъ опытахъ.
6	5,125	

При попыткѣ отдѣлить осадки фильтрованіемъ обнаружили, что осадки №№ 1, 2, 3 проходятъ черезъ поры фильтра почти во всей своей массѣ; то незначительное количество осадковъ, которое задерживалось фильтрами при промываніи водой легко въ ней растворялось. Тогда фильтратъ и осадокъ перенесены были въ колбу емкостью 250 куб. см., объемъ смѣси былъ добавленъ водой до мѣтки и смѣси оставлены были на 24 часа для спокойнаго отстаиванія. Тогда обнаружена была слѣдующая картина: №№ 1 и 2 дали муть, красновато-желтую окраску жидкой фазы, сильную аналесценцію; въ колбахъ №№ 3, 4 и 5 отстоялся осадокъ, причемъ наибольшее количество его было въ опытѣ № 3; количество осадка при переходѣ отъ № 3 къ № 5 ставится все меньше; жидкая фаза обладаетъ желтоватымъ цвѣтомъ. Въ № 6 количество осадка очень мало, причемъ жидкая фаза обладаетъ зеленой окраской.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда жидкость была прозрачна, возможно было произвести анализъ именно такимъ образомъ, что изъ жидкости взять былъ опредѣленный объемъ, въ немъ опредѣлено было количество хлора и желѣза.

Эти данныя опредѣлили содержаніе компонентовъ въ жидкой фазѣ. Теперь, зная количество хлора и окиси желѣза во всей смѣси возможно вычислить количество компонентовъ для твердой фазы.

Нижеслѣдующая таблица даетъ сопоставленіе полученныхъ результатовъ:

№	хлоръ		окись желѣза	
	жидкая фаза	осадокъ	жидкая фаза	осадокъ
3	2,930 гр.	± 0,04 гр.	0,0255	0,1392 гр.
4	3,663 „	± 0,04 „	0,0380	0,1187 „
5	6,051 „	± 0,04 „	0,0590	0,0962 „

Переходъ отъ псевдораствора въ области возрастающаго осадка къ истинному раствору въ область убывающаго осадка сказался очень рѣзко въ измѣненіи окраски жидкой фазы. Окраска псевдораствора безъ прибавки къ нему соляной кислоты была желтовато-красная, при прибавленіи соляной кислоты растворъ становится нѣсколько прозрачнѣе, наконецъ, съ появленіемъ истинныхъ растворовъ жидкость пріобрѣтала зеленый цвѣтъ. Нижеслѣдующая таблица даетъ сопоставленіе измѣненій микроскопической картины явленія въ зависимости отъ времени; на 10 куб. см. псевдораствора при опытахъ вводилось 10,5 куб. см. воды или соляной кислоты указанныхъ въ таблицѣ концентрацій

№	Концентрація кислоты	Послѣ пригото-	Черезъ 24 часа	Черезъ 24 дня
		вленія		
1	0	Муть, амикроны; субмикроны мало	Муть	Муть

№	Концентра- ция кислоты	Послѣ пригото- вленія	Черезъ 24 часа	Черезъ 24 дня
2	0,2061	Болѣе прозрач- ная жидкость, свѣтовой ко- нусъ, амикро- ны и субмикроны	Прозрачная желтовато- красная жидкость	Прозрачная жидкость
3	0,4107	тоже самое.	тоже самое	тоже самое
4	1,021	осадокъ	осадокъ	Муть не исче- заетъ при на- грѣваніи.
5	2,066	"	"	Муть при на- грѣваніи исче- заетъ, цвѣтъ зеленый
6	5,125	"	зеленаго цвѣта жид- кость	
7	10,25	быстро исчеза- ющій осадокъ	зеленаго цвѣта жид- кость	

§ 14. Эти опыты показали, что составъ какъ жидкости, такъ и осадка претерпѣваетъ измѣненіе во времени. Характерное измѣненіе въ окраскѣ навело на мысль прибѣгнуть съ спектрофотометрическому изученію жидкой фазы. Коэффициенты погасанія $I_g \operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \operatorname{tg} \alpha_2$ опредѣлялись со спектрофотометромъ Кенига

$d=10$ мм., освѣщеніе—ауеровская горѣлка,
ширина входной щели—0,2 мм., $\lambda=535$ μ .¹⁾

¹⁾ Методъ см. E. F. Martens und F. Grünbaum, Drude's Annal. 12 (1903), 984.

Исследовались смѣси, образованныя 10 кб. см. гидрозоя и 10,2 кб. см. воды или соляной кислоты соответственно номерамъ концентрацій, предшествующей таблицы. Непосредственно послѣ приготовления ратворовъ получены были слѣдующія значенія для коэффициентовъ погасанія.

№ опыта	Коэффициенты погасанія
1	0,94830
2	0,78920
3	0,79002
4	0,06074
5	0,01615
6	0,00522
7	0,01564.

Въ опытѣ № 4 замѣтна была муть, въ № 5 жидкость была уже прозрачна.

Измѣненіе коэффициентовъ погасанія рѣзко опредѣлило область псевдорастворовъ №№ 1, 2 и 3, и область истинныхъ растворовъ №№ 5, 6 и 7.

Въ области истинныхъ растворовъ коэффициентъ погасанія для примѣненной длины волны почти не отличается отъ нуля, въ то время какъ въ области псевдорастворовъ онъ приобретаетъ значительное выраженіе. При одной и той же концентраціи окиси желѣза мы имѣемъ одинаковую величину коэффициента погасанія только въ томъ случаѣ, если не выходимъ изъ предѣловъ области псевдораствора; разъ только произойдетъ переходъ въ область истиннаго раствора, коэффициентъ погасанія рѣзко мѣняется, достигая почти нулевого значенія.

Измѣненіе свойствъ псевдораствора во времени возможно прослѣдить по измѣненію величины коэффициента погасанія, о чемъ свидѣтельствуютъ нижеслѣдующіе опыты:

№ опыта предшеств. таблицы	Послѣ приготовленія	Послѣ 24 дней.
1	0,94830	0,65739
2	0,78920	0,57543
3	0,79002	0,37350.

Подобныя измѣненія во времени были контролированы нѣсколько разъ для концентраціи № 2 HCl 0,2061, причѣмъ, хотя обнаруживались различныя величины измѣненій, но всегда въ одномъ и томъ же направленіи, т. е. въ сторону убыли коэффиціента погасанія, какъ показываютъ нижеслѣдующіе примѣры:

Взято: 10 кб. см. желѣзнаго гидросоля, 10,2 кб. см. HCl (0,2061 N).

К о э ф ф и ц и е н т ь п о г а с а н і я .

Послѣ приготовленія.	Черезъ 24 часа	Черезъ 24 дня
0,72462	0,72369	0,71759.

Взято: 10 кб. см. желѣзнаго гидросоля, 10 кб. см. HCl (0,2061 N).

Послѣ приготовленія	Черезъ 24 дня.
0,76857	0,74091 ¹⁾ .

§ 15. Изложенные выше опыты вполне удовлетворительно объясняются ученіемъ о продуктахъ присоединенія,

¹⁾ Здѣсь пользуюсь случаемъ принести глубокую благодарность проф. Д. І. Ивановскому за его дружескую помощь при примѣненіи спектросотометрическаго метода.

какъ видно изъ слѣдующихъ соображеній. Согласно разработанной систематикѣ ¹⁾, ближайшее отношеніе къ коллоидамъ имѣютъ продукты присоединенія пятой группы, т. е. вещества для которыхъ подверглись наибольшему затуханію интенсивности признаковъ химическихъ соединеній. Это суть вещества, образованныя цѣлыми молекулами компонентовъ, причемъ относительное содержаніе компонентовъ имѣетъ мѣсто только для одного опредѣленнаго момента: измѣняется составъ и съ измѣненіемъ внѣшнихъ физическихъ условий и съ измѣненіемъ концентрацій взятыхъ въ реакцію веществъ, засчетъ которыхъ образовался продуктъ присоединенія. Наконецъ, не исключено и измѣненіе состава продуктовъ присоединенія въ зависимости отъ времени.

Разсматривая наблюденные опытные факты равновѣсій въ системахъ изъ гидрозольа желѣза и соляной кислоты, мы можемъ притти къ заключенію, что въ области возрастающаго осадка на днѣ лежитъ продуктъ присоединенія изъ гидрата окиси желѣза и хлорнаго желѣза, въ области же убывающихъ осадковъ на днѣ лежитъ гидратъ окиси желѣза. Продуктъ присоединенія посылаетъ въ дисперсную среду гранулы, построенныя также изъ молекулъ окиси желѣза, воды и хлорнаго желѣза, причемъ, какъ гранулы тѣла, лежащаго на днѣ, такъ и гранулы дисперсоида принадлежатъ къ продуктамъ присоединенія пятой группы.

Съ увеличеніемъ концентраціи соляной кислоты наступаетъ наконецъ такой моментъ, когда гранулы продукта присоединенія распадаются, происходятъ комплексныя образованія изъ хлорнаго желѣза и соляной кислоты, (напр. типа $HFeCl_4$), освобождается гидратъ окиси желѣза, который въ свою очередь растворяется въ соляной кислотѣ, и мы приходимъ къ обычному случаю истинныхъ растворовъ.

Въ химіи коллоидовъ, въ литературѣ даннаго времени особенное вниманіе уделено тому моменту, когда наблюдается

¹⁾ В. В. Куриловъ Ж. Р. Ф. Х. О. 44 стр. (1912 г.)

первое нарушение макроскопической однородности псевдораствора. Съ этимъ моментомъ связываются представленія о капиллярныхъ силахъ,— здѣсь мы имѣемъ тотъ „изоэлектрическій пунктъ”, въ которомъ величина поверхностнаго натяженія пріобрѣтаетъ наивысшее значеніе. Съ точки зрѣнія вышеизложенныхъ теоретическихъ представленій изоэлектрическій пунктъ соотвѣтствуетъ лишь одной точкѣ въ изотермѣ равновѣсій,—ранѣе этого пункта уже имѣетъ мѣсто образованіе продуктовъ присоединенія, но, въ виду малаго количества гранулъ, процессъ этотъ незамѣтенъ невооруженнымъ глазомъ. Измѣненіе со временемъ коэффициента погасанія происходитъ лишь въ области псевдораствора; этотъ фактъ показываетъ, что гранулы продукта присоединенія съ теченіемъ времени подвергаются химическому превращенію. Предстоитъ задача выяснить, происходитъ ли измѣненіе коэффициента погасанія отъ измѣненія состава гранулъ, въ направленіи образованія новыхъ продуктовъ, или же подобное измѣненіе идетъ въ сторону дальнѣйшаго распада, сопровождаясь переходомъ отъ гранулъ псевдораствора къ молекуламъ и іонамъ истиннаго раствора ¹⁾.

§ 16. Приложеніе теоріи продуктовъ присоединенія въ области коллоидальной химіи, можетъ быть признано полнымъ, если удастся объяснить, базируясь на этой точкѣ зрѣнія, какъ образованіе коллоидовъ, такъ равно и ихъ свойства.

Такъ какъ коллоидъ состоитъ изъ гранулъ съ линейными размѣрами отъ 0,1 μ . до 1 μ ., то возможно получить колло-

¹⁾ Д. І. Ивановскій въ своемъ недавнемъ докладѣ въ отдѣленіи біологіи (ноябрь, 1912) по спектрофотометрическому изученію хлорофилла указываетъ на измѣненіи коэффициента погасанія какъ на фотохимическую реакцію. Колебаніе въ абсолютныхъ величинахъ измѣненія коэффициента погасанія въ нашихъ опытахъ наводитъ на мысль о возможности свѣтовыхъ вліяній и въ данномъ случаѣ, что, конечно, должно быть рѣшено только спеціальными опытами.

иды двумя способами или путем распыления, уменьшения поверхности грубых дисперсиондовъ или же путемъ увеличения поверхности системъ, построенныхъ изъ молекулъ и іоновъ; методы перваго рода получили названіе дисперсионныхъ, методы второго — конденсаціонныхъ ¹⁾.

Къ дисперсионнымъ методамъ относятся весьма различные случаи, къ которымъ принадлежитъ, напр., непосредственное взаимодействіе механической силы на грубые порошки, на жиръ, и т. под., но самымъ важнымъ случаямъ является здѣсь взаимодействіе жидкостей на аморфныя или кристаллическія тѣла. Подобное коллоидальное раствореніе имѣетъ мѣсто также при образованіи золей бѣлковыхъ веществъ. Сюда же относятся приготовленіе псевдорастворовъ по способу распыленія металловъ въ вольтовой дугѣ при условіи, что такое распыленіе происходитъ въ надлежащей дисперсной средѣ. Такимъ образомъ получены были золи благородныхъ металловъ въ водѣ, золи щелочныхъ металловъ въ эфирѣ и т. д.

Примѣромъ конденсаціонныхъ методовъ могутъ служить разнообразныя реакціи возстановленія (возстановленіе серебряныхъ солей водородомъ, солей золота полухлористымъ оловомъ, формальдегидомъ). Гидролизъ даетъ средство для полученія многихъ гидрозолей. Наконецъ, реакціи двойного обмена приводятъ къ образованію коллоидальныхъ системъ въ зависимости отъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ.

Для того, чтобы представить картину образованія псевдорастворовъ съ точки зрѣнія химіи продуктовъ присоединенія, достаточно рассмотреть нѣсколько наиболѣе характерныхъ примѣровъ.

При взбалтываніи глины съ водой происходитъ образованіе псевдораствора, сначала при отмучиваніи отдѣляется

¹⁾ The Svedberg. Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909.

на дно слой изъ кварца, полевого шпата, слюды и грубаго каолина, позднѣйшіе слои обладаютъ, вѣроятно, тѣмъ же составомъ. Жидкость надъ чистымъ каолиномъ почти прозрачна, она осаждается при прибавкѣ малаго количества кислоты или солей, обладая такимъ образомъ свойствами псевдораствора. Согласно Шлезингу ¹⁾, составъ выпадающаго изъ псевдораствора осадка отвѣчаетъ слѣдующимъ соотношеніямъ:

Al ₂ O ₃	32.32%
Si O ₂	49.57 „
H ₂ O	10.30 „
Fe ₂ O ₃	1.98 „
Mg O	1.29 „
K ₂ O	4.25 „

99.7%

Приведенныя данныя говорятъ о томъ, что псевдорастворъ, образуемый при непосредственной механической дисперсии, представляетъ характеръ распыленія, причемъ изъ такого раствора выделяются продукты присоединенія.

Распыленіе металловъ въ условіи вольтовой дуги подъ водой даетъ возможность получать растворы не только для благородныхъ металловъ, но и для алюминія, цинка, ртути и т. д., удалось получить даже органозоли легкихъ щелочныхъ металловъ. Непосредственныхъ анализовъ выделяющихся изъ псевдораствора твердыхъ фазъ не имѣется. Известно только, что отдѣльныя частички или гранулы въ различныхъ гидрозольяхъ одного и того же вещества могутъ пріобрѣтать различныя величины, что особенно установлено

¹⁾ Schlösing. Compt. rend. 1878, 1488; 1879, 376, 473.

для коллоидального золота ¹⁾). Образование гранул различной величины въ зависимости отъ концентрации говорить въ известной степени за то предположеніе, что величина гранул дисперсоида находится въ связи съ концентраціей. Подтвержденіемъ такого взгляда можетъ служить наблюденіе Жигмонди и Кирхнера ²⁾ надъ золото-желатиновыми препаратами, полученными прибавкой рубиновокраснаго золотого псевдораствора въ желатинъ. Подъ микроскопомъ въ высушенномъ препаратѣ наблюдались интенсивно окрашенные маленькія тѣльца фіолетоваго или голубого цвѣта, при кипяченіи такого препарата съ водой возстановлялся первоначальный псевдорастворъ.

Подобный переходъ говорить за существованіе продуктовъ присоединенія, состоящихъ изъ молекулъ золота (б. м. молекулъ нисшихъ окисловъ золота) и молекулъ воды.

Въ этомъ же смыслѣ, т. е. въ смыслѣ образованія продуктовъ присоединенія, интерпретируется случай образованія коллоидовъ при продолжительномъ промываніи водой нерастворимыхъ осадковъ, но наиболее характернымъ является тотъ случай, когда вещество, переводящее грубую дисперсію въ псевдорастворъ, само становится составною частью раствора. Гремъ перевелъ 200 вѣсовыхъ частей кремневой кислоты въ состояніе псевдораствора кипяченіемъ съ одной вѣсовой частью щелочи, растворенной въ десяти тысячахъ частей воды; фанъ - Беммелену удалось 20 молекулъ сухой метаоловянной кислоты растворить при помощи одной молекулы очень разведеннаго ѣдкаго кали,—здѣсь мы имѣемъ типичный случай, такъ называемой пептизаціи.

Съ точки зрѣнія развиваемой нами теоріи, подобныя явленія объясняются вполне аналогично тѣмъ процессомъ, при которыхъ служить переходъ нерастворимаго безвод-

¹⁾ Zsigmondy. Zur Erkenntniss der Kolloide Kap. IX; XIV; XV и XVIII.

²⁾ Kirchner u Zsigmondy. Ann. Phys. (4) 15, 573—595.

наго хлорнаго хрома въ водный растворъ въ присутствіи малыхъ количествъ двухлористаго хрома. Молекулы кремнекислоты или метаоловянной кислоты образуютъ продукты присоединенія съ молекулами прибавленной щелочи; образовавшийся продуктъ присоединенія посылаетъ въ дисперсную среду гранулы, которыя въ свою очередь при большомъ избыткѣ воды освобождаютъ щелочь; эта послѣдняя снова даетъ продуктъ присоединенія съ молекулами кремневой кислоты, образовавшийся продуктъ присоединенія переходитъ въ растворъ—снова освобождается щелочь, и дѣло происходитъ такъ до тѣхъ поръ, пока все количество осадка не перейдетъ въ растворъ.

Если дисперсионные методы легко интерпретируются образованіемъ продуктовъ присоединенія, то еще нагляднѣе обстоитъ дѣло въ случаѣ конденсаціонныхъ методовъ. Переходъ въ псевдорастворъ отъ истиннаго раствора, путемъ измѣненія концентрацій, реализованъ нами при реакціи амміака на водные растворы хлористаго цинка. До тѣхъ поръ, пока въ области возрастающихъ осадковъ на днѣ лежалъ продуктъ присоединенія первой группы, жидкая фаза обнаруживала всѣ признаки истиннаго раствора; какъ только, съ момента максимума осадка, на дно стали высадать продуктъ присоединенія пятой группы, жидкая фаза стала обнаруживать признаки псевдораствора.

Особенно наглядно интерпретируются опыты полученія золотыхъ псевдорастворовъ, полученныхъ возстановленіемъ при помощи формалина. Жигмонди даетъ слѣдующій рецептъ приготовленія краснаго (hochrot) псевдораствора: 120 кб. см. дистиллированной воды (Lehrbuch S. 94—95) нагрѣваютъ до кипѣнія въ стаканѣ, вместимостью 300—500 кб. см. Во время нагрѣванія прибавляется 2,5 кб. см. раствора хлорнаго золота (6 гр. кристал. $\text{AuCl}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ въ 1 литрѣ раствора) и 3,5 кб. см. чистаго карбоната калия (0,18 норм.). Непосредственно за вскипѣніемъ жидкости вносится довольно быстро по порціямъ 3—5 к. с. разведеннаго формальдегида (0,3 к. с. продажнаго формола въ 100 кб. см. воды) и тогда

через короткий промежуток времени происходит реакция восстановления съ образованиемъ сначала прозрачной, а затѣмъ интенсивно окрашенной жидкости.

При моихъ опытахъ примѣнялся растворъ 1 гр. продажнаго хлорнаго золота въ 200 к. с., растворъ карбоната той же концентраціи, какъ и въ опытахъ Жигмонди, продажный формоль 40% содержания (концентрація опытовъ Жигмонди). Нижеслѣдующая таблица даетъ сопоставленіе результатовъ; во всѣхъ опытахъ воды взято 100 к. с.

№№	Количество раствора въ кб. см.			Послѣдовательность смѣшиванія.	Условіе выдѣленія
	Au Cl ₃	K ₂ CO ₃	фор- моль		
1	4	2	3	Au Cl ₃ → K ₂ CO ₃ → фор- моль	Кипяченіе
2	4	4	3	тоже	Кипяченіе
3	4	2	3	Au Cl ₃ → формоль → K ₂ CO ₃	Кипяченіе
4	4	4	3	тоже	Нагрѣтая до кипѣнія смѣсь оставлена ох- лаждаться.
5	4	4	3	Au Cl ₃ → K ₂ CO ₃ → фор- моль	Смѣсь оставлена при обыкновенной температурѣ.

При опытѣ № 1 немедленно получился рубиновокрасный растворъ съ очень сильной опалесценціей, въ толстомъ (4—5 кб. см.) слое сильная муть, при опытѣ № 2 образованію краснаго раствора предшествовало образованіе скоропреходящихъ сначала синей, а затѣмъ фіолетовой окраски.

Выдѣленіе гранулъ въ растворахъ №№ 3, 4 и 5 требовали болѣе или менѣе продолжительное время (отъ нѣсколькихъ часовъ до сутокъ).

№ опыта .

- 1—Немедленно при охлажденіи — рубиновокрасный растворъ, кажущійся совершенно мутнымъ при толщинѣ слоя 5 см.
- 2—Растворъ нѣсколько болѣе красный, чѣмъ предыдущій, сильная опалесценція
- 3—тоже
- 4—Рубиново красный прозрачный растворъ
- 5—Окраска и опалесценція, какъ № 1.

Прибавленіе возстановителя, (формальдегида) ранѣе предварительнаго введенія карбоната даетъ возможность получить растворъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. (Подъ ультрамикроскопомъ подобные растворы характеризуются оранжевымъ полемъ и немногими зеленоватыми ультрамикронами). Вышеприведенные опыты показываютъ, что различіе въ свойствахъ получаемыхъ золотыхъ гидрозолей обуславливается условіемъ возстановительнаго процесса, а отсюда слѣдуетъ, что такие растворы суть ничто иное, какъ результатъ различныхъ стадій возстановленія, иными словами—мы имѣемъ здѣсь системы, состоящія изъ молекулъ золота въ комбинаціи съ молекулами тѣхъ веществъ, которыя получаютъ какъ промежуточные соединенія при возстановленіи хлорнаго золота.

§ 17. Отличіе псевдорастворовъ отъ истинныхъ растворовъ усматривалось прежде всего въ различіяхъ осмотического ихъ давленія; это послѣднее опредѣлялось какъ непосредственно, такъ равно изъ наблюденія пониженія температуры замерзанія растворовъ, повышенія температуры кипѣнія и пониженія упругости пара. Опыты различныхъ авторовъ показали, что осмотическое давленіе псевдорастворовъ обладаетъ весьма малой величиной, вслѣдствіе того весьма малы и температурныя разницы, вызываемыя прибавленіемъ дисперсоида къ данному растворителю. Малая величина для пониженія температуры замерзанія обуславливаетъ вычисленія высокихъ атомныхъ вѣсовъ для коллоидовъ. Такъ напр.,

молекулярный вѣсъ бѣлка давался числомъ 14700. Являлось вообще сомнѣніе о надежности подобнаго рода опредѣленій, так. обр., Мальфитано и Мишель ¹⁾ пришли къ заключенію при опредѣленіи молекулярнаго вѣса коллоидальной окиси желѣза о полной непримѣнности метода депрессіи къ псевдорастворамъ. Думанскій ²⁾ воспользовался для опредѣленія молекулярнаго вѣса того же вещества слѣдующимъ способомъ: фильтрованіемъ черезъ коллодонный мѣшокъ гидрозоля онъ достигъ выдѣленія изъ гидрозоля нѣкоторой части электролита, убѣждался при этомъ, что концентрація электролита въ коллодонномъ мѣшкѣ и фильтратѣ была одинакова и опредѣлялъ тогда температуру замерзанія псевдораствора, не прошедшаго черезъ мѣшокъ и температуру замерзанія фильтрата. Разница между двумя этими величинами давала величину депрессіи для псевдорастворовъ и такимъ путемъ опредѣлялся молекулярный вѣсъ псевдораствореннаго вещества: была получена величина для молекулярнаго вѣса — 3122.

Несомнѣнно, что величины депрессіи настолько незначительны (напр. въ опытахъ Думанскаго 0,01 градуса,) что едва ли нужно говорить о томъ, что подобнаго рода опредѣленія имѣютъ лишь ориентировочный характеръ. Однако же косвеннымъ путемъ можно убѣдиться, что законы газоваго состоянія настолько же примѣнимы къ псевдорастворамъ, насколько примѣнимы они къ истиннымъ растворамъ. Именно изученіе Броуновскаго движенія съ количественной стороны, начатое съ 1906 года Сведбергомъ, получило, какъ мы выше видѣли въ опытахъ Перрена, такую разработку, согласно которой размѣръ грануль не игралъ роли при приложеніи газовыхъ законовъ къ псевдорастворамъ, при условіи конечно весьма сильнаго ихъ разведенія ³⁾.

¹⁾ G. Malfitano и Michel C. rend 143, 1141—1143. 1907.

²⁾ А. В. Думанскій Ж. Р. Ф. Х. О. 43, стр. 546, 1911.

³⁾ Svedberg. Gedenkböck aangeboden aan van Bemmelen 1910, S. 133.

Съ точки зрѣнія ученія о продуктахъ присоединенія указанная особенность псевдорастворовъ интерпретируется слѣдующимъ образомъ. Между гранулами продукта присоединенія и молекулами того или другого химическаго вещества не существуетъ никакой разницы по качеству; количественное же различіе въ величинѣ гранулъ и молекулъ и сказывается именно въ малой величинѣ осмотическаго давленія псевдорастворовъ. Тотъ фактъ, что часть продукта присоединенія можетъ распадаться въ смыслѣ перехода нѣкотораго количества электролита въ дисперсную фазу, является превращеніемъ того же порядка, какой наблюдается для истинныхъ растворовъ. Состояніе хлористаго натрія, напр., въ водномъ растворѣ опредѣляется равновѣсіемъ между продуктами электролитической диссоціаціи, іонами Na и Cl — съ одной стороны и недиссоціированными молекулами NaCl — съ другой. Совершенно также состояніе гранулъ псевдорастворовъ дается равновѣсіемъ между концентраціей самого продукта присоединенія съ концентраціями продуктовъ его распада.

Электропроводность псевдорастворовъ дается незначительными числами обычно въ 1,5 — 3 раза больше, чѣмъ электропроводность воды, такъ напр. для воды съ удѣльной водопродностью $0,81 \cdot 10^{-6}$ удѣльная электропроводность платиноваго золя $= 1,14 \cdot 10^{-6}$ до $1,59 \cdot 10^{-6}$; въ случаѣ золей гидратовъ окисей непосредственно получаютъ большія величины (въ моихъ опытахъ электропроводность золя желѣза $25 \cdot 10^{-6}$, въ то время какъ электропроводность воды была $7,3 \cdot 10^{-6}$). Мальфитано опредѣлялъ электропроводность собственно коллоидовъ¹⁾, пользуясь примѣрно тѣми же способами, какъ мы видѣли у Думанскаго. Коллоидальные растворы фильтровались черезъ коллодонный мѣшокъ, въ которомъ оставались гранулы псевдораствора. Обнаружено было, что электропроводность фильтрата и электропроводность ос-

1) G. Malfitano, C. rend. 139. 1221—1223, 1904.

татка въ коллоидномъ мѣшкѣ были одинаковы, отсюда слѣдуетъ, что гранулы коллоида не принимаютъ участія въ прохожденіи электрическаго тока ¹⁾).

Съ точки зрѣнія нашей теоріи, удѣльная электропроводность служитъ показателемъ распада гранулъ продуктовъ присоединенія, — чѣмъ значительнѣе удѣльная электропроводность, тѣмъ больше имѣется на лицо проводящихъ іоновъ, а эти послѣдніе происходятъ засчетъ распада такихъ гранулъ.

§ 18. Съ точки зрѣнія общей химіи защитительное дѣйствіе и взаимное осажденіе коллоидовъ находятъ для себя также достаточное объясненіе. Если при смѣшиваніи двухъ электролитовъ мы можемъ реализовать постепенный переходъ отъ истиннаго раствора къ псевдораствору, если при взаимодействіи переменныхъ количествъ псевдораствора и электролита реализуется переходъ отъ псевдораствора къ истинному раствору, то естественно ожидать, что переменныя количества двухъ псевдорастворовъ могутъ дать возможность перехода отъ одного псевдораствора къ другому псевдораствору. Нижеслѣдующее сопоставленіе иллюстрируетъ сказанное.

Таблицу см. на 45 стр.

Что защитительное вліяніе коллоидовъ не представляетъ изъ себя обособленной категоріи явленій, совершенно ясно вытекаетъ изъ указанной интерпретаціи. Всякая система, полученная при взаимодействіи двухъ коллоидовъ и принадлежащая къ области убывающихъ осадковъ, можетъ быть объяснена защитительнымъ вліяніемъ. Указанная интерпретація даетъ опредѣленный стимулъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій: необходимо выяснитъ характеръ продуктовъ присоединенія, происходящихъ при взаимодействіи двухъ псевдорастворовъ — установить принадлежность этихъ продуктовъ присоединенія къ опредѣленной категоріи классификаціонной системы. Жигмонди, рассматривая причину защитительнаго дѣйствія желатинны на золотой золи опредѣленно высказывается за „соеди-

¹⁾ Richter. Zeit. Phys. u Chem. 80, 468.

неніе частичекъ” этихъ веществъ (Lehrbuch S. 120); такъ $\frac{6}{1000}$ миллигр. не защищаютъ отъ свертыванія 10 кб. см. золотого раствора, раствореннаго въ 23 кб. см. воды; защити-

Реагирующія системы		Область возрастающаго осадка	Область убывающаго осадка
Истинный растворъ и истинный растворъ	Жидкая фаза	Истинный растворъ	Ложный растворъ
	Твердая фаза	Продукты присоединенія класса I—III.	Продукты присоединенія класса IV—V.
Истинный растворъ и ложный растворъ	Жидкая фаза	Ложный растворъ	Истинный растворъ
	Твердая фаза	Продукты присоединенія класса IV—V	Продукты присоединенія класса I—III
Ложный растворъ и ложный растворъ	Жидкая фаза	Ложный растворъ	Ложный растворъ
	Твердая фаза	Продукты присоединенія класса IV—V	Продукты присоединенія класса IV—V

тельное дѣйствіе обнаруживается однако въ томъ случаѣ, если золотой растворъ будетъ сначала разведенъ въ 3 к. см. воды и затѣмъ спустя 10 мин. будетъ прибавлено еще 20 кб. см. воды. Что въ опытахъ осажденія золей электролитами выступаетъ на первое мѣсто характеръ химическихъ взаимодействій, особенно опредѣленно устанавливается химіей бѣдковыхъ веществъ.

Такъ напр., Паули ¹⁾ показали, что для тяжелыхъ металловъ коагуляція бѣлка обусловливается концентраціями прибавляемаго раствора совершенно иначе, чѣмъ для случая, напр., щелочно-земельныхъ металловъ. Въ то время, какъ въ послѣднемъ случаѣ моментъ свертыванія опредѣляется относительно высокими концентраціями, въ то время, какъ переходъ черезъ такую концентрацію даетъ максимумъ осадка, въ случаѣ солей тяжелыхъ металловъ уже относительно слабая концентрація вызываетъ осажденіе, съ увеличеніемъ концентрации достигается максимумъ осадка, съ дальнѣйшимъ ростомъ концентраціи осадокъ убываетъ съ тѣмъ, чтобы дальше дойти до нуля. Подобныя явленія наблюдались, напр., въ случаѣ CuSO_4 и AgNO_3 : для CuSO_4 ясно выражень переходъ черезъ максимумъ осадка съ послѣдующимъ раствореніемъ въ избыткѣ реактива; въ случаѣ AgNO_3 альбуминъ растворяется мало и увеличеніе осадка съ увеличеніемъ концентрации рѣзко обнаружено не было.

Галеотти ²⁾, изучая осажденіе альбумина при дѣйствіи указанныхъ солей съ точки зрѣнія химическихъ равновѣсій, пришелъ къ заключенію, что здѣсь имѣютъ мѣсто образованія нестойкихъ химическихъ соединеній переменнаго состава, образованныхъ цѣлыми частицами бѣлковыхъ веществъ и солей тяжелыхъ металловъ.

§ 19. Взглядъ на химию коллоидовъ какъ на главу общей химіи и въ связи съ этимъ изученіе взаимодѣйствія коллоидовъ какъ реакцій между химическими соединеніями сложнаго состава высказанъ весьма многими изслѣдователями. Достаточно привести здѣсь взгляды Жордиса, Дюкло и Фанъ-Беммелена.

Въ представленіи Жордиса ³⁾ главное вниманіе обращается

¹⁾ Pauli, Beitr. z. chem. Phys. u. Path., 5, 27—55. 1903; 6, 233, 1905.

²⁾ Galeotti. Z. physiolog. Chemie 40; 492—549; 1904.

³⁾ Jordis, Sitzungsber d. phys.-med. Soc. Erlangen. 36, 47—107; Z. f. Elektr. 10, 509—518.

на тотъ фактъ, что золи въ большинствѣ случаевъ не представляютъ псевдорастворовъ чистыхъ веществъ, но содержатъ малое количество постоянныхъ примѣсей. Эти послѣднія считаются Жордисомъ необходимѣйшей составной частью золя—они служатъ золеобразователями. Если, напр., значительное количество ѣдкаго натра переводитъ кремневую кислоту въ истинный растворъ, то при маломъ его относительномъ количествѣ (15 молекулъ SiO_2 на 1 мол. NaOH) происходитъ уже псевдорастворъ. Каждый золь находится въ нестойкомъ состоянii—въ состоянii начинающагося отдѣленія самыхъ малыхъ частичекъ и процессъ свертыванія представляетъ ничто иное, какъ собираніе таковыхъ частичекъ въ большія группы; толчекъ къ свертыванію даетъ реакція между золеобразователями. Если коллоидальная кремневая кислота получена при помощи щелочнаго золеобразователя, то сама она должна показывать натуру кислоты, т. е. электро-отрицательный части системы и должна перемѣщаться къ аноду. Наоборотъ, золь гидрата желѣза, полученнаго при помощи соляной кислоты, является щелочной (электроположительной) частью всей системы и онъ долженъ перемѣщаться къ катоду.

Съ точки зрѣнія Жордиса, въ псевдорастворахъ происходятъ реакціи золеобразователей, а вмѣстѣ съ тѣмъ получаемые продукты—осадки должны обладать характерами нормальныхъ химическихъ соединений; отсутствіе простыхъ стехиометрическихъ отношеній въ составѣ подобныхъ веществъ Жордисъ объясняетъ тѣмъ, что получаемые осадки аналогичны растворамъ и что формула съ простымъ стехиометрическимъ отношеніемъ принадлежать только твердымъ фазамъ. Въ частномъ случаѣ золь гидрата окиси желѣза Жордисъ разсматриваетъ его, какъ „растворимое промежуточное вещество” между конечными стадіями, опредѣляемыми чистымъ хлорнымъ желѣзомъ и чистымъ гидратомъ окиси желѣза. (Сравни Jordis, Gedenboek aangeboden aan van Bemmelen, 1910 S. 214—225).

Представленіе Дюкло сводится къ допущенію веществъ сложнаго состава, засчетъ которыхъ происходятъ реакціи въ коллоидальныхъ системахъ ¹⁾. Напр., при взаимодействіи желтой кровяной соли и солей мѣди происходятъ, согласно автору, вещества, составъ которыхъ мѣняется въ предѣлахъ формулъ $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Cu}_{1,36} \text{K}_{1,36}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Cu}_{1,94} \text{K}_{0,2}$. Въ случаѣ гидрозольа желѣза выпадаетъ гель, въ составѣ котораго имѣется Fe_2O_3 , и FeCl_3 , гдѣ n обладаетъ переменною величиной меньше 1; сѣрнистый кадмій, получаемый осажденіемъ сульфата, представляетъ вещество, въ составѣ котораго на частицу сѣрнистаго кадмія имѣются доли молекулъ сульфата и сѣроводорода.

Коагуляція подѣ влияніемъ электролитовъ соотвѣтствуетъ реакціямъ двойнаго обмѣна; такимъ образомъ, напр., въ желѣзосинеродистой мѣди $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Cu K}_{1,94}$, калий будетъ эквивалентно замѣщается Н, Ва, Al, и т. д., вслѣдствіе чего будетъ происходить осажденіе—переходъ зольа къ гелю. Въ этомъ же смыслѣ золь гидрата желѣза, состава $35 \text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{FeCl}_3$, будетъ свертываться эквивалентными количествами аніоновъ сѣрной, лимонной, хромовой, угольной и др. кислотъ.

Дюкло принимаетъ далѣе, что золь содержитъ электролитъ въ качествѣ активной своей части и отъ содержанія этой активной части зависитъ стойкость зольа; отъ этой активной части зависитъ и малое осмотическое давленіе и малая электропроводность.

Взгляды фанъ Беммелена на химическую природу коллоидовъ создались прежде всего на работахъ его по вопросу о поглощеніи воды гидратами окисловъ (См. *Die Absorption Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption von J. M. van Bemmelen, Dresden (1911).*

¹⁾ Duclaux. Recherches sur les substances colloïdales Thèse Paris 1904; далѣе C. rend. 138, 144—146; 571—572, 709—710, 1904; 140. 1411, 1544, 1905, 143 296, 344. 1906.

Была прежде всего изучена оловянная кислота, кремневая кислота, гидратъ окиси марганца, гидраты окисей жѣлѣза и хрома. Количество поглощаемой воды мѣняется въ зависимости отъ давленія и температуры—происходятъ образованія съ переменнымъ содержаніемъ воды, какъ бы предшественники химическихъ соединеній. Беммеленъ называетъ такія вещества „абсорпціонными соединеніями“, понимая подъ ними образованія, происходящія изъ поглощающаго твердаго тѣла и тѣми веществами, которыя вовлекаются изъ раствора. Въ этомъ смыслѣ обозначеніе указанныхъ гидратовъ при помощи формулъ вродѣ $Al_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$ представляется невѣрнымъ, такъ какъ количество поглощенной воды измѣняется въ широкихъ предѣлахъ.

Фанъ Беммеленъ рассматриваетъ выдѣленіе коллоидальныхъ гелей какъ процессъ раздѣленія системы на 2 слоя. Однородная смѣсь двухъ веществъ А и В можетъ подъ вліяніемъ различныхъ условій, особенно при измѣненіи температуры, перейти въ систему изъ двухъ фазъ L_1 и L_{11} , причемъ L_1 представляетъ растворы вещества В въ вещества А, L_{11} —наоборотъ—вещества А въ веществѣ В.

Выдѣляющемуся гелю присуща особенная сотовая структура и особый характеръ абсорпціоннаго соединенія съ переменнымъ составомъ реагирующихъ родовъ молекулъ; это есть полужидкій растворъ L_1 , въ ячейкахъ котораго включенъ растворъ L_{11} , L_1 состоитъ изъ абсорпціоннаго соединенія съ большимъ количествомъ А и малымъ В.

L_{11} представляетъ растворъ, въ которомъ имѣется малое количество А при большомъ количествѣ В. Коллоидальный золь представляетъ систему, въ которой начинается выдѣленіе фазы L_1 ; свертываніе есть продолженіе того же процесса раздѣленія фазъ L_1 и L_{11} ; при подобномъ выдѣленіи полужидкія частички фазъ L_1 и L_{11} постепенно даютъ ячеистую или сотовую структуру геля.

Такимъ образомъ золи суть неоднородныя системы съ фазами L_1 и L_{11} ; будучи таковыми онѣ не показываютъ признаковъ истинныхъ растворовъ, обладаютъ нулевымъ или весьма

малымъ осмотическимъ давлѣніемъ, трудно диффундируютъ и почти не проводятъ электрическаго тока. Если въ систему изъ двухъ фазъ L_1 и L_{11} внести третье вещество C_1 , то произойдетъ его распредѣленіе между фазами L_1 и L_{11} и коэффициентъ распредѣленія будетъ зависѣть отъ различныхъ факторовъ: растворимости C въ A и B , вліянія присутствія B и A на эту растворимость,—однимъ словомъ, не будетъ величиной постоянной. При нѣкоторыхъ обстоятельствахъ C можетъ подвергаться химическому измѣненію, напр. подъ вліяніемъ воды — гидролитическому распаду; и тогда продукты распада станутъ распредѣляться между фазами L_1 и L_{11} . Подобная точка зрѣнія позволяетъ объяснить разложеніе солей при абсорпціи, избирательную абсорпцію того или другого іона соли, вызывающей свертываніе золя.

§ 20. Вышеприведенный матерьялъ показываетъ, что интерпретація химіи коллоидовъ съ точки зрѣнія теоріи о продуктахъ присоединенія имѣетъ прочное обоснованіе. Въ прошлогоднемъ докладѣ моемъ (въ годовичномъ общемъ собраніи Общества естествоиспытателей 12 марта 1912 г.) подъ заглавіемъ: „Принципъ интензивности свойствъ вещества“ (Эволюціонный принципъ въ химіи) было показано, что теорія продуктовъ присоединенія составляетъ ту единую идею, которая обнимаетъ собой разнообразныхъ представителей вещества. Когда теперь съ той же точки зрѣнія устанавливается возможность объясненія фактовъ коллоидальной химіи, то и самая теорія о продуктахъ присоединенія получаетъ еще новую опору.

Каждое новое представленіе, разъ оно имѣетъ подъ собой логическія обоснованія, должно направлять въ опредѣленную сторону опытные изслѣдованія. Теорія о продуктахъ присоединенія выдвигаетъ на первую очередь слѣдующіе пункты.

1) Изученіе перехода отъ кристаллоидовъ къ коллоидамъ и обратно при измѣненіи концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ. Иными словами—изученіе такихъ равновѣсныхъ системъ, когда имѣетъ мѣсто выдѣленія грануляр-

ныхъ дисперсоидовъ на ряду съ дисперсоидами молекулярными. Въ данное время въ моей лабораторіи производится В. Ф. Зигелемъ изученіе равновѣсій въ системахъ, построенныхъ изъ KOH , Zn , и H_2SO_4 и воды. Въ изслѣдованіи изъ лабораторіи Арреніуса О. Klein ¹⁾ настаиваетъ на томъ что данныя системы не даютъ псевдорастворовъ, въ то время какъ съ развиваемой здѣсь точки зрѣнія мы при надлежащихъ концентраціяхъ должны имѣть область съ выдѣленіемъ продуктовъ присоединенія, и потому вовсе не исключается и возможность образованія псевдорастворовъ.

2) Направленіе изученія равновѣсій въ указанномъ смыслѣ выдвигаетъ вопросъ о длительности существованія продуктовъ присоединенія 5-й группы моей классификаціи, выступаетъ задача объ опредѣленіи конечныхъ стадій равновѣсія. Подобная задача была предметомъ изслѣдованія Д. Е. Діонисьева (работа нынѣ печатается) и ему удалось показать, что въ системахъ, построенныхъ изъ Mg Cl_2 , NH_3 и воды мы въ области убывающихъ осадковъ встрѣчаемся съ выдѣленіемъ продуктовъ присоединенія, конечнымъ продуктомъ распада которыхъ служитъ гидратъ окиси магнія.

3) Выдѣляющійся въ данной равновѣсной системѣ продуктъ присоединенія переменнаго состава переходитъ въ новыя образованія, притомъ образованія простѣйшаго состава. Въ этомъ смыслѣ интерпретируются опыты, производимые Н. Н. Стасевичемъ.

На примѣрѣ разновѣсія системы изъ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 и H_2O ему удалось показать распадъ продуктовъ присоединенія области убывающихъ осадковъ и притомъ распадъ во времени. Работа эта готовится къ печати. Повидимому характеръ перехода въ области убывающихъ осадковъ можетъ быть представленъ слѣдующей послѣдовательностью во времени: а) продукты присоединенія 5 группы, б) амміакаты—

¹⁾ О. Klein. Z. anorg. Ch. 74, 157. (1912). Сравни. Hantzsch Z. an. Ch. 30, 289 (1902), Jdem., ibid. 75, 311 (1912).

соли съ характеромъ комплексныхъ образованій и с) гидраты окиси мѣди съ переменнымъ количествомъ воды.

Производящіяся нынѣ М. Θ. Глаголевымъ аналогичныя изслѣдованія равновѣсій въ системахъ изъ Cu SO_4 , H_2O и NH_3 имѣютъ въ виду еще болѣе прецизировать основную задачу и увеличить фактической матерьяль.

4) Образованіе продуктовъ присоединенія связано съ природой реагирующихъ веществъ; въ этомъ смыслѣ и образованіе псевдорастворовъ должно быть связано съ природой реагирующихъ родовъ молекулъ. Въ почвенныхъ образованіяхъ мы имѣемъ также системы, построенныя изъ продуктовъ присоединенія, какъ мною указывалось еще съ 1904 г. Нынѣ предстоитъ выяснитъ вопросъ о вліяніи на золеобразовательный процессъ въ частности такихъ компонентовъ почвы, какъ гидраты желѣза и алюминія, даѣе вліяніе веществъ гумуса. Задача эта рѣшается въ настоящее время опытами С. М. Муравлянскаго.

5) Свертывающая способность зелей согласно ученію о продуктахъ присоединенія соотвѣтствуетъ лишь одной точкѣ изотермы въ области возрастающихъ осадковъ. Этой точкѣ приписывается особое значеніе въ смыслѣ характеристики коллоидовъ, какъ это видно изъ опытовъ Фрейндлиха, произведенныхъ въ лабораторіи Оствальда. Выяснитъ этотъ вопросъ съ точки зрѣнія продуктовъ присоединенія имѣютъ задачу производящіяся Д. Е. Діонисьевымъ опыты надъ взаимодействіемъ между коллоидальнымъ сѣрнистымъ мышьякомъ и растворами различныхъ электролитовъ.

6) Въ частности, по отношенію къ методамъ изслѣдованія мною примѣненъ былъ методъ спектрофотометрическаго изученія коллоидальнаго гидрата окиси желѣза. Въ силу общей теоріи, уменьшеніе во времени коэффициента погасанія, происходящее въ системахъ изъ $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCl и H_2O , объясняется распадомъ продуктовъ присоединенія и намъ предстоитъ рѣшить вопросъ о характерѣ получающихся продуктовъ распада. Эта задача рѣшается опытами, производящимися Е. А. Алексѣевой; здѣсь прежде всего измѣненіе удѣльной

электрoпроводности во времени можетъ дать отвѣтъ на вопросъ о томъ, происходятъ ли въ дисперсной системѣ новые продукты присоединенія или же распадъ идетъ непосредственно въ сторону образования ионныхъ дисперсоидовъ.

Приведенные выше примѣры работъ, производящихся въ нашей лабораторіи, показываютъ, какъ разнообразны могутъ быть задачи, предусматриваемыя приложеніемъ ученія о продуктахъ присоединенія къ химіи коллоидовъ. Далѣе мы видимъ, что это ученіе включаетъ какъ часть цѣлаго существовавшія до настоящаго времени представленія о коллоидахъ выдающихся специалистовъ въ этой области, причемъ вводятся нѣкоторыя видоизмѣненія, которыя вызываютъ не противорѣчія, а служатъ лишь къ большому усовершенствованію общей картины.

Варшава. Январь 1913 года.



Изъ химической лабораторіи Варшавскаго Университета.

РАВНОВѢСІЕ ВЪ СИСТЕМАХЪ
ПОСТРОЕННЫХЪ ИЗЪ СЪРНИЧКОВОЙ СОЛИ
ѢДКАГО КАЛИ И ВОДЫ.

Студ. В. Ф. Зигеля.



ВАРШАВА

—
ТИПОГРАФІЯ ВАРШАВСКАГО УЧЕБНАГО ОКРУГА.
Краковское Предмѣстье № 3.

—
1913.

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго
Варшавскаго Университета.

Ректоръ *И. Н. Треницына.*

Изъ химической лабораторіи Варшавскаго Университета.

Равновѣсіе въ системахъ, построенныхъ изъ сѣрноцинковой соли, ѣдкаго кали и воды.

Студ. В. Ф. Зигеля.

Изслѣдованіе равновѣсія въ системахъ цинковыхъ солей, КОН и воды получаетъ особый интересъ, благодаря развиваемому въ послѣдніе годы проф. Куриловымъ ¹⁾ „принципу интенсивности свойствъ вещества“. Разсматривая литературу по данному вопросу, мы находимъ слѣдующее:

Въ 1901 году проф. Куриловъ ²⁾, изучая дѣйствіе КОН и NH_3 на Zn Cl_2 и Zn SO_4 , указываетъ, что дѣйствіе этихъ щелочей на вышеупомянутыя соли протекаетъ

¹⁾ Куриловъ. Къ ученію объ амміакахъ. Екатеринбургъ. 1905 г. Куриловъ. Принципъ интенсивности свойствъ вещества. 1911 г. Куриловъ. Химія коллоидовъ. 1913 г.

²⁾ Куриловъ. Извѣстія Императорской Академіи Наукъ. Томъ XIV. Январь 1901 г.

вполнѣ аналогично и различается лишь количественно, а не качественно.

Въ 1902 г. Hantzsch ¹⁾, изслѣдуя электропроводность и скорость омыленія $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ свѣже — приготовленными щелочными растворами цинковыхъ солей, приходитъ къ заключенію (стр. 302) что „гидратъ окиси цинка, вообще, слабая кислота и въ среднихъ концентраціяхъ даже въ избыткѣ щелочи можетъ давать чрезвычайно малое количество цинката, и, вѣроятно, образуетъ псевдорастворъ”.

Далѣе Rubenbauer ²⁾ на основаніи растворимости, Herz ³⁾ изъ опытовъ діализа приходятъ къ тому же выводу, что и Hantzsch. Однако Kremann ⁴⁾, изслѣдуя числа переноса іоновъ цинка въ щелочной средѣ, отрицаетъ возможность образованія коллоида, допуская возникновеніе цинкатовъ.

Въ 1905 г. появляется работа проф. Курилова ⁵⁾, въ которой авторъ реализовалъ переходъ отъ кристаллоидовъ къ коллоидамъ. (Равновѣсіе въ системѣ ZnCl_2 , NH_3 и H_2O). Это изслѣдованіе имѣетъ большое значеніе въ томъ смыслѣ, что даетъ экспериментальное подтвержденіе гипотезы „непрерывной цѣпи”, объясняетъ связь между продуктами присоединенія съ одной стороны и псевдорастворами съ другой.

Образованіе коллоида при дѣйствіи избытка амміака на сѣрноцинковую соль показано было затѣмъ Зубковской ⁶⁾.

¹⁾ Hantzsch. Z. anorg. Chem. В 30, 289.

²⁾ Rubenbauer. Z. anorg. Chem. В. 30; 333.

³⁾ Herz. Z. anorg. Chem. В. 31, 454.

⁴⁾ Kremann. Z. anorg. Chem. В. 33, 94; В. 35, 53.

⁵⁾ Куриловъ. Z. f. Elektroch. 1906. 209. Ж. Р. Ф. Х. О. т. 38, 820.

⁶⁾ Зубковская. Ж. Р. Ф. Х. О. 39, 989.

Наконецъ, послѣдняя работа Klein'a ¹⁾, касающаяся равновѣсія въ растворахъ цинковыхъ солей, КОН, NaOH и воды, появилась въ 1912 г.

Klein отрицаетъ ²⁾ образование коллоида при дѣйствіи избытка щелочи на $Zn SO_4$, но, повидимому авторъ, совершенно упустилъ изъ виду то, что коллоиды измѣнчивы во времени, что и въ данномъ случаѣ образование псевдораствора могло имѣть мѣсто, но могло быть лишь промежуточной стадіей, подвергшейся въ скоромъ времени распаду, наконецъ, что при томъ способѣ изслѣдованія, какимъ онъ пользовался, уловить эту кратковременную фазу, можетъ быть, было даже невозможно.

Съ точки зрѣнія принципа интенсивности свойствъ вещества при опредѣленныхъ концентраціяхъ молекулъ КОН, $ZnSO_4$ и H_2O должна получиться область съ выдѣленіемъ продуктовъ присоединенія, а потому не исключается возможность образованія псевдораствора. Цѣлью этой работы и является установленіе, къ какой группѣ нужно отнести образующіеся продукты присоединенія и возможно ли слѣдовательно ожидать образованія коллоидальной фазы.

Объектомъ для изслѣдованія равновѣсія служили $Zn SO_4$, КОН и H_2O . Опыты велись по методу, разработанному проф. Куриловымъ.

Къ двѣнадцати растворамъ КОН, постепенно возрастающей концентраціи (объемъ каждого 225 куб. см.) прибавлялось 25 куб. см. $Zn SO_4$ (0,9972—N). Полученныя смѣси взбалтывались 6 часовъ; черезъ 7 дней растворы снимались съ отстоявшихся осадковъ и подвергались анализу.

Цинкъ опредѣлялся по методу Reinhardt'a ³⁾ и Ihle. Остатокъ SO_4 " — обычнымъ вѣсовымъ путемъ, осажда

¹⁾ Klein. Z. anorg. Chem. 74. 157.

²⁾ Cp. Hantzsch. Z. anorg. Chem. 75. 371.

³⁾ Edgar J. Smith. Quantitative Elektroanalyse. 1908.

$BaCl_2$. Результаты опытовъ приведены въ таблицѣ, причемъ всѣ данныя представляютъ количества реагирующихъ родовъ молекулъ для объема 250 куб. см., перечисленные на граммо-эквиваленты.

№ №	Составъ исходной смѣси.		Составъ равновѣсной жидкой фазы.		Составъ равновѣсной твердой фазы.		
	Объемъ 250 куб. см.				Zn 2	SO_4 2	Zn 2
	Zn SO_4 2	КОН					
1	0,02493	0,00512	0,01869	0,02349	0,00624	0,00144	3,33
2	0,02493	0,00921	0,01363	0,02237	0,0113	0,00256	3,41
3	0,02493	0,0133	0,00948	0,02153	0,01545	0,0034	3,54
4	0,02493	0,01739	0,00321	0,02048	0,02172	0,00445	3,88
5	0,02193	0,02148	0,00039	0,02135	0,02454	0,00358	5,85
6	0,02493	0,02558	0,00003	0,02487	0,0249	0,00006	414
7	0,02493	0,04092	0	0,02493	0,02493	0	∞
8	0,02493	0,06138	0,00032	0,02456	0,02461	0,00037	65,51
9	0,02193	0,08184	0,00101	0,02391	0,02392	0,00102	22,45
10	0,02493	0,1023	0,00277	0,02489	0,02216	0,00004	553
11	0,02493	0,12276	0,382	0,02367	0,02111	0,00126	15,75
12	0,02493	0,15345	0,00491	0,02451	0,02002	0,00042	46,67

Разсматривая эти данныя, замѣчается, что по мѣрѣ увеличенія количества вводимаго КОН, осадокъ возрастаетъ № № 1, 2, 3, 4, 5, 6, достигаетъ максимума въ № 7, а затѣмъ начинаетъ медленно убывать, растворяясь въ избыткѣ реактива.

Сѣрная кислота претерпѣваетъ интересное измѣненіе: въ началѣ количество ея въ осадкѣ возрастаетъ (до № 4), затѣмъ быстро падаетъ и въ № 6 твердая фаза заключаетъ лишь слѣды SO_4 ". Въ № 7 ея совершенно нѣтъ. Появляясь снова въ № 8, она находится до № 12 въ незначительномъ количествѣ, сильно варьируя. Чтобы опредѣлить, въ видѣ какого соединенія находится SO_4 " въ осадкѣ, было подсчитано отношеніе цинка къ SO_4 ". Отношенія эти указываютъ что на днѣ лежитъ продуктъ присоединенія измѣнчиваго состава (III или IV группы, по систематикѣ проф. Курилова), причемъ коэффициенты присоединенія (такъ назыв. основныя соли можно выразить общей формулой: $Me^{(m)}G_m$ и $Me(OH)_m$, n и есть коэффициентъ присоединенія приведены въ послѣднемъ столбцѣ таблицы, измѣняются ²⁾ въ области возрастающаго осадка, правильно увеличиваясь отъ 3,33 до 5,85; № 6—414 и въ области убывающаго осадка отъ 15,75 до 553, не подчиняясь какой бы то ни было правильности.

Разница въ свойствѣ осадковъ обѣихъ областей выразилась не только въ величинѣ коэффициента, но и во внѣшнемъ видѣ. Въ то время какъ въ первой области осадокъ объемистый, желатинозный, во второй въ нѣ-

1) Въ № № 8 и 9 концентрація КОН 0,14 и 0,22, ниже указанной въ „Handbuch des anorganischen Chemie“ Abegg. II. 2. 339, а раствореніе уже замѣтно.

2) Чумановъ. Z. f. Koll.-Chem. 9.230, перечисляя данныя этого автора, получаютъ также различные коэффициенты присоединенія, но т. к. методъ изслѣдованія былъ иной, то результаты не могутъ быть сравнимы.

сколько разъ плотнѣе, гораздо легче отстаивается, а въ послѣднихъ №№ появляются кристаллы. Въ № 12, послѣ введенія $Zn SO_4$, получающійся гидратъ растворяется вполнѣ, но затѣмъ растворъ мутнѣетъ, выдѣляя кристаллы (вѣроятно цинкаты Klein'a).

Въ виду возможности образованія продуктовъ присоединенія V группы въ области убывающаго осадка, для которыхъ характерно измѣненіе во времени, было поставлено нѣсколько опытовъ въ этомъ направленіи: была прослѣжена для области возрастающ. осадка измѣнчивость коэффициента n , а для области убывающаго осадка, гдѣ SO_4 —мало и гдѣ можно подозрѣвать образованіе цинкатовъ, опредѣлялось отношеніи $Zn : 2K$.

№ 3а—растворъ для анализа снятъ черезъ 22 часа; отношеніе цинка къ SO_4 " равно 3,31, то $n=2,31$.

№ 3б—растворъ для анализа снятъ черезъ 13 дней, отношеніе $Zn : SO_4$ "=4,26; $n=3,26$.

№ 5а—проба для анализа снята черезъ 2 сутокъ (медленное отстаиваніе) $Zn : SO_4$ "=5,98; $n=4,98$.

№ 5б—проба снята черезъ 14 дней: $Zn : SO_4$ "=6,79; $n=5,79$.

№ 11'а и 11'б — исходные растворы заключали 125 кб. см. KOH, 1,023 — N; 100 кб. см. воды и 25 кб. см. $Zn SO_4$ — 0,9972 — N. каждый. Осадокъ № 11'а послѣ взбалтыванія въ теченіи 35 минутъ отдѣлялся на центрофугѣ. Титрованіемъ соляной кислотой была найдена сумма Zn и K, затѣмъ электролизомъ опредѣлено количество Zn. По разности вычислялось приблизительное количество K. Отношеніе Zn и K=19,4.

Въ № 11'б отношеніе $Zn : 2K = 30$ опредѣлялось тѣмъ же путемъ, съ той только разницей, что осадокъ отъ раствора былъ отдѣленъ черезъ 14 дней.

№	n	n
3	Черезъ 22 часа 2,31.	Черезъ 13 дней 3,26.
5	Черезъ 2 сутокъ 4,98.	Черезъ 14 дней 5,79.
11	Отношеніе Черезъ 35 минутъ 19,4.	Zn къ K. Черезъ 14 дней 30.

Эти опыты т. о. съ несомнѣнностью показали, что если достиженія равновѣсія требуетъ большого промежутка времени для обѣихъ изученныхъ областей, тѣмъ не менѣ различіе между обѣими областями сказывается вполне определенно и глубокое измѣненіе во времени въ № 11'б выражается наиболѣе сильно. (Отношеніе Zn къ 2K возросло за 14 дней болѣе, чѣмъ въ 1,5 раза).

Необходимо упомянуть о характерной разницѣ между растворами №№ 11'а и б послѣ центрофугированья. Въ а, несмотря на сильное вращеніе, не удалось отдѣлить вполне осадка. Растворъ опалесцировалъ, но былъ прозраченъ, т. е. имѣлъ видъ коллоида. Черезъ день опалесценція исчезала, и на дно выпадали кристаллы. При отдѣленіи осадка № 11'б ничего подобнаго не на-

блюдалось, отдѣленный растворъ былъ прозраченъ, не опалесцировалъ и послѣ недѣли не выдѣлилъ никакихъ кристалловъ.

Всѣ эти данныя даютъ возможность допустить, что въ № 11'а лежалъ на днѣ продуктъ присоединенія V группы, а слѣдовательно жидкая фаза представляла коллоидальный растворъ. Т. к. анализы не указываютъ никакой разницы въ характерѣ осадковъ во всей убывающей области, то естественно распространить наше предположеніе и на всю эту область.

Для иллюстрированія этого положенія было предпринято еще ультрамикроскопическое изслѣдованіе.

Для опытовъ были взяты свѣжеприготовленные растворы. Наблюдалась слѣдующая картина.

№ № 1, 2, 3, 4 — оптическая пустота.

№ 5 — конусъ едва замѣтенъ, субмикроны если есть, то весьма въ маломъ числѣ. Отдѣльныя свѣтящіяся точки.

№ 6 — та же самая картина.

№ 7 — конусъ ясно выраженъ, съ опредѣленной синей окраской, субмикроны съ броуновскими движеніями въ большомъ количествѣ.

№ 8 — картина № 7.

№ 9 — та же самая картина, но замѣчаются частички съ радужными кольцами.

№ 10 — частицъ съ радужными кольцами много.

№ № 11, 12 — картина № 10.

Изслѣдованіе тѣхъ же растворомъ черезъ 2 дня показали, что длительность существованія коллоидальной фазы невелика и зависитъ отъ количества избытка щелочи; такъ въ № 12 черезъ 2 дня наблюдалась оптическая пустота; въ другихъ случаяхъ появилось большое количество частицъ съ диффракционными кольцами и чѣмъ выше №, тѣмъ труднѣе замѣтить присутствующіе въ небольшомъ количествѣ гранулы.

Итакъ, данные анализа, измѣненіе во времени и, наконецъ, ультрамикроскопическія изслѣдованія, находясь въ полномъ согласіи, съ несомнѣнностью доказываютъ существованіе коллоида въ области убывающаго осадка, чѣмъ и осуществляется переходъ отъ кристаллоидовъ къ коллоидамъ черезъ продукты присоединенія III или IV группы.

Подводя итогъ всей своей работѣ я пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ:

I. При дѣйствіи KOH на $ZnSO_4$ необходимо различать характеръ областей возрастающихъ и убывающихъ осадковъ.

II. Въ области возрастающаго осадка твердая фаза представляли продуктъ присоединенія непостояннаго состава т.-е. III или IV группы, для которыхъ коэффициентъ присоединенія n измѣняется отъ 3,33 до 4,88 (5,85 и 414 въ области перехода). Образование продуктовъ присоединенія $Zn(OH)_2$ и $ZnSO_4$ находится въ полномъ согласіи съ опытами Sander'a¹⁾, Bonnet, Laux и др.

III. Въ области убывающаго осадка на днѣ лежитъ продуктъ присоединенія V-ой группы и слѣдовательно растворъ является коллоидальнымъ, что согласуется съ выводомъ Hantzsch'a.

IV. Коллоидальная фаза въ упомянутой области является кратковременной и длительность существованія ея зависитъ отъ избытка щелочи.

V. Распадъ коллоидальной фазы идетъ повидимому въ сторону образования цинкатовъ и гидрата окиси. Этотъ выводъ находится въ полномъ согласіи:

¹⁾ Lieb. Ann. 9, 165.

а) съ работой Klein'a, поскольку она касается конечныхъ устойчивыхъ продуктовъ распада коллоидальной фазы;

б) съ опытами діализа Herz'a и Kremann'a, въ которыхъ имѣли мѣсто диффузія цинка и выпаденіе гидрата;

с) съ данными Kremann'a относительно чиселъ переноса іоновъ.

Работа произведена въ лабораторіи проф. В. В. Курилова.

Über die Natur der Pseudolösungen.

Von

B. KUBILOFF.

Sonder-Abdruck

aus Band 79 (1912)

der

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Archen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, F. W. KÖSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZEIGMONY-Göttingen und anderen

Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von **Leopold Voss.**

Als Gegenstück zu M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen hat zu erscheinen begonnen:

Lexikon der anorganischen Verbindungen
Dictionary of inorganic compounds
Dictionnaire des combinaisons minérales
Dizionario delle combinazioni inorganiche

von

Dr. M. K. Hoffmann

3 Bände im Gesamtumfange von etwa 2000 Seiten.

Erschienen ist:

Band I, Lief. 1: Einleitung usw. Wasserstoff bis Schwefel Nr. 1—7. 1910.	M. 4.—.
Band II, Lief. 1 u. 2: Aluminium bis Eisen Nr. 56—60. 1912.	M. 8.—.
Band III, (Teil XIII—XVI). 1910.	M. 4.—.

Inhaltsverzeichnis.

Band I

I. Einleitung. System des Lexikons. — II. Allgemeine Bemerkungen. — III. Zur Frage der Nomenklatur von anorganischen Verbindungen wie über die Frage ihrer Existenz. — IV. Quellen. — V. Verzeichnis der Elemente und ihrer Verbindungen, erste Hälfte: Wasserstoff bis Bor, H bis B; Nr. 1 bis 55.

Band II

VI. Verzeichnis der Elemente und ihrer Verbindungen, zweite Hälfte: Aluminium bis Xenon, Al bis X; Nr. 56 bis 81. — VII. Bibliographie der Atomgewichtsbestimmungen. — VIII. Bibliographie der anorganischen Kolloide. Mit Sachregister. — IX. Bibliographie der Metallegierungen. Mit Sachregister. — X. Bibliographie des Radiums. — XI. Bibliographie der seltenen Erden. Mit Sachregister. — XII. Verzeichnis von verschiedenen Bibliographien.

Band III.

XIII. Verzeichnis der Zeitschriften, ihre Abkürzungen, wie kurze synchronistische Zusammenstellung derselben. — XIV. Abkürzungen. — XV. Rechentafel. Atom- und Molekulargewichte sowie Vielfache davon, nebst Logarithmen, von A. Thiel. — XVI. Häufig gebrauchte deutsche Ausdrücke. — XVII. Nachtrag. — XVIII. Statistik der Verbindungen. — XIX. Alphabetisches Namenverzeichnis der Mineralien und Trivialnamen. — XX. Alphabetisches Formelregister (der Symbole) der Verbindungen.

Wer auf dem Gebiete der anorganischen Chemie tätig ist, wird oft als lästigen Übelstand das Fehlen eines „Lexikons der anorganischen Verbindungen“ nebst Formelregister empfunden haben. Der Verfasser des hier begonnenen Werkes hat es sich zur Aufgabe gemacht, durch Schaffung eines anorganischen Analogons zu dem Werke von M. M. Richter diese Lücke auszufüllen. Welchen Umfang die anorganische Chemie jetzt bereits angenommen hat, geht aus der Anzahl der registrierten Verbindungen (etwa 25000) hervor.

Da der Verfasser in der letzten Zeit Anlehnung an den Verein Deutscher Chemiker und an die Deutsche Chemische Gesellschaft gefunden hat und diese die Herausgabe des Werkes nicht nur durch sehr wesentliche Geldbeträge, sondern auch durch Rat und Tat unterstützen, so ist die Fortführung und der Schluß des Werkes gesichert.

Über die Natur der Pseudolösungen.

Von

B. KURILOFF.

In einer Abhandlung „Über den Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern“¹ habe ich bewiesen, daß wir den Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern in solchen Gebieten suchen müssen, wo möglichst komplexe und verschiedenartige Molekülattungen auftreten. Die Gleichgewichtsverhältnisse in Systemen aus $ZnCl_2$, NH_3 und H_2O haben das erste Beispiel solcher Übergänge geliefert.² Die Versuche von W. ZUBKOWSKAJA,³ S. TSHUMANOFF,⁴ STASSEWITZ⁵ haben dasselbe Bild der Gleichgewichtsverhältnisse für andere Zn-Salze ($ZnSO_4$, $Zn[NO_3]_2$) gegeben (vgl. SEVENTH, Internat. Kongreß, Sekt. X, B. KURILOFF, Neue Tatsachen zur Hypothese der kontinuierlich. chem. Kette⁶).

Es sind die für oben erwähnte Fälle zwei Gebiete der Gleichgewichtsverhältnisse zu unterscheiden: 1. das Gebiet der zunehmenden und 2. das Gebiet des abnehmenden Niederschlages. Im ersten Gebiete stellt die flüssige Phase eine wahre Lösung dar, die Konzentrationen der reagierenden Molekülarten entsprechen den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes, d. h. die flüssige Phase besteht aus Molekeln event. Ionen. Im zweiten Gebiete aber stellt die flüssige Phase eine Pseudolösung dar; das Massenwirkungsgesetz findet keine Anwendung, d. h. die flüssige Phase besteht aus Mizellen. Der Übergang von kristallinen zu kolloidalen Körpern ist nichts anderes als eine Änderung des Dispersitätsgrades: mit der Änderung der Konzentration ändert sich die Größe der Partikeln in der flüssigen Phase: von Molekeln event. Ionen gehen wir zu Mizellen über. Eine wahre Lösung steht im Gleichgewichte mit dem Boden-

¹ Z. f. Elektrochem. 12, 209.

² B. KURILOFF, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1906; Atti d. VI. Congresso 230, Sitz. 2. Mai 1906.

³ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1907), 989.

⁴ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 40 (1908), 476.

⁵ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 43 (1911), 354.

körper des Gebietes des zunehmenden Niederschlages, eine Pseudolösung gehört dem Gebiete des abnehmenden Niederschlages an.

Die oben erwähnten Versuche haben weiter gezeigt, daß die Bodenkörper der beiden Gebiete Additionsprodukte sind, d. h. Gebilde, die durch Anlagerung von Molekeln entstehen. Im Gebiete des zunehmenden Niederschlages haben solche Additionsprodukte eine konstante Zusammensetzung: $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, der Änderung der Konzentrationen in der flüssigen Phase ungeachtet; im Gebiete des abnehmenden Niederschlages hat der Bodenkörper eine variable Zusammensetzung: mit der Änderung der Konzentrationen der reagierenden Molekülgattungen in der flüssigen Phase ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Was nun die Additionsprodukte anbelangt, so bin ich vor einigen Jahren bemüht gewesen, eine passende Klassifikation solcher Gebilde auszuarbeiten.¹ Eine eigentliche chemische Verbindung ist durch eine große Zahl von Eigenschaften charakterisiert; aber diese lassen sich auf wenige Typen zurückführen. Eine Reihe von Eigenschaften wird durch das Gesetz der konstanten chemischen Proportionen bedingt, andere durch die Wertigkeit der Elemente; ferner gibt es Eigenschaften, die im Massenwirkungsgesetz begründet sind (konstante Dissoziationsspannung, bestimmte Löslichkeit u. dgl.); endlich stellt auch das Phasengesetz nichts anderes dar, als eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften, welche bei den Reaktionen in inhomogener Phase auftreten.

Eine typische chemische Verbindung hat die Eigenschaften aller vier Klassen, die Additionsprodukte brauchen aber nicht alle vier Grundeigenschaften aufzuweisen. Vom Standpunkte meiner Betrachtungen aus bedeutet das nichts anderes, als daß die Intensität der Eigenschaften der Änderung unterworfen ist, so daß in extremen Fällen die Intensität einer oder mehrerer Eigenschaften gleich Null wird. Nach solcher Abstufung der Eigenschaften ergeben sich bei der Klassifizierung der Additionsprodukte folgende Möglichkeiten:

¹ B. KURILOFF, Sur la théorie des ammoniakates en relation avec le problème chimique générale, *Ann. chim. phys.* (1906), 8 série S, 518 (Russisch-Jekaterinoslaw 1905). Über die Abstufung der Intensität der Eigenschaften von chemischen Verbindungen und Additionsprodukten, *Chem.-Ztg.* 1911, 110, ausführlich: *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 40, 472; 44, 1; Berichte der Warschauer Universität 1911: Prinzip der Intensität der Eigenschaften (Evolutionsprinzip in der Chemie).

Eigenschaften:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Gruppe I	×	×	×	×
„ II	○	×	×	×
„ III	○	○	×	×
„ IV	○	○	○	×
„ V	○	○	○	○

Das Zeichen ○ bedeutet, daß die Intensität der in der ersten Reihe darüber stehenden Klasse von Eigenschaften gleich Null geworden ist, das Zeichen × bedeutet, daß die entsprechende Klasse der Eigenschaften für das Additionsprodukt einen bestimmten Wert hat.

Von diesem Gesichtspunkt aus gehört der Bodenkörper im oben erwähnten Falle des Gebietes des zunehmenden Niederschlages den ersten zwei Gruppen meiner Klassifikation. Es lag nahe zu schließen, daß der Bodenkörper des Gebietes des abnehmenden Niederschlages gleichfalls den Additionsprodukten angehört, und zwar derjenigen Gruppe, für welche die Intensität der durch das Massenwirkungsgesetz (*c*-Tabelle) und die Phasenregel (*d*-Tabelle) bedingten Eigenschaften gleich Null wird. Diese Gruppe der Additionsprodukte weist noch eine andere Eigentümlichkeit auf: es zeigt nämlich ein solches Gebilde eine Änderung der Zusammensetzung mit der Zeit (*V*-Gruppe des Systems). Letztere Schlußfolgerungen wären nun aber von großer Bedeutung: sie geben die einfachste Definition für die Natur des kolloiden Zustandes: Pseudolösung oder Hydro-sol wäre dann nichts anderes als eine flüssige, makroskopisch homogene Phase bei Anwesenheit von Additionsprodukten der *V*-Gruppe des Systems und umgekehrt: im Falle der Bildung von Additionsprodukten der *V*-Gruppe müssen wir das Erscheinen einer Pseudolösung erwarten.

Diesen Schlußfolgerungen standen bis jetzt die herrschenden Vorstellungen über die Struktur der Hydrogele entgegen. Autoritäten wie BÜTSCHLI und VAN BEMMELEN zufolge weisen die Hydrogele eine „wabige“ Struktur auf. Die Annahme solcher morphologischen „Wabenstrukturen“ schließt die Möglichkeit aus, die Hydrogele als chemische Verbindungen event. Additionsprodukte zu betrachten. Ein solcher prinzipieller Unterschied ist aber nach den sorgfältigen Untersuchungen von BACHMANN nicht mehr durchführbar. Diesem Forscher zufolge¹ hat „die Gallertstruktur ein körniges Aussehen“.

¹ W. BACHMANN, *Z. anorg. Chem.* **73**, (1911), 125.

Damit fällt auch der Einwand, der gegen die Annahme erhoben werden konnte, daß die Hydrogele nichts anderes sind als Additionsprodukte der V-Gruppe des oben erwähnten Systems.

Die Koagulation der Pseudolösung soll diesen Ansichten nach nicht anders verlaufen wie ein Übergang von kolloidalen zu kristallinen Körpern bei stetiger Konzentrationsänderung des Elektrolyts; d. h. wir müssen hier zwei Gebiete unterscheiden: 1. Gebiet des zunehmenden Niederschlages (Gebiet der Pseudolösungen) und 2. Gebiet des abnehmenden Niederschlages (Gebiet der wahren Lösung).

Folgende Versuche, die ich mit Eisenoxydhydrosol und Salzsäure durchgeführt, schienen mir die letzten Ansichten zu bestätigen.

Es wurde Eisenoxydhydrosol durch zweimonatliche Dialyse mit destilliertem Wasser einer 10%igen Eisenchloridlösung gewonnen. Der Dialysator bestand aus Schweinsblase, die von Fett durch Kochen mit Wasser, Waschen mit Alkohol und nochmaligem Kochen mit Wasser befreit wurde. Die Pseudolösung im Dialysator erwarb mit der Zeit eine dunklere Farbe, wurde fast undurchsichtig und gab zuletzt eine leichte Trübung mit AgNO_3 , aber keine Reaktion auf Eisen mit Kaliumrhodanat und Ferrocyankalium. Die Analyse des Hydrosols gab für ein Liter:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.0820 \text{ g} & \text{Fe}_2(\text{OH})_6 = 0.01839 \text{ g-Mol.} \\ \text{Cl (nach CARIUS)} = 0.1876 \text{ g} & \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 0.00088 \text{ „} \end{array}$$

Die Zusammensetzung der Pseudolösung entspricht etwa Fe_2Cl_6 , 21 $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt $25 \cdot 10^{-5}$ (Leitfähigkeit des benutzten Wassers 7.3×10^{-6}) die ultramikroskopische Beobachtung zeigt einen deutlichen matten Lichtkegel (Spaltultramikroskop von ZEISS mit Bogenlicht). Die Pseudolösung scheint wegen der starken Opaleszenz ganz trübe zu sein, dünne (1—2 cm) Schichten sind vollständig durchsichtig („Portwein“-Farbe). Auf Lackmuspapier neutral reagierend.

Der Übergang von Pseudolösung (event. von Kolloid) zu wahrer Lösung (event. Kristalloid) wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Eisenoxydhydrosol realisiert. Durch fortdauernden Salzsäurezusatz zu einer gegebenen Eisenoxydhydrosolmenge läßt sich eine kontinuierliche Änderung in der Färbung von rötlichgelb bis grün beobachten. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung wurden folgende Tatsachen festgestellt:

Nach 24 Stunden verschwand die Trübung von selbst in den Proben 5, 6, 7; die Trübung der Proben 1, 2, 3 und 4 verschwindet beim Erhitzen der Gemische.

Nr.	Anzahl v. Kubikzentimeter der zugefügten Salzsäure (spez. Gew. 1.155 zu 1 ccm der Pseudolösung). Volum des Gemisches wurde bis 10 ccm mit Wasser verdünnt	Makroskopische Beobachtung	Ultramikroskopisches Bild sofort nach der Bereitung der Gemische
1	0.1	trübe, rötlichgelb	deutlicher Lichtkegel, wenige Submikronen mit Brownschen Bewegungen
2	0.25	do.	do.
3	0.5	noch trüber (Niederschlag)	deutlicher, bläulicher Lichtkegel, aufleucht. Teilchen mit Ringen
4	1.0	die Trübung wird weniger ausgeprägt	Submikronen fast nicht vorhanden, aufleucht. Teilchen erfüllen das Gesichtsfeld
5	2.0	do.	keine Submikronen
6	3.0	Pseudolösung wird allmählich durchsichtiger	do.
7	4.0	do.	do.
8	9.0	d. Trübung verschwind. Farbe — grün	optisches Vakuum

Diese Versuche beweisen, daß die Menge des Niederschlages mit der Zunahme der Salzsäure zunimmt, dann ein Maximum erreicht und schließlich der Niederschlag im Überschuß des Reaktivs sich löst. Wir haben also das gewöhnliche Bild des Überganges: das Gebiet des zunehmenden Niederschlages entspricht der Pseudolösung, das Gebiet des abnehmenden Niederschlages gehört der wahren Lösung an; letztere Schlußfolgerung ist durch ultramikroskopische Beobachtung bestätigt. Pseudolösungen sind rötlichgelbe, wahre Lösungen sind grünlich.

Die folgenden Versuche beweisen, daß die Menge des Niederschlages in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure bedeutenden Änderungen unterworfen ist.

Es wurden zu 25 ccm Eisenoxydhydrosol resp. 5.10, 25 und

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 24 Stunden
1	Trübung, sedimentiert langsam, rötlichgelb	Trübung
2	do.	Niederschlagsfarbe rötlichbraun
3	Rötlichgelb, sedimentiert schneller	do.
4	Sedimentiert schneller, grün	Niederschlag verschwunden, Lösung grün

50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.15) zugefügt, und diese 4 Gemische in den Meßkolben mit Wasser bis auf 250 ccm verdünnt.

Sofort nach der Bereitung der Lösungen wurde die Menge des Eisenoxyds in den Lösungen durch Titration mit verdünnter Lösung von SnCl_2 (1 ccm entspricht 0.00490 g Fe_2O_3) geprüft. Die Titration wurde möglichst sorgfältig ausgeführt; 10 ccm der Lösungen entsprach in Hundertstel Kubikzentimeter.

Nr. 1	2	3	4
42	27	30	40

Die gesamte Menge des Eisenoxydhydrosols entsprach $\frac{92}{100}$ ccm SnCl_2 für 10 ccm Lösung.

Die angegebenen Zahlen zeigen, daß die Menge des Niederschlages für Nr. 2 ein Maximum erreichte und daß dann weiter mit Zunahme der Konzentration der Salzsäure der Niederschlag wieder abnahm.

Dieselben Versuche zeigen wiederum, daß der Bodenkörper sowohl als flüssige Phase in allen Fällen sich mit der Zeit ändert. Folgende ultramikroskopische Beobachtungen bestätigen diese Schlußfolgerung.

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 6 Tagen
1	deutliche Lichtkegel (Submikronen)	dasselbe Bild
2	do.	dasselbe Bild und Ultramikronen (leuchtende Teilchen)
3	optisches Vakuum	optisches Vakuum

Die Änderung der Farbe bei dem Übergang von Pseudolösung zu wahrer Lösung läßt sich durch die Absorptionsmessungen verfolgen. Es wurden von mir Extinktionskoeffizienten ($\lg \text{tg } \alpha_1$ bis $\lg \text{tg } \alpha_2$) mit dem KÖNIGSchen Spektralphotometer¹ für $d = 10$ mm, Beleuchtung Auerbrenner, Breite des Eintrittspaltes $- 0.2$ mm, $\lambda = 535 \mu\mu$ bestimmt. Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate der Beobachtungen wieder; zu 10 ccm Eisenoxydhydrosol wurden 10.2 ccm Wasser resp. Salzsäure gegeben; die erste Spalte der Zusammenstellung gibt die Zahl g-Molen von Salzsäure in Liter und die letzte — die Werte der Extinktionskoeffizienten.

Die Extinktionskoeffizienten zeigen erstens, daß der Übergang von der Pseudo- zur wahren Lösung stark ausgeprägt ist, und

¹ Methode siehe: F. F. MARTENS und F. GRÜNBAUM, *Drude's Annal.* 12 (1903), 984.

Nr.		Nach der Bereitung	Nach 24 Stdn.	Nach 24 Tagen	Ext.-K.
1	Wasser	Trübung: Submikronen mit Brownscher Bewegung	Trübung	Trübung	0.94830
2	0.2061	klare Flüssigk., gelblichrot, Lichtkegel Amikronen	durchsichtig, gelblichrot (Farbe Portwein)	durchsichtig	0.78920
3	0.4107	do.	do.	do.	0.79002
4	1.021	Niederschlag	Niederschlag	Trübung verschwindet nicht bei Erwärmen	0.06044 mit Trübung
5	2.066	do.	Trübung	Trübung verschwindet beim Erwärmen, grüne Farbe	0.01615 nach Verschwind. d. Trübung
6	5.125	do.	grüne Flüssigk.	grüne Flüssigk.	0.00522
7	10.25	schnell verschwindender Niederschlag	do.	do.	0.01564

zweitens, daß bei derselben Konzentration von Fe_2O_3 die Extinktionskoeffizienten identisch sind, wenn es sich um Lösungen derselben Natur (Pseudo- event. wahre Lösungen) handelt.

Der Übergang von kolloidalen (resp. Pseudolösung) zu kristallinen Körpern (resp. wahre Lösung) geschieht bei der stetigen Änderung der Konzentration der Salzsäure. Wir haben hier nichts anderes als die Bildung von Additionsprodukten der V. Gruppe meines Klassifikationssystems: die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert sich mit der Zeit.¹ Es ist von großem Wert, daß die Absorptionsmessungen die Möglichkeit geben, die Änderung der Teilchengröße in der flüssigen Phase der Pseudolösungen zu verfolgen.

Die folgende Tabelle stellt die Änderung der Werte der Extinktionskoeffizienten mit der Zeit dar:

Nr.	Nach der Bereitung	Nach 23 Tagen
1	0.94830	0.65739
2	0.78920	0.57543
3	0.79002	0.37350

Die Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der Zeit wurde auch durch folgende Versuche kontrolliert:

¹ Vgl. Duclaux, *Ann. chim. phys.* 5 (1907), 31; *Compt. rend.* 143 (1906), 296; *Malfano Revue Générale* 15 (1908), 617. — Dumanski, *Koll. Ztg.* 1 (1908), 281; 2 Suppl., Heft 1, XVIII, 1907.

Lösung: 10 ccm Eisenoxydhydrosol, 10.2 ccm HCl (0.2061 N).

Extinktionskoeffizienten:

Nach der Bereitung	Nach 24 Stunden	Nach 48 Stunden
0.72462	0.72369	0.71759

Lösung: 10 ccm Eisenoxydhydrosol, 10 ccm HCl (0.2061 N).

Nach der Bereitung	Nach 4 Tagen
0.76857	0.74091

Wenn die Lösung bei der größeren Konzentration (0.4107 N) manchmal trübe wird, dann nimmt der Extinktionskoeffizient zu.

Die Änderung der Zusammensetzung der Niederschläge mit der Konzentration der zugefügten Salzsäure gibt folgende Tabelle an.

Nr.	Konzentration der Salzsäure (Molen pro Liter)	Nach der Bereitung	2 Stunden nach der Bereitung
1	0.817	Niederschläge von rötlich- gelber Farbe	Trübung
2	1.021		Niederschlag von rötlich-gelber Farbe.
3	1.652		Lösung gelb, schwach rosa
4	2.066		do. do.
5	3.417		do. do.
6	5.125		Lösung nimmt eine grünliche Farbe an
			Lösung grün, die Menge des Niederschlages bedeutend weniger als in anderen Fällen

In allen 6 Versuchen wurde auf 50 ccm Eisenoxydhydrosol 50 ccm der Salzsäure der angegebenen Konzentration hin zugefügten. Die Niederschläge wurden abfiltriert; sie gingen durch die Poren der Filter ganz leicht hindurch und es konnte gezeigt werden, daß die Niederschläge in Wasser löslich sind.

Filtrat und Niederschläge wurden zusammengebracht und in Meßkolben bis auf 250 ccm verdünnt; nach 24 Stunden ergab sich:

Nr. 1 und 2: Trübung, rötlichgelbe Farbe, starke Opaleszenz.

Nr. 3, 4 und 5: Lösung gelblich, Maximum des Niederschlages N_3 , die Menge des Niederschlages von N_3 bis N_6 nimmt ab.

Nr. 6: Lösung grün, die Menge des Niederschlages ist sehr klein, verschwindet nach 24 Stunden.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß der durchsichtigen Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen zur Bestimmung von Cl und Fe_2O_3 entnommen, und dann die gesamte Menge von Cl und Fe_2O_3 im Reste bestimmt wurde.

Nr.	Cl		Fe ₂ O ₃	
	Flüssige Phase	Niederschlag	Flüssige Phase	Niederschlag
3	2.930 g	± 0.04 g	0.0255 g	0.1392 g
4	3.663 g	± 0.04 g	0.0380 g	0.1187 g
5	6.051 g	± 0.04 g	0.0590 g	0.0962 g

Zusammenfassung und allgemeine Schlußfolgerungen.

1. Systeme aus Eisenoxydhydrosol, Salzsäure und Wasser lassen den Übergang von kolloidalen (resp. Pseudolösungen) zu kristallinen (resp. wahren) Lösungen verfolgen.

2. Dieser Übergang wird durch ein bestimmtes Maximum der Menge des Niederschlages und durch die Farbe der flüssigen Phasen gekennzeichnet.

3. Es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen diesem Übergange und dem Übergange in umgekehrter Richtung. Beide Erscheinungen werden durch die Konzentration der reagierenden Molekulgattungen bestimmt und die Bildung der Pseudolösungen ist mit der Bildung der Additionsprodukte verknüpft.

4. Faßt man im Sinne des § 2 die Bildung einer wahren Lösung als eine Zerstäubung der festen Phase der eigentlichen chemischen Verbindungen in Form von Molekeln resp. Ionen auf, so läßt sich auch die Bildung der Pseudolösung als eine Zerstäubung von Additionsprodukten verstehen.

5. Die Änderung der Teilchengröße in der Pseudolösung wurde durch spektrophotometrische Messungen verfolgt.

Warschau, Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität, Mai 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1912.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

BEILSTEINs Anleitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage. Neu bearbeitet von Professor E. Winterstein und Dr. G. Trier in Zürich. [VI, 80 S.] 1909.

M. 2.—, geb. M. 2.60.

Chemiker-Zeitung: Der bekannte „Kleine Beilstein“ liegt hier in neuer 9. Auflage vor. Die Verfasser haben es geschickt verstanden, durch Modernisierung (Ionentheorie, Massenwirkungsgesetz) den alten bewährten Inhalt auch für unsere Zeit brauchbar zu gestalten. Durch kluge Beschränkung im einzelnen ist der handliche Umfang der alten Auflagen unverändert geblieben.

BIRNBAUM, K., Leitfaden der chemischen Analyse. 8. verbesserte und vermehrte Auflage, bearbeitet von Prof. Dr. Dieckhoff in Karlsruhe. [XII, 198 S.] 1909.

M. 4.—, geb. M. 4.80.

Apotheker-Zeitung (1909 Nr. 87): Das Buch bietet viel mehr als sein Titel „Leitfaden der chemischen Analyse“ verspricht. Es handelt sich vielmehr um einen in sehr gedrängter Form gegebenen Überblick über das Gesamtgebiet der anorganischen Chemie. Von allen wichtigeren Elementen sind die Eigenschaften und Umsetzungen angegeben, und die analytisch wichtigen Reaktionen sind meistens nochmals in Tabellenform zusammengefaßt. Auch die für die Analyse wichtigen theoretischen Gesichtspunkte sind mit genügender Ausführlichkeit behandelt, den Schluß des Werkes bildet der Nachweis der wichtigsten organischen Gifte.

WIENER, Otto, Über Farbenphotographie und verwandte naturwissenschaftliche Fragen. Vortrag auf der 80. Naturforscherversammlung zu Köln. [85 S. mit 3 farb. Tafeln.] 1910.

M. 2.40.

GRAEBE'S, Carl, Untersuchungen über Chinone. Herausgegeben von Dr. H. Decker. [XII, 672 S. mit Titelbild.] 1911.

Geb. M. 9.60.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. Dritte, völlig umgearbeitete Auflage. [XII, 120 Seiten mit 68 Abbildungen.] 1904.

M. 2.40, geb. M. 3.—.

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterricht gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskurses zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt. . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine weite Verbreitung und sind überzeugt, daß kein Chemiker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

ÖBERMILLER, Jul., Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. [VI, 144 S.] 1909.

M. 4.—.

HANTZSCH, A., Grundriß der Stereochemie. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. [VIII, 188 S.] 1904.

M. 5.60, geb. M. 6.40.

Journal für praktische Chemie, begründet von Erdmann, fortgeführt von Kolbe, herausgegeben von E. von Meyer. Jährlich 24 Hefte, in 2 Bänden (Bd. 85 und 86 im Jahre 1912).

M. 24.—.

Durch Nachdruck der vergriffenen Jahrgänge 1870—75 kann die neue Folge Bd. 1 bis 70 (1870—1904) in einigen wenigen Expl. wieder komplett abgegeben werden.

SPAETH, E., Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harnes. Ein Handbuch zum Gebrauche für Ärzte, Apotheker, Chemiker und Studierende. 4. neubearbeitete Auflage. [XXII, 845 S. mit 116 Abb. und 1 Spektraltafel.] 1912.

M. 16.—, geb. M. 17.50.

TAMMANN, Gustav, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. [X, 348 S. mit 88 Abb.] 1903.

M. 8.—, geb. M. 9.—.

ORLOFF, J. E., Formaldehyd. Der bisherige Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis und der technischen Verwendung, sowie neue Untersuchungen über seine Herstellung und über Pyrogenetische Kontaktreaktionen. Ins Deutsche übertragen von Dr. Carl Kietztaibl. [VIII, 316 Seiten mit 9 Abbildungen im Text und auf 3 Tafeln.] 1909.

M. 10.—.

Es gibt keinen zweiten Körper in der organischen Chemie, welcher eine so wichtige Rolle in der Synthese spielt und zugleich in der Technik und in der Medizin so vielfach angewandt wird. Von Jahr zu Jahr erweitert sich das Verwendungsgebiet des Formaldehyds und wächst der Bedarf an diesen Stoffen.

Das vorliegende Buch sammelt alles das, was in der Literatur über die Gewinnung, die Eigenschaften, die Anwendung und die Untersuchungsmethoden des Formaldehyds niedergelegt ist und bringt in dem zweiten Teil die nicht unbedeutenden eigenen Arbeiten des Verfassers. Das in russischer Sprache geschriebene Buch erschien daher wert ins Deutsche übertragen zu werden.

LADENBURG's Handwörterbuch der Chemie. Unter Mitwirkung von hervorragenden Fachgelehrten herausgegeben. 13 Bände und Generalregister. Mit Holzschnitten und Tafeln. Lex.-8. 1883—1896.

Ermäßigter Preis M. 90.—, geb. M. 116.—.

- Arendt**, Grundzüge der Chemie und Mineralogie. 10. Aufl. von Doermer. XVI, 524 S. mit 268 Abb. u. 1 Buntdrucktafel. 1910. geb. M. 4.60.
- Arendt**, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie. 11. Aufl. von Doermer. VIII, 140 S. mit 144 Abb. u. 1 Buntdrucktafel. 1909. geb. M. 1.60.
- Arendt**, Technik der Experimentalchemie. 4. Aufl., von Doermer. XXXVI, 1010 S. mit 1075 Abb. 1910. M. 24.—; geb. M. 26.—.
- Arnold**, Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie. 2. Aufl. VIII, 288 S. mit 4 Abb. 1906. geb. M. 3.75.
- Arnold**, Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich“ und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten. 13. Aufl. XII, 710 S. 1909. geb. M. 7.—.
- Durch sein über 6500 Nachweise enthaltendes Register auch ein vorzügliches, kaum versagendes Nachschlagebuch.
- Behrens**, Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organ. Verbindungen. I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Z. Z. vergriffen. II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) 2. Aufl. VIII, 118 S. mit 20 Abb. und 3 Tafeln. 1909. M. 5.—.
- Naturwissenschaftliche Wochenschrift. Heft 2 hat für die Praxis besondere Bedeutung: Die Erkennung der Faserstoffe ist ja hier oft von Wichtigkeit und Verfasser erweitert und vertieft das übliche Prüfungsverfahren für Papier- und Gewebefasern wesentlich. Aber auch die reine Wissenschaft wie die botanische Anatomie, im Speziellen die mikrophysische und mikrochemische Seite derselben kann aus dem Heft mancherlei lernen und Vorteil ziehen.
- III. Heft. (Aromatische Amine.) VII, 135 S. mit 77 Abb. 1896. M. 4.50.
- IV. Heft. (Karbamide und Karbonsäuren.) V, 129 S. Mit 94 Fig. im Text. 1897. M. 4.50.
- Behrens**, Mikrochemische Technik. VIII, 68 S. 1900. M. 2.—.
- Dennert**, Das chemische Praktikum. 4. Aufl. 64 S. 1910. kart. M. 1.20.
- Doermer** und **Heineck**, Chemie der Lyzeen und *für die Unterstufe der Studienanstalten. Bearb. nach Arendt-Doermer, Leitfaden der Chemie und Mineralogie. 142 S. mit 66 Abb. 1912. geb. M. 2.20.
- Elsner**, Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen und Handelsprodukten, bei hygienischen und bakteriologischen Untersuchungen sowie in der gerichtlichen und Fernanalyse. Achte, durchaus umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage. XVIII, 1092 Seiten mit 194 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. 1907. M. 20.—; geb. M. 22.—.
- Pharmazeutische Zeitung. Das Elsnersche Werk bildet in Wirklichkeit die theoretische Grundlage der meisten unserer Fachgenossen bei dem Studium der Nahrungsmittelchemie und erfreut sich in weitesten Kreisen unbeschränkter Anerkennung.
- Harnack**, Die Haupttatsachen der Chemie. 3. Aufl. XI, 192 S. 1911. geb. M. 3.50.
- Jörgensen**, Grundbegriffe der Chemie. IV, 196 S. mit 13 Abb. 1903. M. 2.—.
- Lassar-Cohn**, Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten. III, 79 S. 1904. M. 2.—.
- Lassar-Cohn**, Einführung in die Chemie. 4. Aufl. X, 301 S. mit 60 Abb. 1913. geb. M. 4.80.
- Lassar-Cohn**, Praxis der Harnanalyse. 4. Aufl. 80 S. 1909. M. 1.20.
- Lassar-Cohn**, Die Chemie im täglichen Leben. 7. Aufl. VI, 345 S. mit 23 Abb. 1912. geb. M. 4.—.
- Lassar-Cohn**, Die Sicherstellung der Ernährung der Menschheit. 32 S. 1910. M. —.80.
- Marc**, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens. 76 S. mit 17 Abb. und 3 Tafeln. 1907. M. 4.—.
- Roth**, Physikalisch-chemische Übungen. XII, 174 S. mit 44 Abb. 1907. M. 5.—.
- Zeitschrift für anorganische Chemie**. Begründet von Gerhard Krüß. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von Georg Tammann (Göttingen) u. Richard Lorenz (Frankfurt a. M.). Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Bis November 1912 sind 78 Bände erschienen. Generalregister für Band 1—50. M. 25.—.

О П Ы Т Ь

ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИКИ ЧЕРНОЗЕМНЫХЪ ПОЧВЪ ПО ПРИНЦИПУ ИНТЕНСИВНЫХЪ СВОЙСТВЪ.

А. И. Ханнскій.

Наиболѣе раннія попытки классификаціи почвъ, если не принимать во вниманіе чисто практическаго распредѣленія почвъ въ цѣляхъ ихъ различной пригодности для сельско-хозяйственныхъ культуръ, были построены на петрографическихъ особенностяхъ и минералогическомъ составѣ отдѣльныхъ родовъ почвъ. Неполнота и односторонность подобныхъ классификацій, разсматривавшихъ почву наравнѣ съ остальными горными породами лишь какъ геологическое образованіе, была особенно всесторонне доказана русскими почвовѣдами Докучаевымъ и Сибирцевымъ, которые впервые установили научное пониманіе и распредѣленіе почвъ различныхъ родовъ. Въ основаніе своей классификаціи Докучаевъ и Сибирцевъ, равно какъ послѣдующіе почвовѣды аналогичнаго направленія, ставятъ морфолого-генетическій принципъ, по которому всѣ морфологическіе признаки и химическій составъ почвъ опредѣляются условіями ихъ происхожденія. Съ этой точки зрѣнія всѣ характерныя особенности и признаки различныхъ родовъ почвъ стоятъ въ функціональной зависимости какъ

отъ материнскихъ горныхъ породъ, изъ которыхъ онѣ произошли, такъ и отъ всей суммы физико-географическихъ условій и біологическихъ процессовъ данной мѣстности. При этомъ необходимо отмѣтить, что Докучаевъ и Сибирцевъ разсматривали въ идеѣ всѣ внѣшнія условія, опредѣляющія генезисъ различныхъ почвъ, совершенно равноцѣнными, тогда какъ основныя подраздѣлія ихъ классификаціи уже ясно указываютъ на то, что при практическомъ осуществленіи принципа преобладающее значеніе получили климатическія условія мѣстности, въ которыхъ развиваются почвы того или иного рода. Подобная переоцѣнка одного изъ общихъ условій происхожденія почвы, т. е. одного изъ членовъ функціональнаго равенства, которую сдѣлали Докучаевъ и Сибирцевъ и которую проводятъ нѣкоторые современные авторы, выдвигая на первый планъ одинъ изъ моментовъ въ общихъ условіяхъ генезиса почвъ, неправильна съ чисто методологической точки зрѣнія, поскольку совершенно невозможно измѣнять одно изъ условій функціональной зависимости, не подвергая остальныхъ тѣмъ или инымъ измѣненіямъ или совершенно ихъ уничтожая. Въ такихъ случаяхъ функціональной зависимости не можетъ быть главныхъ и второстепенныхъ условій, важныхъ и неважныхъ, потому что всегда наиболѣе важнымъ будетъ то, котораго не хватаетъ въ данномъ конкретномъ случаѣ и безъ котораго вообще явленія произойти не можетъ. Можно опредѣлить лишь вліяніе того или иного условія на характеръ сопутствующихъ измѣненій въ почвѣ въ зависимости отъ общей суммы условій, опредѣлить направленіе и типъ всѣхъ этихъ измѣненій. Эта послѣдняя точка зрѣнія, стремящаяся къ постиженію всѣхъ процессовъ, происходящихъ въ почвѣ при наличности тѣхъ или иныхъ условій, старающаяся изучить весь сложный комплексъ физико-химическихъ явленій въ самой почвѣ, выдвинута почвовѣдами, разсматривающими почву, какъ химическое образованіе. Разсматривая почву, какъ продуктъ вывѣтриванія Ванъ-Беммеленъ, тѣмъ самымъ отдѣ-

лил почву въ ея химическихъ составныхъ частяхъ отъ всей минеральной части, изъ которой она произошла, и съ другой стороны поставилъ задачу самостоятельнаго научнаго изслѣдованія физико-химическихъ процессовъ въ этомъ продуктѣ вывѣтриванія. Въ этомъ отношеніи самъ Ванъ-Беммеленъ уже много далъ своими работами по изученію химическихъ процессовъ въ почвахъ въ различныхъ стадіяхъ и условіяхъ вывѣтриванія. Теоретическую же разработку вопросовъ, связанныхъ съ химическими процессами въ почвахъ, развилъ В. В. Куриловъ ¹⁾, исходя изъ общихъ соображеній о природѣ и характерѣ веществъ, входящихъ въ составъ почвъ. По опредѣленію В. В. Курилова почва, какъ природное образованіе, въ происхожденіи и развитіи котораго принимаютъ участіе какъ вывѣтрившіяся горныя породы, такъ и продукты распада органическихъ веществъ, входившихъ въ составъ отмершихъ растеній и животныхъ, занимаетъ по своимъ химическимъ свойствамъ промежуточное положеніе между органическимъ и неорганическимъ міромъ. Подобный взглядъ на почву, какъ на извѣстный химическій комплексъ веществъ, образующихъ сложную систему химическихъ равновѣсій, измѣнчивую во времени по интенсивности своихъ свойствъ, обосновывается на характерѣ тѣхъ химическихъ соединеній, какія входятъ въ составъ почвъ. Изъ цѣлаго ряда фактовъ вытекаетъ, что продуктомъ вывѣтриванія въ почвѣ невозможно придавать составъ, выражаемый опредѣленной химической формулой, наиболѣе правильно и вѣроятно разсматривать вещества, входящія въ составъ почвъ, какъ продукты присоединенія и коллоидальныя вещества, т. е. вещества, которыя въ общей схемѣ Курилова занимаютъ промежуточное положеніе между веществами опредѣленнаго состава и плазмой. Всѣ эти химическія соединенія почвеннаго комплекса опредѣ-

1) Куриловъ В. „Почвовѣдніе“ 1908 № 1.

ляютъ съ одной стороны типичныя особенности почвъ, измѣнчивость и непостоянство ихъ состава, съ другой стороны они указываютъ, что почвы подлежатъ непрерывному измѣненію своихъ свойствъ по интенсивности ихъ проявленій. Всѣми этими теоретическими соображеніями В. В. Куриловъ намѣтилъ возможность и необходимость химической классификаціи почвъ, основанной на общемъ эволюціонномъ принципѣ.

Настоящая разработка литературнаго матеріала по химическому изслѣдованію черноземныхъ почвъ является попыткой намѣтить и показать, какое значеніе имѣютъ примѣняющіяся методы химическаго анализа почвъ въ дѣлѣ установленія основныхъ моментовъ систематики почвъ по принципу интенсивности свойствъ. Подобная разработка литературнаго матеріала имѣетъ смыслъ также и съ той точки зрѣнія, что даетъ возможность произвести одновременно провѣрку методовъ изслѣдованія, установить ихъ сравнительную точность и цѣлесообразность. Помимо теоретической оцѣнки методовъ химическаго изслѣдованія почвъ, я приступилъ къ разработкѣ литературнаго матеріала съ тѣмъ, чтобы посредствомъ систематическаго обслѣдованія установить, въ какомъ направленіи слѣдуетъ искать правильной закономерности въ измѣненіи свойствъ различныхъ почвъ, ибо только такимъ образомъ можно опредѣлить, въ какомъ направленіи дальнѣйшія изслѣдованія почвъ могутъ быть производительными и цѣнными въ теоретическомъ отношеніи.

Въ разработкѣ данной темы я приступилъ по совѣту проф. В. В. Курилова; по указанію В. В. Курилова я примѣнялъ графическій методъ изображенія почвъ по химическому составу, что въ значительной степени облегчило распознаваніе и группировку почвъ; кромѣ того В. В. Кури-

ловъ предоставилъ въ мое распоряженіе свой еще неизданный матеріалъ почвенныхъ изслѣдованій по Бахмутскому уѣзду Екатеринославской губерніи. Считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить проф. В. В. Курилову свою благодарность и признательность за всѣ совѣты и указанія по предмету настоящей работы.

Валовой химическій анализъ почвъ.

Химическій анализъ почвъ по ихъ валовому составу при посредствѣ 33% ГН даетъ сравнительно немного матеріала въ дѣлѣ распознаванія отдѣльныхъ родовъ и видовъ почвъ. Даже въ наиболѣе систематическомъ изученіи почвъ и ихъ классификаціи, какое мы находимъ у Докучаева и Сибирцева¹⁾, валовые анализы почвъ играютъ подчиненное значеніе и даютъ лишь самыя общія указанія о характерѣ и измѣненіи свойствъ отдѣльныхъ родовъ почвъ. Видовыхъ же колебаній и отличій почвъ между собою при посредствѣ валовыхъ анализовъ уловить нельзя. Такими же чертами отличаются новѣйшіе валовые анализы почвъ Екатеринбургской губерніи, среди которыхъ мы находимъ почвы разнообразныхъ родовъ²⁾. Если нарисовать картограммы представителей различныхъ родовъ почвъ по валовому анализу, то въ основѣ своей онѣ несутъ однородный типъ. Прежде чѣмъ приступить къ детальному разсмотрѣнію картограммъ, необходимо предпослать краткія указанія о томъ, какъ онѣ построены. Ось ординатъ на которой отложены на одномъ и томъ же разстояніи послѣдовательно SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O ,

¹⁾ Матеріалы къ оцѣнкѣ земель Нижегородской губерніи. Выпускъ I и XIV.

²⁾ Матеріалы къ оцѣнкѣ земель Екатеринбургской губерніи, Бахмутскаго уѣзда. Естественно-историческая часть. Вып. 5.

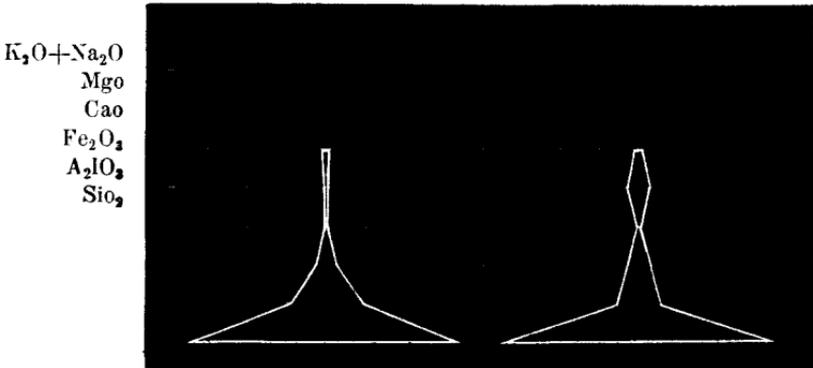
P_2O_5 и SO_3 проходить через середину всей фигуры, дѣля ее на двѣ совершенно симметрическія части: правую и лѣвую; по оси абсцисъ вправо влѣво отъ оси ординатъ отложены количества тѣхъ же веществъ въ томъ порядкѣ, какъ они расположены по оси ординатъ; при чемъ количества указанныхъ веществъ отложены такъ, что правая и лѣвая часть равны, а въ суммѣ составляютъ количество даннаго вещества. Концы абсцисъ соединены между собою, что придаетъ картограммѣ видъ цѣльной фигуры. Приведенный принципъ построенія предложенъ былъ мнѣ проф. В. В. Куриловымъ. Способъ такого изображенія очень удобенъ и важенъ тѣмъ, что сразу даетъ возможность опредѣлить общій габитусъ почвы и уловить отличительныя черты почвы того или иного рода. Общій масштабъ, которымъ я пользовался при рисованіи картограммъ такой, что даетъ точность изображенія 0,2% для солянокислыхъ вытяжекъ и 0,5% для валового состава ¹⁾).

Изъ разсмотрѣнія валовыхъ анализовъ почвъ и ихъ картограммъ для почвъ черноземныхъ, переходныхъ, шоколадныхъ, сѣрыхъ суглинковъ и сѣверныхъ почвъ видно, что типичныхъ особенностей и отличій они не обнаруживаютъ; по крайней мѣрѣ *качественно* характерныхъ признаковъ мы не находимъ; наблюдаются лишь количественныя колебанія по содержанію того или иного вещества и то не въ очень рѣзкихъ предѣлахъ. Фиг. I – IV.

Мы не находимъ ни въ одномъ случаѣ, напримѣръ столь интереснаго и, какъ увидимъ при описаніи солянокислыхъ вытяжекъ изъ почвъ, типичнаго колебанія въ содержаніи окиси желѣза по отношенію къ окиси алюминія. При вало-

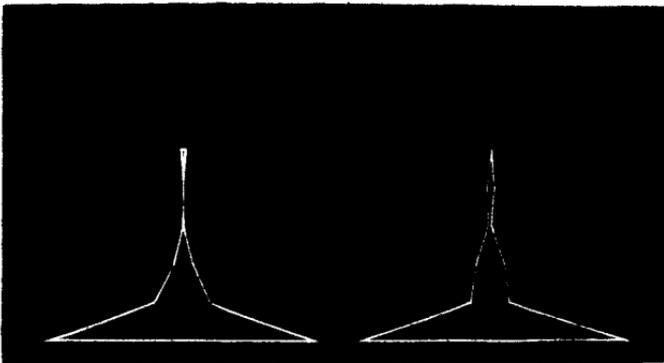
¹⁾ При изображеніи картограммъ, равно какъ въ общее описаніе не вошли количества FeO , Mn_2O_3 , MnO_2 , N , потому что въ весьма многіе анализы они совершенно не внесены изслѣдователями. Потому же пришлось совершенно опустить при описаніи P_2O_5 и SO_3 для того, чтобы получить возможно большее количество сравнимыхъ между собою анализовъ, число которыхъ и безъ того не слишкомъ велико.

выхъ анализахъ всегда коэффициентъ отношенія $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} > 1$ или что тоже $Al_2O_3 > Fe_2O_3$. Уловить характеръ въ колебанія CaO , MgO , K_2O и NaO_2 въ почвахъ при валовомъ ана-



I. А. С.

Анализъ валовой почвы (А) подпочвы (С) чернозема Нижегородской губернии с. Ключицъ.



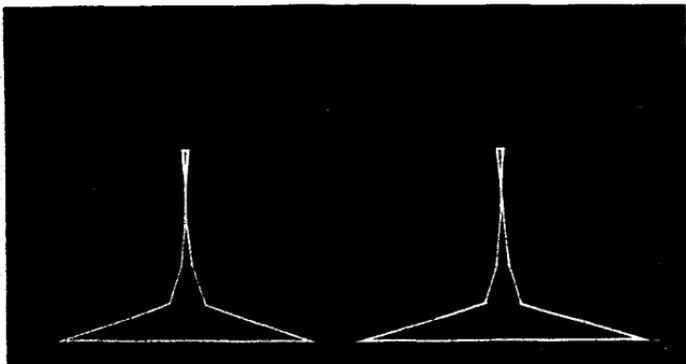
II. А. С.

Валовой анализъ почвы (А) и подпочвы (С) чернозема Нижегородской губернии с. Перемѣва.

лизѣ тоже не представилось возможнымъ. Существенныя измѣненія можно видѣть лишь въ количествѣ SiO_2 и гумуса, который въ картограмму не входитъ. Въ общемъ на основаніи валовыхъ анализовъ можно вывести, что уменьшеніе количества — гумуса и всѣхъ веществъ, за исключеніемъ

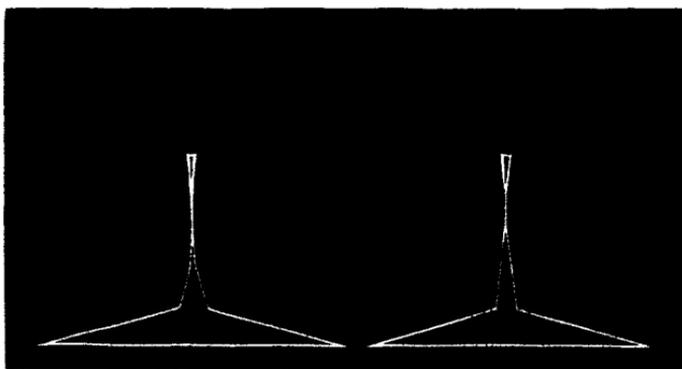
SiO_2 , при переходѣ отъ одного рода почвы къ другому, идетъ параллельно съ увеличеніемъ SiO_2 .

Если такимъ образомъ на основаніи валового анализа не представляется возможнымъ уловить какихъ-либо видовыхъ



III. А. С.

Валовой анализъ переходной почвы (А) и ея подпочвы (С)
Нижегородской губерніи.



IV. А. С.

Валовой анализъ сѣверной почвы (А) и ея подпочвы (С) Нижегородской г.

Всѣ анализы I—IV взяты изъ „Матеріаловъ по отбѣлкѣ земель Нижегородской губерніи“. Вып. XIV 1886. Докучаевъ В. Геологическія особенности почвъ Нижегородской губерніи.

отличительныхъ признаковъ почвъ, то и родовыя особенности тоже не всегда ясно выступаютъ, часто совершенно нельзя отличить почвы по валовому анализу другъ отъ дру-

га, въ особенности, если онѣ близко стоятъ въ классификаціонномъ отношеніи (фиг. I — IV). Лишь при общей суммѣ свойствъ данной почвы, выведенныхъ на основаніи солянокислой вытяжки, и по содержанію гумуса валовые анализы даютъ извѣстный матеріалъ для сужденія объ отличительныхъ особенностяхъ той или иной почвы.

Болѣе важное значеніе имѣютъ валовые анализы почвъ для сужденія о взаимной связи почвенныхъ горизонтовъ; на основаніи валовыхъ анализовъ можно судить о генетической связи почвы съ подстилающими горными породами—съ подпочвой, на что въ свое время указалъ и изслѣдовалъ Докучаевъ ¹⁾. Съ своей стороны укажу на то, что солянокислая вытяжка изъ почвъ даютъ аналогичные результаты, возможно даже въ болѣе полномъ видѣ, поскольку вытяжки почвеннаго А и подпочвеннаго горизонта С сохраняютъ типичныя особенности въ очень показательномъ видѣ. Но что на основаніи собраннаго матеріала особенно выступаетъ изъ валовыхъ анализовъ—это извѣстная закономерность, съ которой различные роды почвъ отличаются по своимъ свойствамъ отъ подстилающихъ породъ. Какъ видно изъ картограммъ небольшому измѣненію горные породы въ содержаніи веществъ подвергаются при переходѣ въ черноземныя почвы, тогда какъ другіе роды почвъ ближе и тѣснѣе связаны съ горными породами въ томъ смыслѣ, что количественный составъ ихъ мало измѣняется.

Въ виду малочисленности совмѣстныхъ анализовъ для почвенныхъ горизонтовъ говорить о болѣе точномъ измѣненіи свойствъ при переходѣ отъ подпочвенныхъ слоевъ къ тому или иному роду почвы не представляется возможнымъ. Мы можемъ лишь установить присутствіе или отсутствіе связи между почвой и подстилающими горизонтами и степень того насколько горныя породы измѣнились при переходѣ въ

¹⁾ Докучаевъ В. Геологическія особенности почвъ Нижегородской губерніи. Мат. къ изуч. земель Нижегородской губ. Вып. XIV. 1886.

почвенные слои. Отличать же характерныя особенности этихъ измѣненій было бы возможнымъ при наличности не только валовыхъ анализовъ, но и солянокислыхъ вытяжекъ для почвы и подстилающихъ горизонтовъ. Во всякомъ случаѣ на мой взглядъ данныя валовыхъ анализовъ почвъ даютъ возможность опредѣлить общія основныя подраздѣленія почвъ въ смыслѣ отношенія ихъ къ подстилающимъ горнымъ породамъ.

СОЛЯНОКИСЛЫЯ ВЫТЯЖКИ ИЗЪ ПОЧВЪ.

Если валовой анализъ почвъ даетъ лишь самыя общія указанія о происхожденіи почвъ и ихъ отличительныхъ особенностяхъ, причемъ динамическое состояніе, такъ сказать, жизнь почвы остается совершенно невыясненной, равно какъ качественныя особенности самого процесса вывѣтриванія нисколько не освѣщаются при посредствѣ валового анализа почвы, то при извлеченіи соляной кислотой самого продукта вывѣтриванія химическій анализъ почвъ даетъ сравнительно обильный и цѣнный матеріалъ для сужденія о свойствахъ почвъ и ихъ агрикультурной цѣнности.

Эта сторона химическихъ анализовъ солянокислой вытяжки изъ почвы широко использована практической агрономіей для установленія необходимыхъ условій полеводства. Въ теоретическомъ же отношеніи весь накопленный до сихъ поръ матеріалъ въ русской литературѣ по почвовѣдѣнію оставался совершенно необработаннымъ и несистематизированнымъ. Между тѣмъ, химическіе анализы солянокислыхъ вытяжекъ уже при настоящемъ своемъ числѣ даютъ довольно интересный и на мой взглядъ довольно важный научный матеріалъ.

Правда приходится имѣть въ виду, что всѣ эти анализы носятъ въ той или иной мѣрѣ чисто техническій характеръ,

отличаются въ большинствѣ случаевъ отрывочностью и случайностью въ выборѣ почвъ и, что въ особенности важно, выполнены въ различныхъ условіяхъ и неодинаковыми методами, тѣмъ не менѣе нѣкоторыя стороны и типическія особенности различныхъ видовъ почвъ удается установить довольно точно, многія часто отвлеченныя воззрѣнія получаютъ при этомъ фактическое подтвержденіе и развитіе.

Изъ всего литературнаго матеріала, какой былъ въ моемъ распоряженіи, въ настоящей своей работѣ я собралъ и систематизировалъ химическіе анализы, полученные при извлеченіи изъ почвы 10% HCl продуктовъ вывѣтриванія. Я руководствовался той мыслью, что главная часть анализовъ выполнена при этихъ условіяхъ; съ другой стороны изъ сравненія данныхъ въ статьѣ Берштейна ¹⁾ видно, что 25% HCl извлекаетъ значительно меньшія количества веществъ изъ почвы, тогда какъ основной типъ взаимныхъ отношеній извлекаемыхъ веществъ остается близкимъ и ненарушеннымъ (фиг. 43—46). 2% HCl извлекаетъ еще меньшія количества, увеличивая такимъ образомъ возможность ошибки. Попытки извлекать изъ почвы вещества HCl разной концентрации, въ особенности слабой 2% HCl имѣютъ скорѣе практической интересъ для агрономовъ, чѣмъ требуются научнымъ изслѣдованіемъ. Изъ сравненія собраннаго нами матеріала выясняется, что извлеченіе 10% HCl можетъ считаться вполне удовлетворяющимъ научнымъ условіямъ методомъ изслѣдованія. Гораздо большую сложность представляетъ вопросъ объ обработкѣ почвы послѣ дѣйствія HCl. Въ этомъ отношеніи не существуетъ однообразія въ методѣ, такъ какъ наряду съ КОН примѣняется Na₂CO₃ и NaOH, при чемъ въ различныхъ концентраціяхъ и условіяхъ обработки. Какъ мы увидимъ ниже, эта часть аналитическаго метода оказала сильное вліяніе на количества извлекаемой кремнекислоты (SiO₂), что въ значительной степени затрудняетъ сравнительную оцѣнку ре-

1) Берштейнъ „Почвовѣдніе“ № 2. 1907.

зультатовъ. Немаловажное значеніе имѣетъ также и то обстоятельство, что самое веденіе опыта производилось то при нагрѣваніи, то просто почва настаиваясь при комнатной температурѣ различное время въ 10% HCl.

Последнее неблагоприятное условіе въ методикѣ мнѣ удалось отчасти исключить тѣмъ, что я бралъ лишь коэффициенты отношеній извлеченныхъ веществъ, предполагая теоретически, что характеръ отношенія веществъ между собою не измѣняется существенно при переходѣ въ растворъ разныхъ количествъ веществъ въ разное время. Последующее изложеніе фактовъ покажетъ, что мое предположеніе въ значительной мѣрѣ оправдалось такъ какъ различныя условія экспериментированія отразились повидимому лишь на тѣхъ или иныхъ уклоненіяхъ отъ общей правильности въ измѣненіи свойствъ почвъ, не нарушая основной типичности этихъ измѣненій. Приступая къ изложенію фактическаго матеріала, я не стану описывать всего того длиннаго процесса обработки и систематизаціи отдѣльныхъ анализовъ, который мнѣ пришлось продѣлать въ поискахъ типическихъ свойствъ въ почвенныхъ анализахъ и ихъ классификаціи, а перейду къ описанію результатовъ. Скажу лишь, что въ цѣляхъ наибольшей точности и объективности я выписалъ совместно съ черноземными почвами много другихъ родовъ почвъ и по характеру выведенныхъ коэффициентовъ попробовалъ ихъ различить и выдѣлять, что и удалось мнѣ сдѣлать очень точно, по крайней мѣрѣ нечерноземныя почвы очень легко и рѣзко отличались отъ черноземныхъ. Мною выведено пятнадцать коэффициентовъ, изъ которыхъ не всѣ получили одинаковое значеніе въ последующемъ распредѣленіи почвъ по родамъ и видамъ. Въ описаніе вошло двѣнадцать коэффициентовъ. Распредѣлены коэффициенты въ слѣдующемъ порядкѣ:

$$a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}; \quad b = \frac{Al_2O_3}{Hm^1); \quad c = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3 + Hm};$$

i) Подъ обозначеніемъ *Hm* разумѣется гумусовыя вещества.

$$d = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO}}; \quad e = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm}};$$

$$f = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO}};$$

$$g = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}; \quad h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2},$$

$$i = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}; \quad k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Hm}};$$

$$l = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}; \quad m = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO}}.$$

Какъ видно изъ разсмотрѣнія коэффициенты *a*, *b*, *c*, *d*, выведены по отношенію къ окиси алюминія послѣдовательно для окиси желѣза, затѣмъ гумуса, гумуса и окиси желѣза вмѣстѣ и, наконецъ, для гумуса, окиси желѣза и окиси щелочноземельныхъ металловъ. Коэффициенты *e*, *f*, *g*—даны по отношенію къ окиси алюминія + окиси желѣза сначала для гумуса, затѣмъ для гумуса послѣдовательно съ окисями щелочноземельныхъ и щелочныхъ металловъ. Коэффициентъ *h* представляетъ обратный ванъ-Беммеленовскій коэффициентъ отношенія окиси алюминія къ кремнезему. Коэффициентъ *i*, *k* опредѣленъ аналогично первымъ тремъ лишь съ внесеніемъ кремнезема въ числитель, одинаково кремнеземъ введенъ въ коэффициенты *l*, *m*. Остальные коэффициенты характеризуются внесеніемъ гумуса въ числитель наравнѣ съ кремнеземомъ и окисью алюминія и желѣза. Въ то время, какъ первые коэффициенты представляютъ отношеніе веществъ, могущихъ быть въ коллоидальномъ состояніи, къ кристаллоидамъ наравнѣ съ гумусомъ, коэффициенты вторые наоборотъ даны при томъ предположеніи, что гумусовыя вещества тоже способ-

ны быть въ коллоидальномъ состояніи наравнѣ съ Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Кремнеземъ не вносился въ эти коэффициенты потому, что къ этому времени уже выяснилось сильное варіированіе коэффициентовъ, содержащихъ кремнекислоту, хотя характеръ этихъ колебаній не нарушалъ основного типа самихъ измѣненій для различныхъ почвъ.

Изъ послѣдовательнаго сравненія коэффициентовъ для различныхъ отношеній весьма характерно обрисовалось измѣненіе коэффициента $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ для черноземныхъ, а затѣмъ какъ выяснилось впоследствіи и для другихъ родовъ почвъ. Существенную услугу при обслѣдованіи всѣхъ измѣненій этого коэффициента оказали картограммы, построеніе которыхъ уже было описано въ отдѣлѣ о валовыхъ анализахъ почвъ. На картограммахъ фигуры черноземныхъ почвъ благодаря измѣненію коэффициента a получаютъ очень характерную форму, наиболѣе рельефно и чувствительно обрисовывающуюся и сообщающую всей фигурѣ ея типичную особенность. При чемъ измѣненія въ отношеніи окиси желѣза къ окиси алюминія прослѣживается наиболѣе полно и послѣдовательно во всемъ числѣ собранныхъ анализовъ, сопровождаясь соответственно правильнымъ отношеніемъ къ количеству кремнезема. Начиная съ того случая, когда $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} < 1$ и на фигурѣ ясно обрисовывается вдавленіе въ томъ мѣстѣ, гдѣ отложено количество окиси алюминія, мы можемъ, независимо пока отъ распредѣленія черноземныхъ почвъ по группамъ, прослѣдить какъ это вдавленіе выравнивается вмѣстѣ съ увеличеніемъ коэффициента a (фиг. 1—8), какъ видно изъ фигуры № 9 и 11 съ приближеніемъ коэффициента a къ единицѣ картограмма почвы получаетъ форму, разграничивающую типъ фигуры отъ послѣдующихъ. Въ дальнѣйшемъ ходѣ измѣненія коэффициентовъ, когда $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} > 1$, существен-

ную роль начинает оказывать на типъ фигуры количество кремнекислоты.

Передъ нами послѣдовательно проходятъ фигуры у которыхъ вдавленіе при переходѣ отъ окиси алюминія къ кремнекислотѣ постепенно выравнивается (фиг. 11—21), мы получаемъ случай, когда концы абсцисъ для окиси желѣза, алюминія и кремнія лежатъ на одной прямой (фиг. 22 — 27); а затѣмъ вся фигура приобретаетъ загибъ къ низу, выпуклость при переходѣ отъ окиси алюминія къ кремнекислотѣ (фиг. 28—35 и 37). Возможенъ случай, какъ видно изъ картограммы 36, когда количество окиси алюминія и кремнекислоты почти одинаково. Затѣмъ количество кремнекислоты уменьшается дальше и вся фигура получаетъ суженное основаніе по отношенію къ окиси алюминія (фиг. 39—41). Въ такой можно сказать естественной послѣдовательности измѣняется типическая форма черноземныхъ почвъ при картографическомъ ихъ распредѣленіи. Посмотримъ въ какомъ направленіи измѣняются коэффициенты отношеній при такомъ распредѣленіи черноземныхъ почвъ, не отличается ли ихъ измѣненіе при этомъ тоже какой-либо закономѣрностью.

Если принять коэффициентъ $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$, какъ наиболее характерный и измѣнчивый, за основной и по немъ расположить въ послѣдовательномъ порядкѣ по мѣрѣ возрастанія a всѣ черноземныя почвы, то и остальные всѣ коэффициенты измѣняются очень согласно. Начиная съ самой меньшей величины $a=0,18$, данный коэффициентъ постепенно возрастаетъ, т. е. окиси алюминія по отношенію къ окиси желѣза становится больше. Въ таблицѣ № I приведено восемь анализовъ черноземныхъ почвъ, которыя имѣютъ окиси желѣза больше, чѣмъ окиси алюминія т. е. $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} < 1$. У этихъ почвъ коэффициентъ $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$ обнаруживаетъ ту же тенденцію къ повышенію, хотя эту правильность нарушаютъ от-

дѣльныя уклоненія. Подобное нарушеніе послѣдовательнаго нарастанія коэффициента b можно объяснить тѣмъ, что какъ понятіе гумуса мало выяснено въ химическомъ отношеніи, точно такъ же опредѣленіе гумуса, сводящееся къ опредѣленію суммы органическихъ веществъ, по условіямъ анализа можетъ варіировать въ довольно большихъ предѣлахъ. Совершенно однородно съ коэффициентомъ b колеблются отношенія $c = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3 + Hm}$ и $d = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3 + Hm + CaO + MgO}$ въ своихъ измѣненіяхъ.

Коэффициенты c и d обнаруживаютъ въ аналогичныхъ мѣстахъ минимумы и максимумы совершенно параллельно кривой для коэффициента b . Кривыя для коэффициентовъ e , f , g , выведенныя при условіи отношенія суммы окисей желѣза и алюминія къ гумусу или къ гумусу съ окисями щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ обнаруживаютъ въ общемъ типѣ совершенно аналогичныя колебанія, какія наблюдались для коэффициентовъ b , c , d . Только для первой почвы кривыя e , f , g даютъ подъемъ, уклоняясь отъ кривыхъ b , c , d (фиг. 92).

Исследуя дальнѣйшее возрастаніе коэффициента $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$, когда онъ достигаетъ значенія равнаго единицѣ и больше единицы вплоть до 2,15, мы видимъ полную непрерывность въ измѣненіи и остальныхъ шести коэффициентовъ b , c , d , e , f , g . Всѣ эти коэффициенты стремятся тоже къ увеличенію, давая рядъ совершенно согласныхъ между собою колебаній. Дальнѣйшее теченіе кривыхъ для всѣхъ шести коэффициентовъ закономѣрно воспроизводитъ одинъ и тотъ же типъ отдѣльныхъ колебаній (фиг. 92). Всѣ шесть кривыхъ, постепенно поднимаясь надъ осью абсцисъ, отстаютъ отъ кривой a для отношенія $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ при чемъ двѣ послѣднія почвы съ коэффициентомъ $a = 2,08$ и $a = 1,15$ обнаруживаютъ паденіе въ кривыхъ для остальныхъ шести коэффициентовъ.

Этотъ фактъ пониженія кривыхъ на своихъ концахъ, которое принципиально не отличается отъ подобныхъ же минимумовъ на всемъ предыдущемъ протяженіи кривыхъ, нисколько не измѣняетъ общаго типа кривыхъ, такъ какъ обѣ

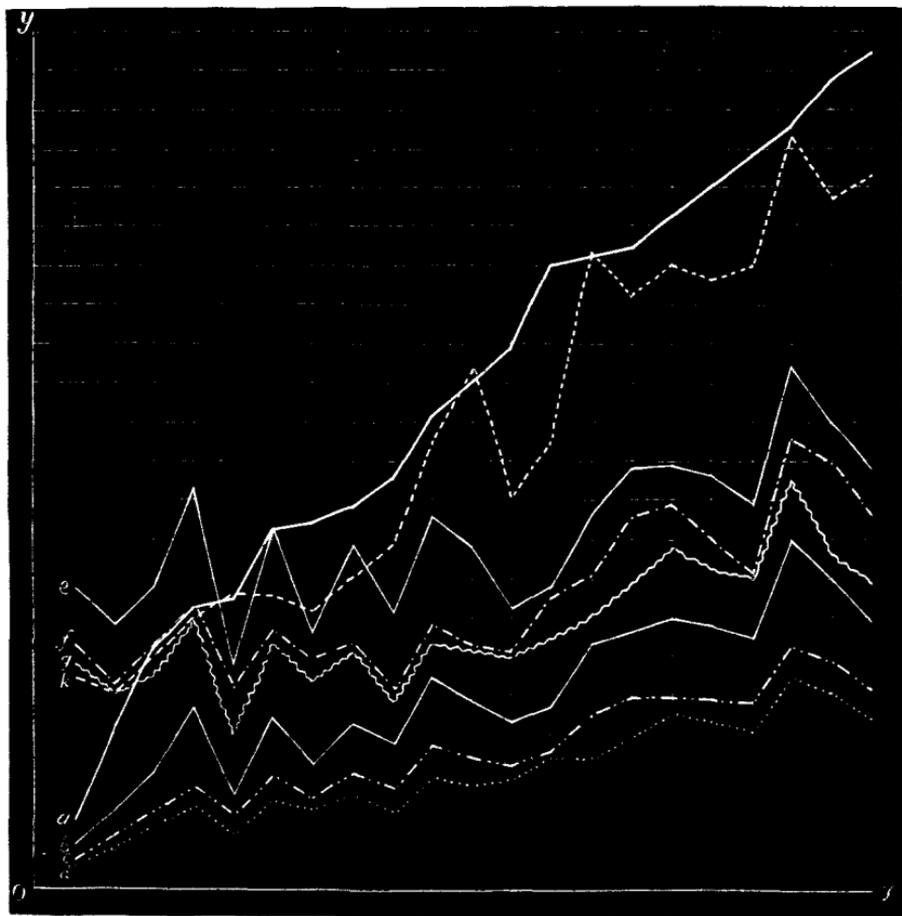


Рис. 92.

Измѣненіе кривыхъ для коэффициентовъ черноземныхъ почвъ, расположенныхъ по коэффициенту

почвы не могутъ считаться конечными въ томъ смыслѣ, что въ природѣ не могутъ встрѣчаться почвы совершенно однороднаго типа, но съ коэффициентомъ a большимъ 2,15. Кривая, выведенная для коэффициентовъ i , k , l и m , гдѣ въ чи-

слитель входит SiO_2 , даютъ сравнительно большія уклоненія въ своемъ пробѣгѣ, хотя типъ измѣненія кривыхъ въ общемъ сохраняется, какъ можно видѣть изъ кривой *k* (фиг. 92).

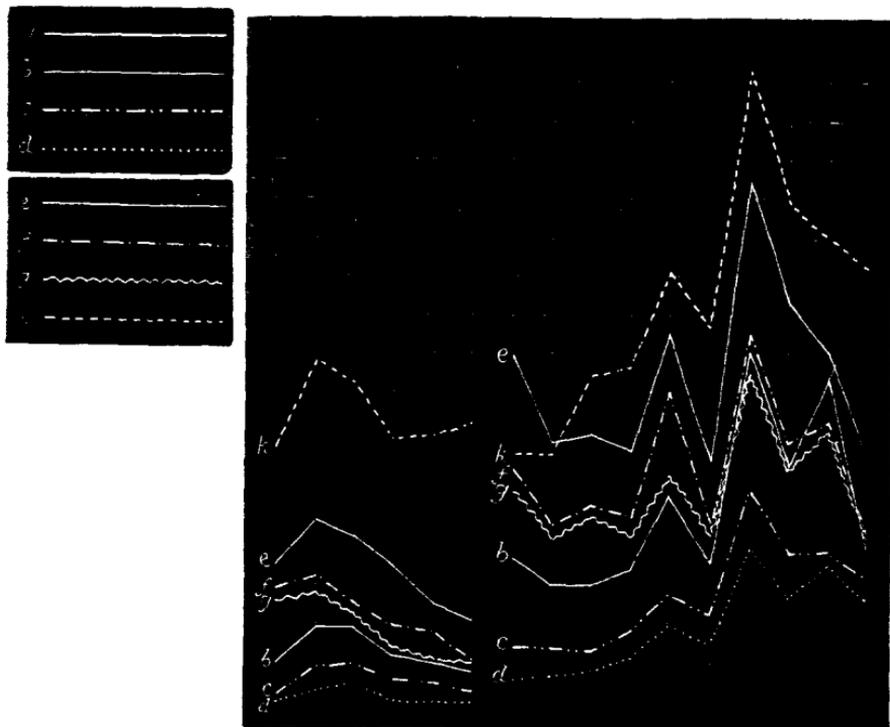


Рис. 93 и 94.

Кривыя для коэффициентовъ черноземныхъ почвъ, слѣдующихъ за почвами, помѣщенными на рис. 92. Нарушеніе непрерывности въ ходѣ кривыхъ.

Что касается коэффициента $h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ (по ванъ - Беммену), то чрезвычайно важно, отмѣтить, что въ эту группу входятъ почвы, у которыхъ отношеніе окиси алюминія къ кремнезему не превышаетъ 0,5— $h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} < 0,5$. Исключеніе представляетъ три почвы № 4, 6 и 8, которыхъ $h > 0,60$. Если принять во вниманіе, что величины для отношеній, въ которыя входитъ SiO_2 вообще способны варіировать и что

уклонения наблюдаются лишь въ трехъ случаяхъ, то въ общемъ можно съ большой степенью вѣроятности принять, что къ данной группѣ относятся почвы съ малымъ сравнительно содержаніемъ окиси алюминія; для этихъ почвъ $h < 0,5$ можно считать характернымъ признакомъ.

Итакъ въ почвахъ разсмотрѣнной группы намѣчается два вида почвъ, отличающихся по своимъ коэффициентамъ:

$$1) \quad a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} < 1; \quad b = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Hm}} < 0,5; \quad h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} < 0,5;$$

$$2) \quad a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} > 1 > 2; \quad b = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Hm}} > 0,5$$

$$h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} < 0,5.$$

При последующемъ измѣненіи коэффициентовъ наблюдается нарушение непрерывности въ коэффициентахъ

$$a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Если сравнимъ картограммы почвъ, начиная съ № 22 то мы увидимъ, что существенную роль при переходѣ отъ почвъ первой и второй группы къ слѣдующимъ играетъ относительное количество кремнезема. Содержаніе кремнезема измѣняетъ типъ фигуры и, если разсмотрѣть коэффициентъ этихъ почвъ, то мы увидимъ, что и коэффициентъ

$$b = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Hm}}$$

претерпѣваетъ тоже существенное измѣненіе по сравненію съ первой и второй группой почвъ; въ измѣненіи коэффициента b мы, слѣдовательно, тоже наблюдаемъ перерывъ по отношенію къ

почвамъ первой группы. Въ почвахъ третьей группы коэффициентъ a во всѣхъ случаяхъ больше единицы, начиная отъ 1,63 достигаетъ 2,98, т. е. почти 3; величина коэффициента a колеблется для этихъ почвъ въ значительно высшихъ предѣлахъ, чѣмъ это мы имѣли для почвъ второй группы. Коэффициентъ

$$b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$$

имѣетъ очень малые предѣлы колебаній, и въ данномъ случаѣ мы можемъ установить достаточно точно его колебанія между 0,30 и 0,50 : $0,20 < b < 0,50$. Какъ показываетъ измѣненіе кривыхъ всѣ остальные коэффициенты: $c, d, e, f, g, i, k, l, m$, измѣняются (фиг. 93) совершенно согласно съ коэффициентомъ b какъ это мы наблюдаемъ на кривыхъ первой группы почвъ, при чемъ кривыя для коэффициентовъ, содержащихъ SiO_2 , показываютъ тѣ же уклоненія.

Коэффициентъ $h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ (по ванъ - Беммелену) колеблется въ предѣлахъ $0,50 \times 0,70$, т. е. $h > 0,50$ и $h < 0,70$.

Такимъ образомъ черноземныя почвы этой группы характеризовать можно по тремъ коэффициентамъ:

$$3) \quad 1 < a < 3; \quad 0,30 < b < 0,50; \quad 0,50 < h < 0,70.$$

Между третьей и слѣдующей группой снова наблюдается перерывъ въ измѣненіи коэффициента $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$, при чемъ онъ остается тоже больше единицы и достигаетъ значенія больше пяти, здѣсь коэффициентъ a , значитъ, имѣетъ предѣлы отъ 1 до 6, т. е. выше, чѣмъ въ предыдущей группѣ почвъ. Коэффициентъ $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$ колеблется отъ 0,60 до 1,30; равно какъ коэффициентъ $h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ измѣняется въ предѣлахъ отъ 0,70 до 0,97, т. е. приближается къ единицѣ.

Остальные коэффициенты включительно до m изменяются совершенно согласно, что видно из кривых (фиг. 94).

В качестве характерных признаков для почв 4-ой группы будут служить следующие значения для коэффициентов:

$$4) \quad 1 < a < 6; \quad 0,60 < b < 1,30; \quad 0,70 < h < 1.$$

При переходѣ къ послѣдней группѣ собранныхъ нами почвъ снова видимъ перерывъ въ измѣненіи коэффициента a , который колеблется въ предѣлахъ 1,56—2,83, т. е. $1 < a < 3$; коэффициентъ $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$ получаетъ значенія 0,41 и 1,25, какъ предѣлы.

Оба коэффициента принципиально не разнятся отъ тѣхъ же коэффициентовъ 4-ой группы. Зато коэффициентъ $h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ становится больше единицы, достигая значенія двухъ, т. е. кремнезема вдвое меньше чѣмъ окиси алюминія. Остальные коэффициенты согласуются въ своихъ измѣненіяхъ съ коэффициентомъ b .

Коэффициенты для почвъ черноземныхъ 5-й группы имѣютъ слѣдующіе величины:

$$5) \quad 1 < a < 3; \quad 0,40 < b < 1,25; \quad 1 < h < 2.$$

Въ составъ приведеннаго описанія вошли 41 полный анализъ черноземныхъ почвъ, собранныхъ мною изъ имѣвшагося въ моемъ распоряженіи литературнаго матеріала. Кромѣ того, въ дальнѣйшемъ я привожу нѣсколько неполныхъ анализовъ солянокислыхъ вытяжекъ изъ черноземныхъ почвъ, которыя имѣютъ лишь ту цѣнность, что расширяютъ и подтверждаютъ мой планъ распредѣленія почвъ. Изъ таблицы № 1 можно видѣть, что въ составъ 1 группы черноземныхъ почвъ въ $a < 1$ вошли почвы изъ Екатеринославской губерніи. Подобное явленіе такимъ образомъ носило бы чисто

локальный характер почвъ одной мѣстности; потому въ высшей степени явилось важнымъ то обстоятельство, что подобный типъ чернозема мы находимъ въ анализахъ Ильенкова почвъ Тамбовской губ. (фиг. 49—50) Сызранской губ. (51—52). Въ анализѣ № 47 и 48 Ильенкова приведены данныя для почвы и подпочвеннаго горизонта *C*, при чемъ типъ отношенія $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = a$ остается однороднымъ: $a < 1$. Эти факты подтверждаютъ, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло не съ мѣстнымъ явленіемъ, а съ общераспространеннымъ видомъ чернозема, имѣющимъ свое типичное строеніе по химическому составу.

Въ виду того, что въ 5-ой группѣ почвъ коэффициентъ $h > 1$, т. е. $Al_2O_3 > SiO_2$, чего мы не встрѣчаемъ ни въ одномъ минералѣ, и такъ какъ количество подобныхъ почвъ очень незначительно (всего 4), то являлось сомнительнымъ самое существованіе подобныхъ почвъ. Для того, чтобы фактъ этотъ получилъ болѣе всестороннее освѣщеніе, для насъ были очень важны анализы Шмидта, данныя у Докучаева ¹⁾, въ которыхъ приведены сравнительныя количества веществъ разныхъ горизонтовъ. Воспользоваться этими анализами для вывода коэффициентовъ нельзя было, такъ какъ въ нихъ не опредѣлено количество гумуса. Изъ сравненія картограммъ (фиг. 57 — 59) видно, что почва относится къ пятой группѣ нашей, т. е. $h > 1$ въ верхнемъ почвенномъ горизонтѣ; это отношеніе въ слѣдующихъ горизонтахъ уже измѣняется въ томъ направленіи, что коэффициентъ h становится меньше единицы. Картограммы (фиг. 64—71) даютъ обратное отношеніе для коэффициента h : верхніе слои имѣютъ $h < 1$, а въ нижнихъ слояхъ h становится болѣе единицы. Эти факты, доказывая вполне наличность почвъ подобнаго состава, вмѣстѣ съ тѣмъ даютъ намъ указанія о тѣсной связи черноземовъ нашей 5-ой и 4-й группы; эту генетиче-

1) Докучаевъ В. Русскій черноземъ. 1883. ii

скую близость почвъ обѣихъ группъ мы видимъ и въ измѣненіяхъ другихъ коэффициентовъ, какъ было указано нами выше.

Въ приведенномъ распредѣленіи почвъ за основной коэффициентъ мы приняли отношеніе окиси алюминія къ окиси желѣза $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$. Въ этомъ случаѣ, какъ мы показали,

остальные коэффициенты измѣняются очень согласно; особенно интересно отмѣтить при этомъ, что ванъ-Беммеленовскій

коэффициентъ $h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ тоже подчиняется большой правильности, характеризуя совмѣстно съ остальными типъ чернозема.

Помимо того, что при такомъ расположеніи почвъ по коэффициенту a достигается извѣстная законность, слѣдуетъ доказать, что выборъ коэффициента былъ сдѣланъ неслучайно. Изъ сравненія коэффициентовъ мы уже установили, что по

условіямъ метода опредѣленіе кремнезема очень неточно, и потому теоретически нельзя было группировать почвъ по

ванъ-Беммеленовскому коэффициенту: онъ лишь въ общей суммѣ согласныхъ признаковъ могъ имѣть и, какъ мы видѣли,

получилъ очень важное значеніе въ дѣлѣ характеристики свойствъ черноземовъ. Принять за основной коэффициентъ

отношенія одной изъ окисей трехатомныхъ металловъ (Al или Fe^{III}) къ гумусу препятствовала какъ теоретическая не-

разработанность химическихъ и физическихъ свойствъ гумусовыхъ веществъ, такъ сравнительная необоснованность и

неточность ихъ опредѣленія. Какъ можно вывести изъ всего нашего изложенія, коэффициентъ отношенія $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$

получилъ большое значеніе въ характеристикѣ почвъ, при чемъ выяснилась интересная особенность отношенія гумуса къ окиси желѣза. Съ другой стороны принявши, напримѣръ, коэффициентъ

$$b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$$

за основной, мы не получили бы никакого преимущества въ распредѣленіи почвъ, такъ какъ этимъ не уничтожались бы нарушенія непрерывности, а самое измѣненіе кривыхъ утратило бы свой согласный законѣрный характеръ. Какъ можно убѣдиться изъ построенія кривыхъ, гдѣ кривая b изображала бы непрерывное нарастаніе коэффициента $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$ для почвъ черноземныхъ, колебанія коэффициентовъ c и d сильно отличается отъ измѣненія коэффициентовъ e , f , то есть, нарушается тотъ согласный путь слѣдованія соответствующихъ кривыхъ, какой наблюдается при расположеніи черноземовъ по коэффициенту $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$. Если же расположить коэффициентъ b въ послѣдовательномъ порядкѣ нарастанія для всѣхъ черноземныхъ почвъ независимо отъ ихъ группировки, то въ измѣненіи кривыхъ наблюдается еще бѣльшее расхожденіе. При чемъ въ обоихъ случаяхъ распредѣленіе картограммъ для соответствующихъ почвъ получается совершенно случайное и независимое отъ ихъ типичныхъ формъ. Словомъ, расположеніе черноземныхъ почвъ по одному изъ коэффициентовъ, взятыхъ по отношенію окисей металловъ къ гумусу, не будучи теоретически выдержаннымъ, практически не дало бы никакихъ преимуществъ въ дѣлѣ распредѣленія черноземныхъ почвъ. Наоборотъ, при распредѣленіи почвъ по коэффициенту

$$a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

помимо того, что почвы располагаются въ очень естественныя группы, а другіе коэффициенты измѣняются очень согласно, теоретически опредѣленіе Al_2O_3 и Fe_2O_3 по условіямъ почвенной методики ниболѣе однообразно и точно; изслѣдованіе измѣненій этого коэффициента интересно еще и съ той точки зрѣнія, что по теоретическому воззрѣнію ванъ-Беммелена окись желѣза и другіе его кислородныя соединенія аб-

сорбируются окисью алюминія, частички окисловъ желѣза служатъ какъ бы цементирующимъ веществомъ между частичками окиси алюминія ¹⁾).

И дѣйствительно при распредѣленіи почвъ по коэффициенту

$$a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

мы получаемъ очень важный результатъ въ смыслѣ сужденія о томъ, какую роль и значеніе играетъ окись желѣза въ почвенномъ комплексѣ веществъ.

Дѣло въ томъ, что кривыя для остальныхъ коэффициентовъ, въ которые Fe_2O_3 входитъ въ видѣ числителя или знаменателя измѣняются на столько однородно въ своихъ минимальныхъ и максимальныхъ значеніяхъ, равно какъ въ общемъ своемъ типѣ, что на основаніи этого факта является возможнымъ совершенно ясно заключить о двойной функціи окиси желѣза въ черноземныхъ почвахъ. Такъ напримѣръ, если сравнить кривыя *c*, *d* (фиг. 92—94), выведенныя для коэффициентовъ

$$c = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Hm}} \quad \text{и} \quad d = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO}}$$

съ кривыми, построенными для коэффициентовъ *e*, *f*, въ которыхъ окись желѣза стоитъ въ числитель:

$$e = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm}} \quad \text{и} \quad f = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Hm} + \text{CaO} + \text{MgO}}$$

(фиг. 92—94), то при количественной разности онѣ такъ гармонично колеблются, что даютъ лишь единственное отклоненіе для первой почвы. Въ первомъ случаѣ окись желѣза приравнена по своимъ функціямъ и свойствамъ къ гумусу и окисямъ щелочныхъ, щелочноземельныхъ металловъ, т. е. при-

1) van Bemmelen Zeitschr. f. anorgan. Chemie Bd. 42. s. 290

нимается за кристаллоидъ, тогда какъ при кривыхъ второго рода окись желѣза поставлена наравнѣ съ окисью алюминія, при чемъ принимается, что обѣ окиси находятся въ коллоидальномъ состояніи. Однородность кривыхъ для обоихъ случаевъ показываетъ, что окись желѣза способна находиться въ почвахъ въ обоихъ видахъ, при чемъ равновѣсіе обоихъ состояній—кристаллическаго и коллоидальнаго — въ высшей степени подвижно. Ясно, что со столь легкимъ переходомъ изъ одного состоянія въ другое столь же легко и рѣзко измѣняются всѣ остальные физическія свойства окиси желѣза и ея отношеніе къ другимъ веществамъ почвеннаго комплекса. Въ одномъ случаѣ роль окиси желѣза можетъ сводиться къ значенію цементирующаго вещества наравнѣ съ гумусовыми веществами, какъ предполагаетъ ванъ-Беммеленъ, или просто находится въ химическихъ соединеніяхъ, тогда какъ въ коллоидальномъ состояніи окись желѣза функционируетъ по отношенію къ гумусу и окисямъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, какъ абсорбирующее вещество, наравнѣ съ окисью алюминія и кремнекислотой. Фактъ подобной подвижности окиси желѣза по физико-химическимъ свойствамъ интересенъ съ той точки зрѣнія, что желѣзо играетъ очень важную роль въ жизни растеній, входя въ составъ хлорофилла. Подвижность и легкость, съ какой окись желѣза можетъ входить въ тѣ или иные отношенія съ другими компонентами почвы, равно какъ нестойкость всѣхъ желѣзосодержащихъ соединеній обуславливаетъ легкость усвоенія окиси желѣза растеніями и дальнѣйшія превращенія ея въ организмъ растеній.

Мы сравнивали кривыя для коэффициентовъ, не содержащихъ кремнекислоты, хотя аналогичные коэффициенты, въ которыхъ SiO_2 входитъ въ числитель, даютъ тотъ же типъ колебаній, но съ большими варіаціями и уклоненіями. Эта сравнительная измѣнчивость коэффициентовъ съ содержаніемъ кремнекислоты, а также значительные предѣлы колебаній въ относительномъ количествѣ ея въ виду неоднородности ме-

тодовъ анализа не даетъ возможности установить точную закономерность для ванъ - Беммеленовскаго коэффициента

$$h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$$

Все же, какъ мы видѣли, при нашемъ распредѣленіи почвъ по коэффициенту $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ почвы группируются такъ что и по коэффициенту ванъ-Беммелена очень сходны между собою; это еще разъ подтверждаетъ сравнительную правильность и цѣлесообразность принятаго распредѣленія черноземныхъ почвъ.

Согласный характеръ измѣненій коэффициентовъ, въ которыя гумусъ входитъ въ качествѣ знаменателя, и отсутствіе какой-либо правильности въ отношеніяхъ веществъ между собою, если гумусъ внести въ числитель, особенно наглядно выступаетъ изъ разсмотрѣнія тѣхъ измѣненій, какія проходитъ коэффициентъ $n = \frac{Al_2H_3 + Fe_2O_3 + Hm}{CaO + MgO}$

Въ томъ случаѣ если взять отношеніе $\frac{Al_2O_3 + Hm}{Fe_2O_3}$ наблюдаются тоже сильныя колебанія, при чемъ минимумы и максимумы совершенно противоположны тѣмъ, которыя наблюдаются въ кривыхъ для коэффициентовъ *b, c, d, e, f, g*. Точно также нѣтъ соответствія и согласія въ ходѣ кривыхъ для коэффициентовъ $\frac{Al_2O_3 + Hm}{Fe_2O_3}$, $\frac{Al_2O_3 + Hm}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$ и

$$\frac{Al_2O_3 + Hm}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

На основаніи этихъ фактовъ съ большою вѣроятностью вытекаетъ, что гумусовыя вещества наравнѣ съ окисями ще-

лочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ обнаруживаютъ свойства кристаллоидовъ и могутъ только абсорбироваться, но не абсорбировать, поскольку по своимъ отношеніямъ гумусовыя вещества играютъ роль отличную отъ Al_2O_3 , SiO_2 и отчасти Fe_2O_3 .

Въ этомъ смыслѣ важенъ фактъ, что количества гумуса и окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ измѣняются совершенно параллельно по отношенію къ окиси алюминія, такъ совмѣстно къ окиси алюминія съ кремнекислотой и окисью желѣза. Получается какъ будто гумусъ и окиси щелочноземельныхъ металловъ отчасти и щелочныхъ компенсируютъ другъ друга, т. е. *чѣмъ больше окисей щелочноземельныхъ и щелочныхъ металловъ тѣмъ меньше количество гумуса при одномъ и томъ же содержаніи веществъ, могущихъ быть въ коллоидальномъ состояніи.* Для доказательства намъ достаточно взять лишь отношеніе гумуса и щелочноземельныхъ металловъ между собою, когда количество окиси алюминія приведено къ единицѣ, такъ какъ у насъ уже выведена параллельность измѣненія для остальныхъ случаевъ.

Для этой цѣли для группы черноземныхъ почвъ мы принимаемъ въ почвѣ № 1 на таблицѣ VI за единицу содержаніе окиси алюминія, что очень выгодно, такъ какъ въ ней дѣйствительно количество окиси алюминія очень близко къ единицѣ—0,98%. Уменьшивши въ соответствующее число разъ количество суммы окисей кальція и магнія, равно какъ количество гумуса, мы тѣмъ самымъ найдемъ содержаніе этихъ веществъ въ почвѣ при количествѣ окиси алюминія, равной единицѣ. Если затѣмъ взять отношеніе окиси калия и магнія къ гумусу, мы получимъ рядъ чиселъ, которыя показываютъ намъ относительное содержаніе гумуса на единицу окисей кальція и магнія (таблица VI). Какъ абсолютныя количества окисей и гумуса, такъ и ихъ отношеніе между собою вполне доказываетъ наше выведенное положеніе, что количества гумуса и окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ въ почвѣ представляютъ комплексныя величины.

Таблица №. VI.

№№	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Hm	Hm	CaO+MgO	Hm	Пропорциональн. дополнен. для CaO+MgO	Пропорциональн. дополнен. для гумуса.
				CaO+MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Почвы	г	г	г	г : г	г/г	г/г	до 10	до 10
1	1.	1,59	8,26	5,19:1	1,59	8,26	1,59+	8,26=10
2	1,38	2,07	6,73	3,25:1	1,5	4,89	2,31+	7,69=10
3	1,94	1,58	6,25	4 : 1	0,81	3,22	2,00+	8,00=10
4	2,73	2,38	6,27	2,63:1	0,87	2,29	2,75+	7,25=10
5	2,05	2,99	8,05	2,80:1	1,40	3,93	3,63+	6,37=10
6	3,53	2,98	8,24	2:88:1	0,84	2,33	2,60+	7,40=10
7	3,06	1,18	9,51	8,15:1	0,38	3,10	1,09+	8,91=10
8	3,66	3,04	8,22	2, 7:1	0,83	2,24	2,65+	7,35=10
9	2,76	2,90	7,46	2,57:1	1,05	2,70	2,80+	7,20=10
10	3,07	2,17	7,61	3,52:1	0,70	2,47	1,51+	8,49=10
11	2,74	2,20	5,51	2,51:1	0,80	2,01	2,84+	7,16=10
12	3,16	1,34	7,15	5,35:1	0,42	2,25	1,57+	8,43=10
13	5,20	0,83	10,80	12,93:1	0,16	2,07	0,72+	9,28=10
14	6,71	2,78	10,33	3,70:1	0,41	1,52	2,12+	7,88=10
15	7,65	3,21	11,17	3,55:1	0,41	1,46	2,19+	7,81=10
16	7,09	1,62	9,98	6,36:1	0,22	1,40	1,35+	8,65=10
17	3,84	1,00	5,50	5,5 : 1	0,26	1,43	1,54+	8,46=10
18	4,44	1,42	6,70	4,69:1	0,32	1,50	1,75+	8,25=10
19	5,34	1,06	5,86	5,73:1	0,19	1,00	1,48+	8,52=10
20	5,12	1,33	6,20	4,84:1	0,25	1,21	1,71+	8,29=10
21	4,04	1,46	5,72	3,91:1	0,36	1,41	1,99+	8,01=10
22	5,07	1,36	12,15	8,92:1	0,14	2,39	0,96+	9,04=10
23	3,43	1,55	6,77	4,36:1	0,45	1,97	1,86+	8,14=10
24	2,51	0,91	4,96	5,44:1	0,36	1,97	1,55+	8,45=10
25	2,88	1,7	6,41	4,43:1	0,51	2,22	1,85+	8,15=10
26	3,33	1,60	7,99	4,99:1	0,48	2,4	1,67+	8,33=10
27	3,49	2,32	8,95	3,83:1	0,66	2,56	2,06+	7,94=10
28	3,52	1,58	5,23	3:31:1	0,45	1,5	2,39+	7,69=10
29	2,74	1,25	4,54	3,64:1	0,45	1,65	2,15+	7,85=10
30	3,89	1,58	6,43	4,12:1	0,40	1,65	1,84+	8,06=10
31	4,78	1,56	7,38	4,73:1	0,32	1,54	1,74+	8,26=10
32	4,38	1,43	5,22	3,65:1	0,32	1,19	2,14+	7,86=10
33	5,84	1,81	8,81	4,86:1	0,31	1,50	1,70+	8,30=10
34	4,88	2,19	3,99	1,82:2	0,56	0,82	3,62+	6,39=10
35	4,55	1,37	5,00	3,66:1	0,30	1,09	2,65+	7,35=10
36	6,47	0,54	7,51	13, 9:1	0,08	1,16	0,66+	9,34=10
37	7,04	1,25	9,93	7,93:1	0,17	1,41	1,23+	8,77=10

1) Въ таблицѣ VI приведены сравнительныя вычисления для почвъ разныхъ родовъ: отъ 1—41 для почвъ черноземныхъ; отъ 42—53—для шоколадныхъ и отъ 54—59—для сѣрыхъ земель.

№№	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Hm	Hm	CaO+MgO	Hm	Пропорциональн. дополнен. для CaO+MgO	Пропорциональное дополнение для гумуса.
				CaO+MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Почвы	q	г	s	s : г	г/q	s/q	до 10	до 10
38	3,12	0,76	4,17	5,48:1	0,26	1,33	1,56+	8,44=10
39	4,22	1,83	6,24	3,40:1	0,43	1,48	2,26+	7,74=10
40	2,8	1,04	6,72	6,46:1	0,37	2, 4	1,34+	8,66=10
41	10,99	2,37	8,78	3,28:1	0,21	0,79	2,41+	7,59=10
42	1) 0,73 какъ 1	2,70	5,58	2,02:1	2,70	5,58	3,23+	6,77=10
43	3,19	1,71	5,93	3,46:1	0,56	1,85	2,26+	7,74=10
44	2,84	0,50	4,48	8,96:1	0,21	1,54	1,03+	8,97=10
45	4.	1,31	5,67	4,33:1	0,30	1,44	1,86+	8,14=10
46	2,64	0,49	3,2	6,53:1	0,81	1,21	1,86+	8,14=10
47	3,64	0,85	5,65	6,64:1	0,23	1,55	1,30+	8,70=10
48	3,78	0,95	3,85	4,05:1	0,24	1,01	1,97+	8,03=10
49	4,37	1,32	6,24	4,72:1	0,32	1,42	1,40+	6,60=10
50	4,54	0,80	5,32	6,65:1	0,17	1,17	1,30+	8,70=10
51	6,01	2,79	7,99	2,86:1	0,46	1,32	2,59+	7,41=10
52	5,57	1,73	4,59	2,6 :1	0,31	0,82	2,77+	7,23=10
53	5.	2,45	6,11	2,49:1	0,49	1,22	2,85+	7,15=10
54	2) 1,87 какъ 1	0,42	1,16	2,78:1	0,42	1,16	2,65+	7,35=10
55	1,06	0,65	1,7	2,61:1	0,61	1,60	2,49+	7,51=10
56	1,06	0,47	1,8	3,84:1	0,43	1,69	2,05+	7,95=10
57	1,00	0,30	1,50	5. :1	0,30	1,50	1,96+	8,04=10
58	1,8	0,33	1,9	6. :1	0,80	1,05	1,96+	8,04=10
59	1,79	0,48	1,8	3,2 :1	0,26	1,00	2,34+	7,68=10

Последнее еще подтверждается слѣдующимъ. Сумма окисей кальція и магнія съ гумусомъ въ первой почвѣ равна почти 10, ошибка равна 0,15%. Если теперь во всѣхъ черноземныхъ почвахъ дополнить пропорціонально коэффициенту отношенія окисей и гумуса въ природныхъ условіяхъ до 10, т. е. чтобы сумма окиси кальція и магнія съ гумусомъ равнялась 10, то оказывается, что во всѣхъ черноземныхъ почвахъ на единицу окиси алюминія приходится очень близкія количества гумуса и окисей. На 41 почву приходится лишь два случая, когда гумуса содержится 6,37% (№ 5) и

*) См. примѣч. 1 на стр. 32.

6,38% (№ 34) и соответственно большое количество окисей $\text{CaO} + \text{MgO} = 3,63\%$ и $3,62\%$. Одинаково встрѣчается лишь два случая, когда количество гумуса достигаетъ 9,04 (№ 22) и 9,34 (№ 36), а $\text{CaO} + \text{MgO}$ соответственно находятся въ очень незначительномъ количествѣ 0,96 и 0,66. Во всѣхъ остальныхъ случаяхъ количество гумуса колеблется въ предѣлахъ $8,91\% - 7,16\%$ т. е. колеблется въ предѣлахъ $1,75\%$. Количество окиси кальція и магнія соответственно имѣютъ предѣлами: $1,09\% - 2,84\%$, т. е. колеблются въ предѣлахъ $1,75\%$ (таб. VI). Въ данномъ случаѣ съ большою степенью приближенія и вѣроятности можно заключить, что гумусъ и окиси щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ не только сопряженныя величины, но въ опредѣленныхъ отношеніяхъ въ черноземныхъ почвахъ поглощаются единицей окиси алюминія, слѣдовательно, вообще, веществами способными поглощать.

Этотъ выводъ оказывается можно распространить и на другіе роды почвъ. Такъ, принявши въ № 1 (№ 62) шоколадныхъ и переходныхъ почвъ количество $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ и приведя всё остальныя почвы того же рода къ единицѣ дѣленіемъ на 0,73, мы аналогичными способами установимъ количества окисей кальція и магнія и гумуса на одну единицу окиси алюминія. Изъ всѣхъ почвъ этого рода только № 1 имѣетъ гумуса $6,77\%$ и $3,23\%$ $\text{CaO} + \text{MgO}$; въ остальныхъ почвахъ количество гумуса колеблется въ предѣлахъ 8,97 (№ 45) и 7,15 (№ 53), т. е. въ предѣлахъ $1,82\%$, соответственно $\text{CaO} + \text{MgO}$ имѣютъ предѣлами $1,03 - 2,85$, т. е. тотъ же предѣлъ $1,82\%$. Для сѣрыхъ земель, приведенныхъ по окиси алюминія къ единицѣ по почвѣ № 2 (55) дѣленіемъ на 1,87, мы получимъ тѣ же результаты: гумусъ $8,04 - 7,35$, $\text{CaO} + \text{MgO}$ отъ $1,96 - 2,65$, т. е. предѣлъ колебаній лежитъ въ предѣлахъ $0,69\%$.

На основаніи данныхъ фактовъ, повидимому, можно принять, что выведенная нами правильность отношенія гумуса, окиси щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ къ едини-

цѣ окиси алюминія имѣютъ силу во всѣхъ почвахъ разнаго рода, если количество окиси алюминія приведено къ единицѣ по одной изъ почвъ соответствующаго рода. Въ нашемъ случаѣ за единицу для чернозема принята почва, содержащая 0,98% Al_2O_3 , для шоколадныхъ и переходныхъ — 0,73 и сѣрыхъ — 1,87. Къ такому распространенію установленной законности даетъ основаніе и тотъ фактъ, что какъ шоколадныя и переходныя почвы, такъ и сѣрые суглинки обнаруживаютъ полное совпаденіе въ свойствахъ коэффициентовъ, какія мы указали для черноземныхъ почвъ.

Такъ, судя по картограммамъ (фиг. 73—84—91), всѣ эти почвы имѣютъ тѣ же формы фигуръ, какія наблюдались для почвъ черноземныхъ; конечно, измѣненіе формы въ картограммахъ для этихъ почвъ не столь полно дано, какъ для черноземовъ, но это произошло оттого, что анализовъ почвъ этого рода въ моемъ распоряженіи было немного, притомъ я привожу анализы почвъ нечерноземныхъ лишь для подтвержденія моихъ выводовъ, не имѣя въ виду устанавливать всѣ виды и формы нечерноземныхъ почвъ.

Кривыя, выведенныя для коэффициентовъ шоколадныхъ и переходныхъ почвъ, какъ и для сѣрыхъ суглинковъ, обнаруживаютъ совершенно однородное согласіе между собою, какое мы наблюдали въ черноземахъ, будучи расположены по коэф-

фициенту $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ (фиг. 95). Здѣсь, какъ и въ черноземныхъ почвахъ коэффициенты, содержащіе гумусъ въ числителѣ наравнѣ съ Al_2O_3 рѣзко уклоняются отъ правильныхъ измѣненій.

Сходство въ формахъ картограммъ и въ согласныхъ измѣненіяхъ кривыхъ для коэффициентовъ, какое мы видимъ для черноземныхъ и другихъ родовъ почвъ, доказываетъ общность законностей, выведенныхъ для коэффициентовъ черноземовъ, и для другихъ родовъ почвъ. Если теперь разсмотрѣть и сравнить черноземныя, шоколадныя, переходныя и сѣрыя земли, имѣющія сходный видъ картограммы и оди-

наковый коэффициентъ $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$, то разница въ величинѣ соответствующихъ коэффициентовъ для почвъ этихъ родовъ очень замѣтна. Впрочемъ шоколадныя и переходныя почвы обна-

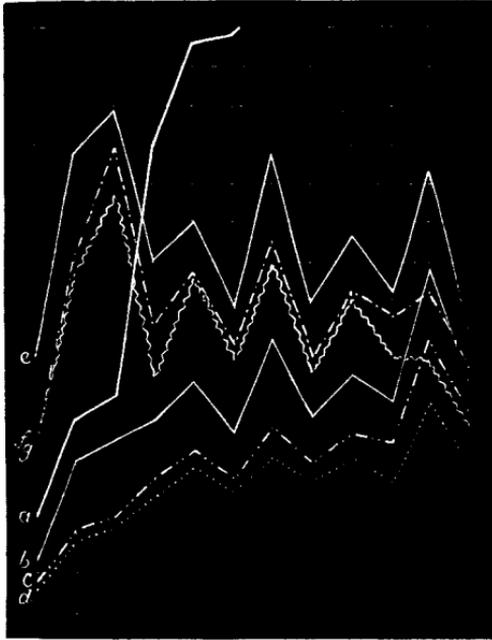


Рис. 95

Кривыя для коэффициентовъ шоколадныхъ и переходныхъ почвъ.
Обозначенія тѣ же, что и рис. 92—94.

руживаются, какъ и слѣдовало ожидать, не очень большія отклоненія отъ черноземовъ по величинѣ соответствующихъ коэффициентовъ. Приведемъ нѣсколько примѣровъ для сравненія

П Р И М Ѣ Р Ы 1.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
Черноз. № 1.	0,18	0,11	0,07	0,06	0,77	0,63	0,58	0,15	1,34	0,53	1,16	1,20
Шокол. № 1	0,25	0,13	0,03	0,06	0,63	0,44	0,44	0,22	1,39	0,47	0,84	0,85

ПРИМѢРЫ 2—10

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
Черноз. № 2.	0,42	0,20	0,14	0,11	0,68	0,52	0,51	0,46	1,58	0,51	0,94	0,94
Шокол. № 2.	0,50	0,39	0,21	0,18	1,18	0,90	0,87	0,57	1,36	0,65	1,39	1,45
Шокол. № 3	0,56	0,46	0,25	0,22	1,20	1,19	1,06	0,42	1,88	0,85	1,62	1,97
Черноз. № 3.	0,63	0,30	0,20	0,17	0,78	0,64	0,55	0,49	1,92	0,62	0,98	1,15
Черноз. № 10.	1,23	0,54	0,37	0,29	0,96	0,68	0,63	0,35	3,56	1,15	1,35	1,49
Перех. № 4.	1,20	0,50	0,35	0,30	0,91	0,74	0,61	0,40	4,19	1,22	1,44	1,74
Черноз. № 17	1,79	0,68	0,49	0,43	1,06	0,90	0,82	0,46	5,66	1,56	1,96	2,15
Перех. № 8.	1,77	0,51	0,39	0,34	0,79	0,66	0,62	0,42	4,89	1,09	1,55	1,65
Черноз. № 23	1,83	0,49	0,39	0,33	0,77	0,62	0,57	0,56	5,06	1,08	1,24	1,34
Перех. № 9.	1,83	0,62	0,46	0,41	0,96	0,83	0,80	0,54	5,17	1,31	1,72	1,82
Черноз. № 4.	0,72	0,46	0,27	0,21	1,02	0,73	0,68	0,63	1,87	0,69	1,05	1,18
Сѣрый су- глинокъ № 2	0,71	1,18	0,46	0,40	4,67	2,42	1,92	0,61	1,50	1,11	3,17	3,29
Черноз. № 7.	0,94	0,31	0,23	0,21	0,65	0,59	0,54	0,48	2,89	0,72	1,11	1,16
Сѣрый су- глинокъ № 3	0,96	1,10	0,54	0,45	2,11	1,40	1,32	0,26	4,70	2,37	3,62	4,11
Черноз. № 25	2,09	0,42	0,36	0,30	0,65	0,49	0,43	0,69	5,11	0,89	0,88	0,98
Сѣрый су- глинокъ № 6.	2,03	1,77	0,94	0,86	2,65	2,20	2,04	0,58	5,46	2,55	4,34	4,68
Черноз. № 16	1,74	0,69	0,49	0,45	1,09	0,97	0,88	0,44	5,63	1,60	2,14	2,3
Перех. № 8.	1,77	0,51	0,39	0,34	0,79	0,66	0,62	0,42	4,89	1,09	1,55	1,65
Сѣрый су- глинокъ № 4	1,76	1,14	0,69	0,59	1,79	1,42	1,31	0,41	6,	2,69	3,34	3,60
Черноз. № 18	1,90	0,64	0,48	0,41	0,99	0,81	0,80	0,39	6,59	1,59	2,64	2,18
Перех. № 9.	1,83	0,62	0,46	0,41	0,96	0,83	0,80	0,54	5,17	1,31	1,72	1,82
Сѣрый су- глинокъ № 5	1,88	1,26	0,76	0,68	1,70	1,67	1,39	0,49	6,89	2,3	3,29	4,00

Только въ примѣрѣ 5-мъ коэффициентъ *a* одинаковъ для черноземной и переходной почвы, въ остальныхъ примѣрахъ пришлось взять почвы ближайшія по разности коэффициента *a* или, какъ въ примѣрѣ 2-омъ, дать двѣ черноземныя почвы, какъ низшія и высшія предѣлы, между которыми располагаются коэффициенты шоколадныхъ почвъ. Несомнѣнная раз-

ница существуетъ въ величинѣ коэффициентовъ: въ примѣрѣ 1-омъ начиная съ коэффициента e до конца замѣчается расхождение; во второмъ уже разница начинается съ коэффициента b ; третій примѣръ даетъ расхождение лишь въ коэффициентахъ i , k , l , m ; почвы въ 4-мъ и 5-мъ примѣрѣ разнятся во всѣхъ коэффициентахъ, начиная съ b , очень существенно.

Еще болѣе рѣзко и существенно отличие въ величинѣ коэффициентовъ для черноземовъ и сѣрыхъ земель.

Во всѣхъ приведенныхъ примѣрахъ № 6—10 всѣ коэффициенты сѣрыхъ почвъ, начиная съ b , очень сильно разнятся отъ соответствующихъ коэффициентовъ черноземныхъ и переходныхъ почвъ. На основаніи этихъ фактовъ можно вывести лишь одно общее заключеніе, что сохраняя общій типъ въ строеніи картограммы и характерѣ измѣненія коэффициентовъ, между собою роды почвъ отличаются по величинѣ коэффициентовъ, т. е. въ относительномъ содержаніи веществъ.

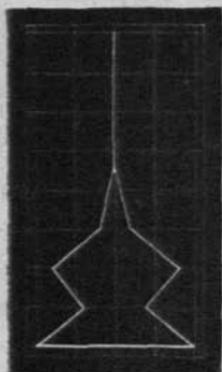
Значеніе солянокислыхъ вытяжекъ для классификаціи черноземныхъ почвъ.

На основаніи общаго типа картограммы и предѣльныхъ значеній для коэффициентовъ явилось возможнымъ отличить пять видовъ черноземныхъ почвъ; при чемъ первый и второй связаны постепеннымъ, непрерывнымъ измѣненіемъ коэффициентовъ, равно какъ между четвертымъ и пятымъ существуетъ генетическая связь. Нужно предположить, что при большемъ количествѣ и разнообразіи почвъ была бы возможность установить преемственность между третьимъ видомъ и двумя ему смежными — вторымъ и четвертымъ; возможно эта тѣмъ болѣе вѣроятно, что въ измѣненіи картограммъ всѣ виды черноземовъ тѣсно связанныя постепеннымъ переходомъ одной формы картограммы въ другую, т. е. отношеніе веществъ, растворяющихся въ 10% HCl, въ черноземахъ измѣняется непрерывно при переходѣ одного вида въ другой. Такимъ образомъ, если въ настоящее время не можетъ считаться вполне доказанной непрерывная связь всѣхъ видовъ черноземныхъ почвъ между собою, то во всякомъ случаѣ существованіе таковой очень вѣроятно.

Если теперь еще нельзя ясно и точно установить основные моменты общей эволюціи черноземовъ и ея отличительныхъ чертъ, то по крайней мѣрѣ выяснилось направле-

ніе, въ какомъ идетъ развитіе черноземовъ и типичныя особенности каждаго вида чернозема. Все это даетъ намъ основаніе представить въ самыхъ общихъ чертахъ классификацію черноземовъ, построенную на постепенномъ измѣненіи интенсивности ихъ свойствъ.

Черноземы составляютъ одинъ изъ родовъ почвъ, который отличается отъ остальныхъ родовъ богатымъ содержаніемъ гумуса. Въ данномъ родѣ—черноземныхъ почвъ можно отличать пять видовъ, сообразно пяти основнымъ группамъ, установленнымъ нами прежде ¹по измѣненію коэффициентовъ:



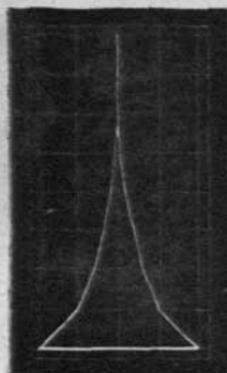
I. Первый видъ.

Жельзисто-кремнеземный и гумозный черноземъ съ коэффициентами:

$$a < 1; b < 0,5; h < 0,5.$$

Общій видъ картограммы № 96.

Почвы № 1—8.



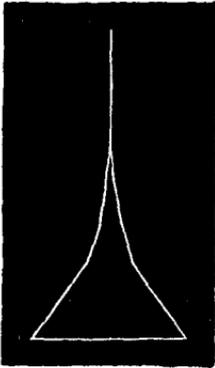
II. Второй видъ.

Кремнеземно-щелочный съ коэффициентами:

$$a > 1 > 2; 1 > b > 0,5; h < 0,5.$$

Общій видъ картограммы № 97.

Почвы № 8—21.



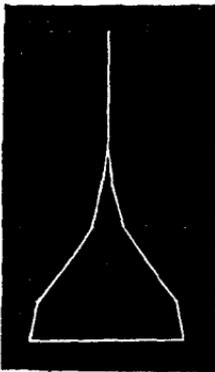
III. Третій видъ.

Глиноземно-пудозный съ коэффициентами:

$$1 < a < 3; 0,30 < b < 0,50; 0,50 < h < 0,70.$$

Общій видъ картограммы № 98.

Почвы № 22—27.



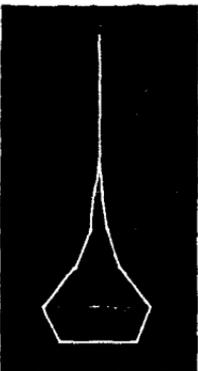
IV. Четвертый видъ.

Глиноземно-щелочный съ коэффициентами:

$$1 < a < 6, 0,60 < b < 1,30; 0,70 < h < 1.$$

Общій видъ картограммы № 29.

Почвы № 28—37.



V. Пятый видъ.

Глиноземный съ коэффициентами:

$$1 < a < 3; 0,40 < b < 1,30; 1 < h < 2.$$

Общій видъ картограммы № 100.

Почвы № 38—42.

Въ приведенномъ распредѣленіи почвы классифицированы на основаніи химическаго ихъ состава, при чемъ сами

названія выведены изъ характерныхъ колебаній трехъ главныхъ коэффициентовъ. Коэффициентъ $a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ наиболее отличаетъ первый видъ чернозема отъ остальныхъ, равно какъ коэффициентъ $h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ характеренъ для первого и второго вида. Сообразно этому первый видъ названъ—*железисто-кремнеземнымъ* по двумъ коэффициентамъ — a , h . Второй видъ отличается отъ первого по коэффициенту

$$a = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \text{ и } b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$$

зато по коэффициенту h онъ отличается отъ остальныхъ. Название второго вида выведено, такимъ образомъ, по коэффициенту h въ отличие отъ трехъ послѣдующихъ видовъ и по коэффициенту b въ отличие отъ первого вида. Такъ какъ мы установили, что количество щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ при одинаковомъ количествѣ Al_2O_3 обратно пропорціалныя величины, то для второго вида чернозема явились подходящимъ дать названіе *щелочномъ*, такъ какъ онъ содержитъ значительно меньше гумуса по сравненію съ первымъ видомъ. Третій видъ чернозема названъ *глиноземно-гумознымъ*, такъ какъ при наличности большаго количества Al_2O_3 по сравненію съ SiO_2 аналогично двумъ послѣдующимъ видамъ, третій видъ—отличается отъ послѣдующаго 4 и 5 вида коэффициентомъ $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$, т. е. онъ очень богатъ гумусомъ, принимая количество гумуса къ отношенію Al_2O_3 .

Наоборотъ четвертый видъ отмѣчается богатствомъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ и обильнымъ содержаніемъ глинозема. Пятый видъ названъ по коэффициенту

$$h = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$$

мноземнымъ, поскольку остальные коэффициенты a , b вполне одинаковы съ однородными коэффициентами четвертаго вида. Согласно приведенной классификаціи черноземныя почвы распределяются по основнымъ химическимъ признакамъ на пять видовъ, тѣсно связанныхъ между собою общими генетическими признаками. Въ этомъ отношеніи данная классификація отмѣчаетъ лишь общее направленіе въ развитіи и образованіи черноземныхъ почвъ, устанавливаетъ опредѣленные характерные ихъ признаки и сравнительно точно разграничиваетъ видовыя ихъ особенности.

Безъ сомнѣнія отдѣльные виды и предѣлы для ихъ коэффициентовъ могутъ подвергнуться въ дальнѣйшей разработкѣ вопросу измѣненію; въ данномъ случаѣ можно говорить скорѣе объ эволюціонномъ принципѣ химической систематики черноземовъ, а не объ отдѣльныхъ чертахъ ихъ распределенія по видамъ. Необходимо указать, что принятое дѣленіе черноземовъ на *долинный* и *горовой* совершенно не согласуется съ общимъ характеромъ измѣненія коэффициентовъ. Не входя въ подробную критику этихъ названій, такъ какъ болѣе полная и всесторонняя критика этого вопроса дана Набокихъ ¹⁾, важно указать, что горовой и долинный черноземъ распределяются въ отдѣльныхъ группахъ по своимъ коэффициентамъ совершенно независимо отъ этихъ названій; во всякомъ случаѣ какъ горовой, такъ и долинный черноземъ могутъ имѣть вполне однородный составъ, и наоборотъ какъ горовыя черноземы между собою, такъ и долинные съ своей стороны могутъ сильно различаться по характеру химическаго состава.

Въ заключеніе укажу на одну очень интересную особенность данной систематики черноземныхъ почвъ. Если разсматривать обиліе окиси желѣза въ первомъ видѣ съ той точки зрѣнія, что окись желѣза замѣщаетъ здѣсь какъ бы окись алюминія, то первый и второй видъ отличаются между

¹⁾ Набокихъ А. Классификаціонная проблема въ почвовѣдѣніи. Петербургъ. 1902.

собою главнымъ образомъ коэффициентомъ $b = \frac{Al_2O_3}{Hm}$, т. е.

по относительному содержанию гумуса и окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ. Равнымъ образомъ четвертый и пятый видъ настолько близки по коэффициентамъ между собою и генетически связаны, судя по анализамъ Шмидта, что по сравненію съ третьимъ видомъ ихъ можно разсматривать совмѣстно. Это, конечно не уничтожаетъ видовой самостоятельности пятого вида въ данномъ случаѣ мы хотимъ лишь отмѣтить, что третій видъ чернозема различается отъ четвертаго и пятаго такъ же, какъ первый отъ второго, т. е. по относительному содержанию гумуса и окисей щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ. Мы получаемъ такимъ образомъ слѣдующую схему:

Черноземы	{	кремнеземный	{	гумозный
				щелочный
	{	глиноземный	{	гумозный
				щелочный

Мы имѣемъ здѣсь два признака для черноземовъ: 1) относительное содержаніе кремнезема и глинозема—коэффициентъ h и 2) относительное содержаніе гумуса—коэффициентъ— b . Первый признакъ опредѣляется минералогическимъ составомъ почвенныхъ и подпочвенныхъ слоевъ, благодаря которому процессы вывѣтриванія идутъ въ указанныхъ двухъ направленіяхъ; въ зависимости отъ минерально-петрографическаго состава почвенныхъ горизонтовъ черноземы въ одномъ случаѣ обогащаются кремнеземомъ, въ другомъ—процессы вывѣтриванія ведутъ къ накопленію глинозема. Второй же отличительный признакъ черноземныхъ почвъ зависитъ отъ физико-химическихъ процессовъ въ широкомъ смыслѣ, включая сюда всю сумму біологическихъ явленій въ почвѣ. Относительное накопленіе гумуса и въ зависимости отъ этого содержаніе окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ,

слѣдовательно есть функция всей суммы физико-химическихъ условий, въ какихъ находится почва. Если первый характерный признакъ черноземовъ по относительному содержанию

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = h$$

можетъ быть опредѣленъ лишь систематическимъ изслѣдованіемъ послѣдовательныхъ слоевъ почвы, то опредѣленіе общихъ физико-химическихъ условий для процессовъ второй категоріи поддается непосредственному экспериментальному изслѣдованію, въ какомъ направленіи и при какихъ условіяхъ идутъ процессы, ведущіе къ тому или иному накопленію относительныхъ количествъ гумуса, окисей щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ представить предметъ ближайшихъ экспериментальныхъ работъ.

Описание картограммъ и анализовъ почвъ.

Приведенныя ниже картограммы черноземныхъ почвъ построены по даннымъ химическихъ анализовъ такъ, что количества веществъ отложены по оси абсциссъ, входящія же въ составъ вещества расположены въ последовательномъ порядкѣ по оси ординатъ. Порядокъ веществъ для всѣхъ картограммъ одинъ и тотъ же, а именно: SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CaO ; MgO ; K_2O ; N_2O ; P_2O_5 и SO_3 ; при чемъ вещества эти слѣдуютъ другъ за другомъ на одномъ и томъ же разстояніи, соответствующемъ на картограммѣ одному дѣленію сѣтки. Линія ординатъ служитъ вмѣстѣ съ тѣмъ осью симметріи каждой картограммы, такъ какъ по обѣ стороны ординаты отложены количества соответствующихъ веществъ съ такимъ расчетомъ что все количество даннаго вещества въ процентахъ дѣлилось пополамъ и полученныя части отлагались по обѣ стороны оси ординатъ. Крайнія точки абсциссъ затѣмъ соединялись линіями и такимъ образомъ получалась замкнутая фигурка, состоящая изъ двухъ совершенно симметричныхъ половинокъ. Построенныя по этому способу картограммы даютъ рельефное представленіе о химическомъ составѣ каждой почвы, отгѣняя ту или другую ея характерную особенность.

Всѣ картограммы, помѣщенныя ниже отъ № 1 до 91, выведены для анализовъ солянокислой вытяжки изъ почвъ

10% HCl. Картограммы № 1—42 построены для черноземных почвъ, анализы которых подверглись всесторонней и систематической обработкѣ; онѣ имѣютъ въ данной работѣ наибольшее значеніе. Тогда какъ остальные картограммы какъ черноземныхъ, такъ и другихъ почвъ приведены для полноты изслѣдованія или болѣе точнаго доказательства развиваемыхъ въ работѣ положеній. Болѣе всестороннему обслѣдованію почвы № 43 — 71 не были подвергнуты, такъ какъ химическія анализы этихъ почвъ не содержатъ точнаго опредѣленія количествъ гумуса. Почвы же № 72 — 91 принадлежатъ къ другимъ видамъ—нечерноземныхъ почвъ и приведены для того, чтобы выяснитъ общій характеръ явленій, наблюденныхъ при изслѣдованіи черноземныхъ почвъ.

№ 1, 4, 6, 7, 8 - черноземныя почвы—взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи, Бахмутскаго уѣзда“. Естественнo-историческая часть. Вып. V 1910.

№ 2, 3, 5, 10, 11 - черноземныя почвы—взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Екатеринославской губ., Словяно-сербскаго уѣзда“. Естественнo-историческая часть. Вып. II 1906 г.

№ 9, 25, 26, 27—черноземныя почвы—взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи, Мариупольскаго уѣзда“. Естественнo-историческая часть. Вып. I-й 1904 г.

№ 13, 14, 16, 18, 19, 38 - черноземныя почвы—взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Нижегородской губерніи“. Вып. XIV. 1886.

№ 12, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 28 - 35 и 39, 40—черноземныя почвы — взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Полтавской губ.“ Вып. XVI.

№ 15, 35, 36, 42—черноземныя почвы Саратовской губерніи взяты изъ „Матеріаловъ по изученію русскихъ почвъ“. Изд. подъ ред. Совѣтова и Докучаева. Вып. XII.

№ 41 — черноземъ Харьковской губ. взятъ изъ книги В. В. Докучаева: „Русскій черноземъ“ стр. 144. 1883.

№ 43—46— взяты изъ статьи Б. Бернштейна „Почво-вѣдѣніе“ № 2. 1907.

47—52, 57—71—черноземныя почвы взяты изъ книги В. В. Докучаева: „Русскій черноземъ“. 1883.

№ 53—56—почвы разныхъ родовъ взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Екатеринославской губ.“ Славяно-сербскаго (53—55) и Бахмутскаго уѣзда (56). В. В. Курилова.

№ 72—91—представляютъ картограммы шоколадныхъ, переходныхъ и сѣрыхъ почвъ.

Изъ „Матеріаловъ по оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи“ № 72 взять по Славянсербскому уѣзду; № 73, 74, 85, 86—по Бахмутскому уѣзду и № 81, 82, 83 по Мариупольскому уѣзду.

№ 75, 76, 77, 78, 79, 80, 87—91—взяты изъ „Матеріаловъ къ оцѣнкѣ земель Нижегородской губ.“ Вып. XIV.

№ 84—взять изъ книги В. В. Докучаева: „Русскій черноземъ“. 1883.

Каждой картограммѣ соотвѣтствуетъ химическій анализъ, который помѣщается подъ тѣмъ же номеромъ въ особыхъ таблицахъ. Въ первой половинѣ таблицъ приведены химическіе анализы, причѣмъ вещества слѣдуютъ въ томъ же порядкѣ, въ какомъ они расположены на картограммахъ.

Во второй половинѣ таблицъ выведены коэффициенты отношеній химическихъ компонентовъ для почвъ различныхъ родовъ. Подробное разсмотрѣніе коэффициентовъ дано въ текстѣ. Въ графѣ 10-ой *Hm* — приведено количество гумуса въ процентахъ.

Для почвъ № 47—71 коэффициенты не выведены въ виду условий, указанныхъ выше относительно неполноты анализовъ.

Особенное значеніе при изслѣдованіи получили коэффициенты

$$a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}; \quad b = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Hm}}; \quad h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

Они приведены для каждой почвы при соответствующей картограммѣ.

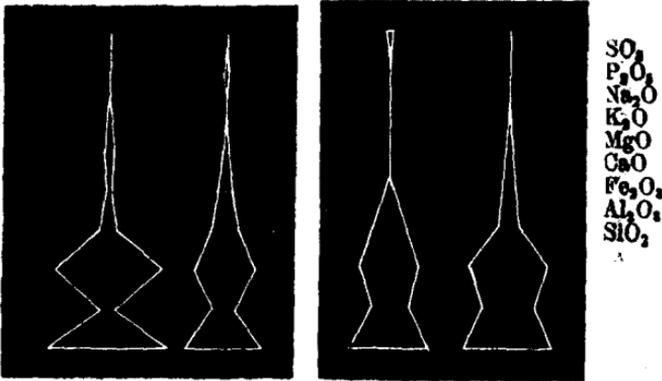


Рис. 1—2.

Рис. 3—4.]

№ 1. Черноземъ Екатеринославской губ.

$$a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} < 1; \quad b = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Hm}} < 0,5; \quad h = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} < 0,5$$

почва отнесена къ первому виду черноземовъ: *железисто-кремнеземный и гумозный черноземъ*

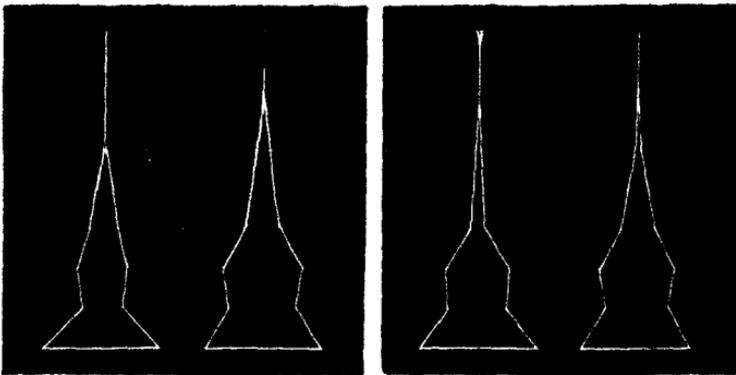


Рис. 5 и 6.

Рис. 7 и 8.

Къ первому виду (1) относятся также № 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 черноземныхъ почвъ; всѣ онѣ принадлежать Екатеринославской губерніи. Въ классификаціи В. В. Курилова данныя почвы отнесены къ I и II классу черноземныхъ почвъ сообразно содержанію гумуса.

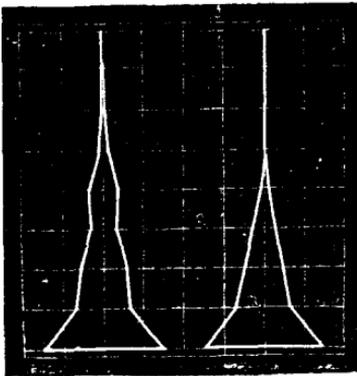


Рис. 9 и 10.

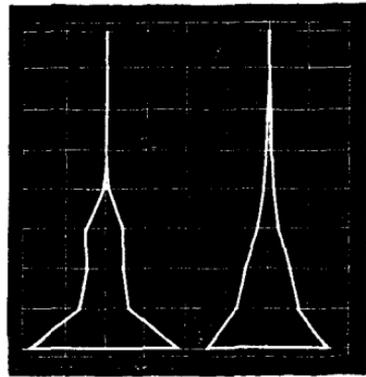


Рис. 11 и 12.

№ 9—11 Черноземныя почвы Екатеринославской губернии.

$$a > 1; 1 > b > 0,5; h < 0,5$$

Почвы отнесены ко второму виду черноземов *кремнеземно-щелочных*

В. В. Курдюковымъ классифицированы по гумусу во II-й классъ.

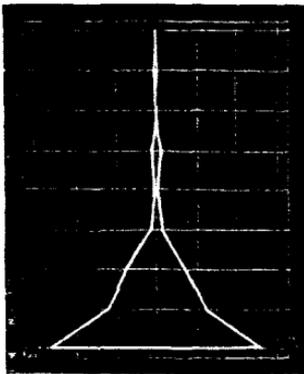


Рис. 13.

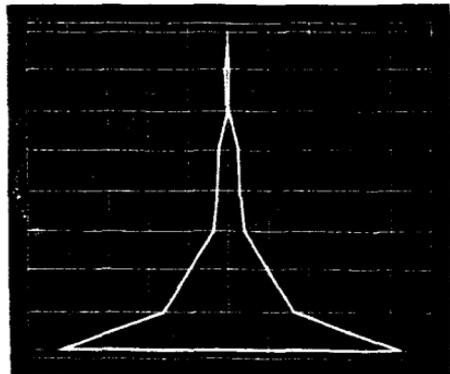


Рис. 14.

Ко второму виду относятся:

№ 12—Полтавской губернии.

№ 13, 14—Нижегородской губ.

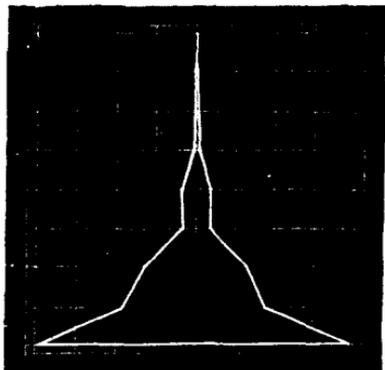


рис. 15.

№ 15—черноземъ II-го вида изъ Саратовской губернии.

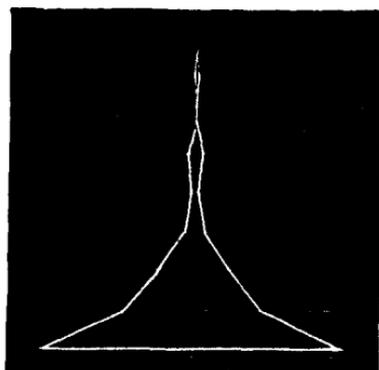


рис. 16.

№ 16—черноземъ II-го вида Нижегородской губернии.

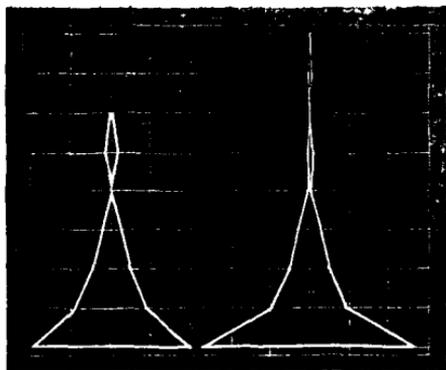


рис. 17 и 18.

№ 17—черноземъ II-го вида изъ Полтавской губернии.

№ 18—черноземъ II-го вида изъ Нижегородской губ.

№ 22 и 23—черноз. III вида изъ Полтавской губернии.

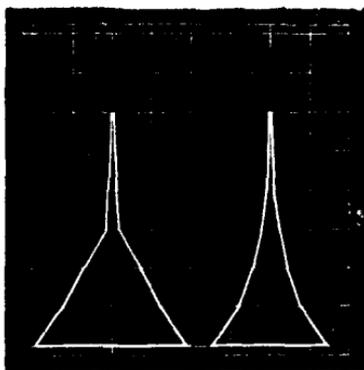


рис. 22 и 23.

$$1 < a < 3; 0,30 < b < 0,50; 0,50 < h < 0,70.$$

Третій видъ—глиноземно-лунозный.

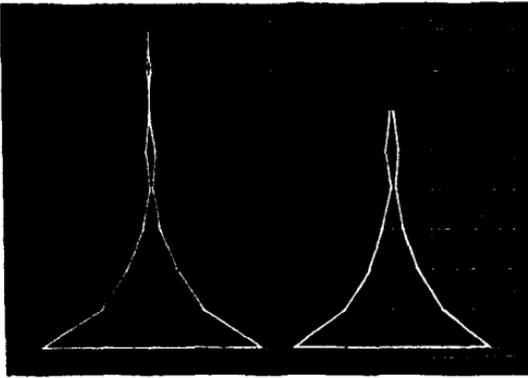


Рис. 19 и 20.

№ 19—черноземъ II-го вида изъ Нижегородской губернии.

№ 20—21—черноз. II-го вида изъ Полтавской губернии.

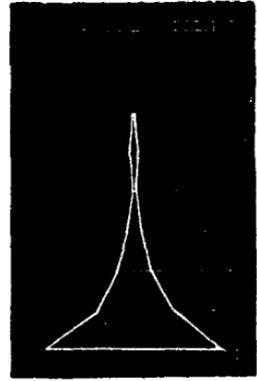


Рис. 21.

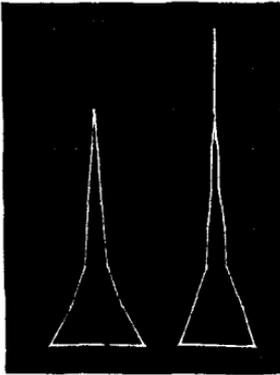


Рис. 24 и 25

№ 24—черноземъ III-го вида Полтавской губернии.

№ 25, 26, 27—черноз. III вида изъ Екатеринославской губ.

По классификаціи В. В. Курилова черноземъ I и II класса.

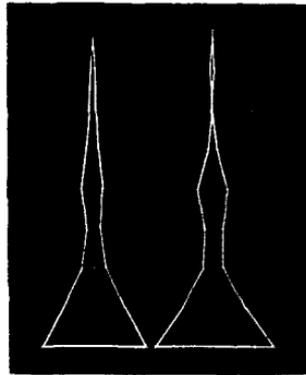


Рис. 26 и 27.

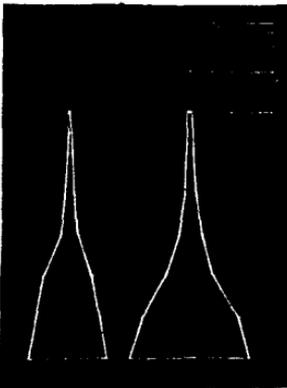


Рис. 28 и 29.

№ 28—29—черноземъ IV-го вида изъ Полтавской губернии.

$$1 < a < 6; 0,60 < b > 1,30; 0,70 < h < 1.$$

Четвертый видъ — *глиноземно-щелочный*.

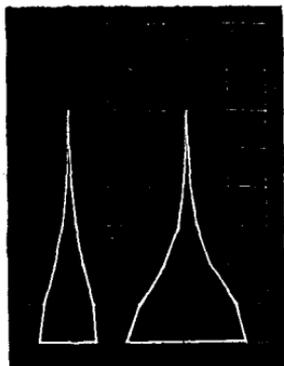


Рис. 30 и 31.

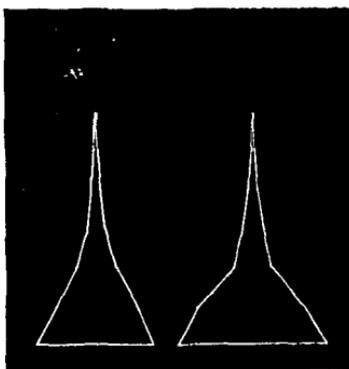


Рис. 32 и 33.

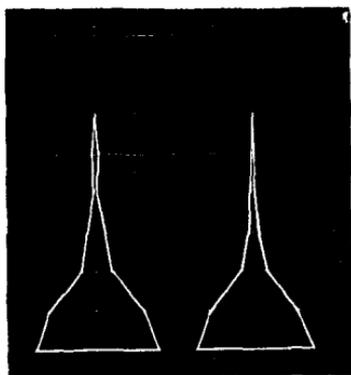


Рис. 34 и 35.

№ 30—35—черноземная почва
IV-го вида — глиноземно-щелочная
из Полтавской губернии.

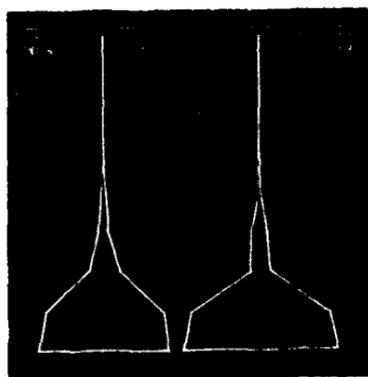


Рис. 36 и 37.

№ 36—37—черноз. IV вида из
Саратовской губернии.

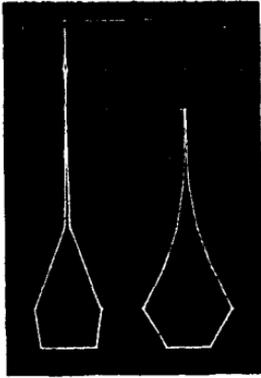


Рис. 38 и 39

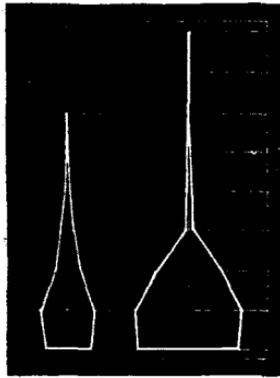


Рис. 40 и 41.

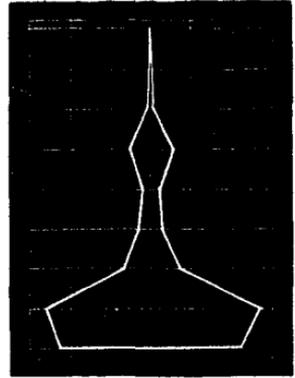


Рис. 42.

№ 38—черноземн. почва V вида из Нижегородской губ.

$$1 < a < 3; 0,40 < b < 1,30; 1 < h < 2$$

Черноземь—глиноземный.

№ 39—40 черноз. V вида из Полтавской губернии.

№ 41—черноз. V вида из Саратовской губернии.

№ 42—черноз. V вида из Харьковской губ. села Пенчина.

Полного анализа почвы не приведено в виду того, что отсутствует количество гумуса. Почва приведена для полноты доказательства существования черноземов V вида.

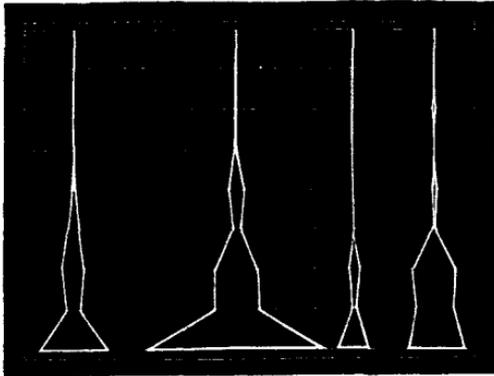


Рис. 43, 44, 45 и 46.



Рис. 47.

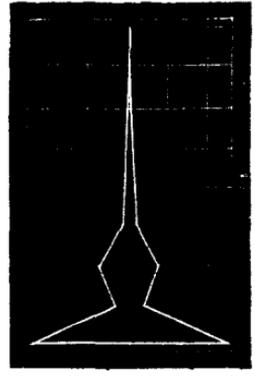


Рис. 48.

№ 43—Вытяжка из черноземн. почвы 25% HCl по Бернштейну.

№ 44—та же почва при вытяжке 10% HCl.

№ 45—Вытяжка 25% HCl из подзолистой почвы.

46—та же почва при вытяжке 10% HCl.

№ 47 и 48— 10% HCl—вытяжка из слоя A и B по Шльенкову.

(Допущено: Русский чернозем стр. 84).

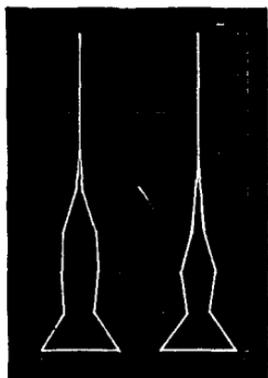


Рис. 49 и 50.

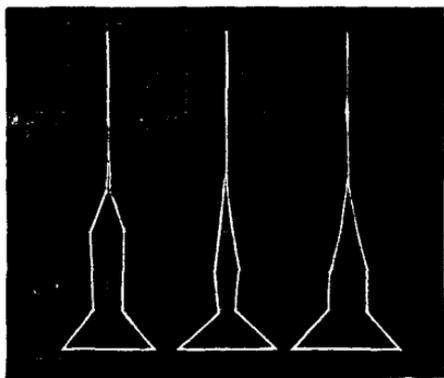


Рис. 51, 52 и 53.

№ 49—52—Анализы 10% HCl вытяжки из почв Тамбовской и Сызранской губ. по Ильенкову (Докучаев. Русский чернозем).

№ 53—солонец из Екатеринославской губернии.

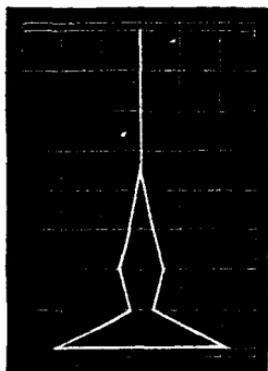


Рис. 54

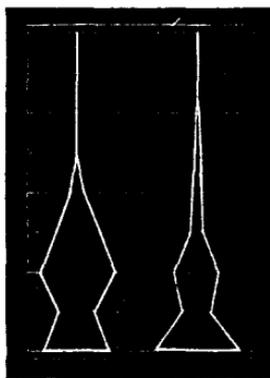


Рис. 55 и 56.

№ 54—щебневатый мзяк из Екатеринославской губернии.

№ 55—песчаная почва из Екатеринославской губ.

№ 56—краснозем из Екатеринославской губернии.

Почвы № 47—56 приведены для подтверждения всеобщаго распространения первого вида почв съ $a < 1$, т. е. когда $Al_2O_3 < Fe_2O_3$.

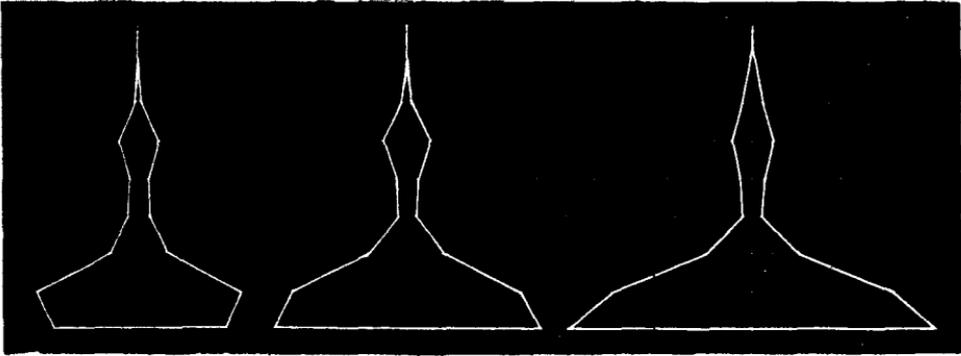


Рис. 57, 58 и 59.

№ 57—59—артограммы трех последовательных почвенных горизонтов чернозема Харьковской губ. села Песочино.

№ 57—слой 0,8"

№ 58—слой 1'3"

№ 59—слой ниже 1'3"

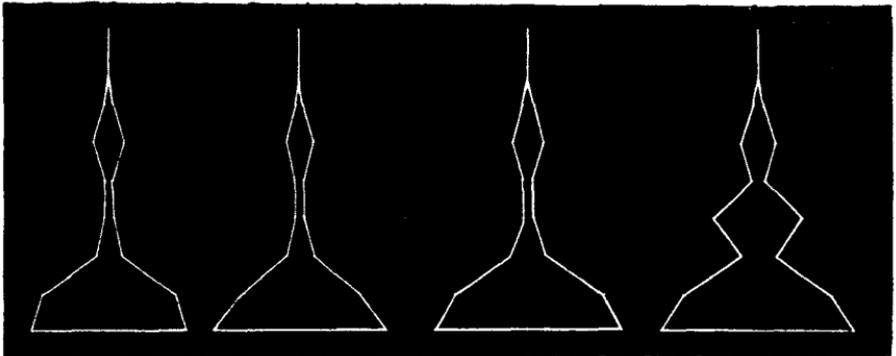


Рис. 60, 61, 62 и 63.

№ 60—63—четыре последовательные почвенных горизонта чернозема Киевской губ. с. Василькова.

№ 60—0,4"; 61—1'5"; 62—2'7"; 63—ниже 2'7"

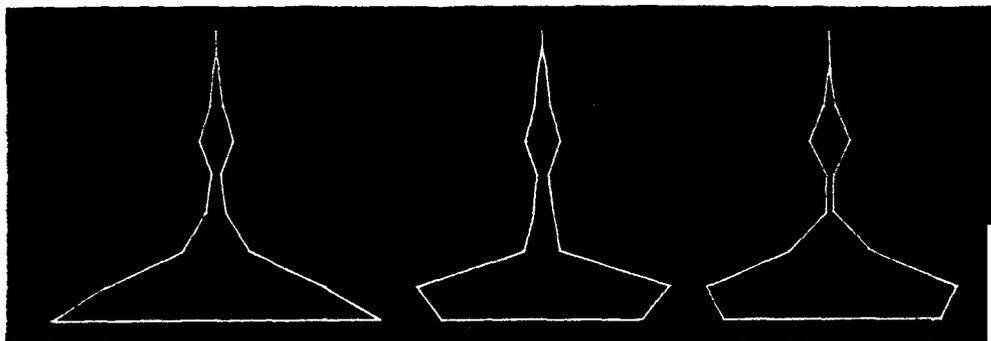


Рис. 64, 65 и 66.

№ 64—66—три последовательные слоя черноземной почвы
Ярославской губ. Ростова.

№ 64—0,9', 65—1,7', 66—ниже 3,17'.

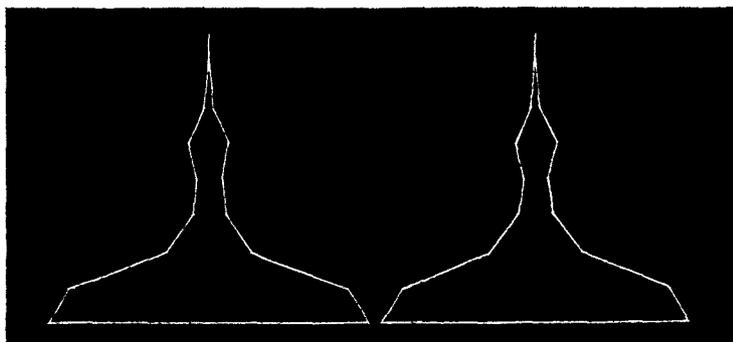


Рис. 67 и 68.

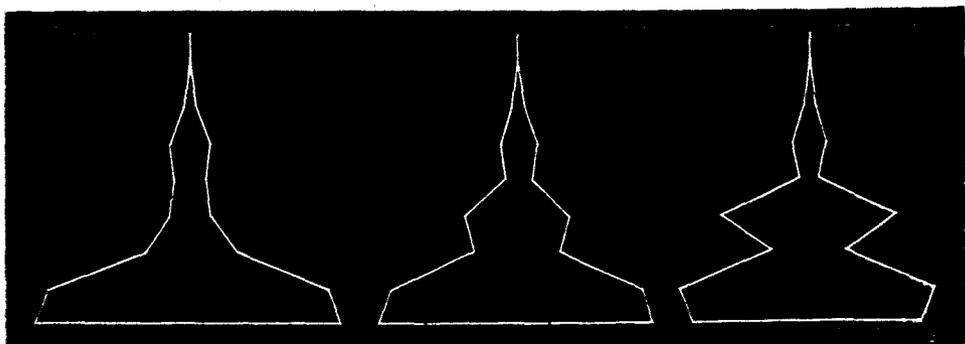


Рис. 69, 70 и 71.

№ 67—71. Пять последовательных почвенных горизонтов
чернозема Саратовской губ. с. Крути.

№ 67—до 1', № 68—1'10', № 69—2'8", № 70—3'8", № 71—ниже 3'

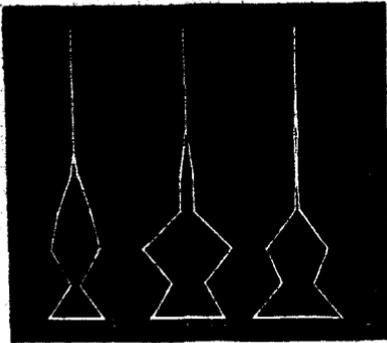


Рис. 72, 73 и 74.

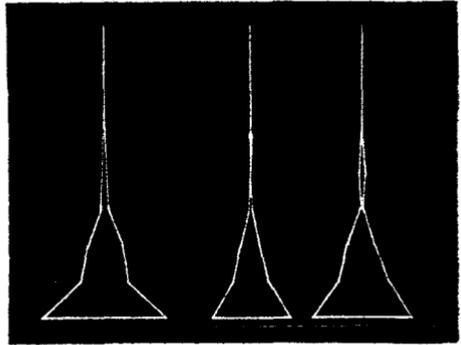


Рис. 75, 76 и 77.

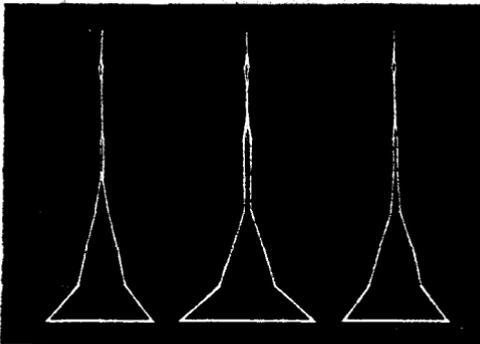


Рис. 78, 79 и 80.

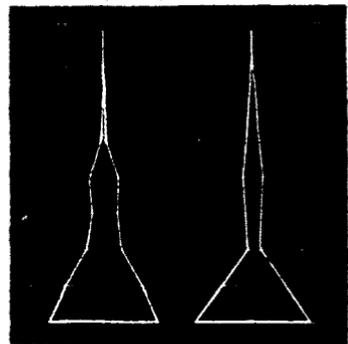


Рис. 81 и 82.

№ 72—74. Шоколадные почвы Екатеринославской губернии первого вида, аналогичного первому виду черноземных почв.

№ 75—80. Переходные почвы Нижегородской губернии второго вида, — аналогичного второму виду чернозема

№ 81—82. Шоколадные почвы Екатеринославской губ. третьего вида, аналогичного третьему виду черноземовъ.

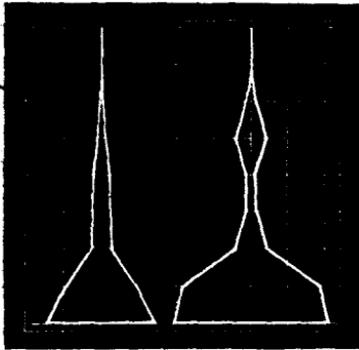


Рис. 83 и 84.

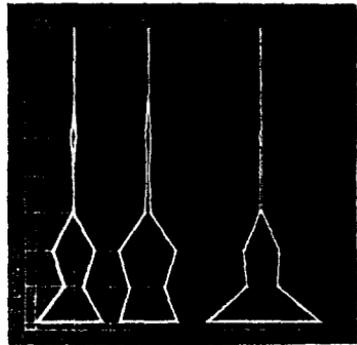


Рис. 85, 86 и 87.

- № 83. Шоломидная почва Екатеринославской губ. четвертого вида аналогичного четвертому виду чернозема.
- № 84. Переходная почва Киевской губернии с. Василькова четвертого вида.
- № 85—86. Сѣрый суглинокъ Екатеринославской губернии первого вида, аналогичного первому виду чернозема.
- № 87. То же Нижегородской губернии.

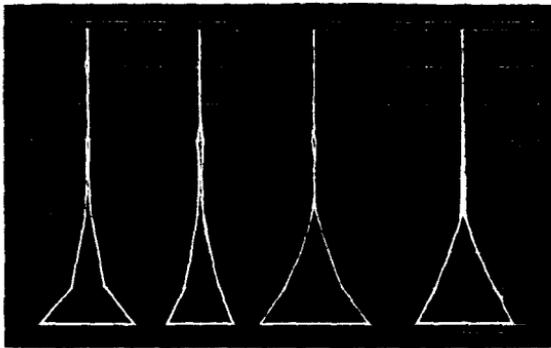


Рис. 88, 89, 90 и 91.

- № 88 — 90. Сѣрый суглинокъ Нижегородской губернии второго вида, аналогичного второму виду чернозема.
- № 91. Сѣрый суглинокъ Нижегородской губ. третьего вида, аналогичного третьему виду чернозема.

Т А Б Л И Ц А

анализовъ 10% НСІ вытяжки изъ почвъ.

№ почв.	Мѣстность откуда взята почва и ея характеристика по автору.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	Органич. вещества.	
43	Черноземъ (25% НСІ.)	3,71	1,09	1,26	0,75	0,43	0,042	0,018	0,082	0,097	7,47	
44	Тотъ же черноз. (10% НСІ.)	8,84	2,67	2,35	0,48	0,59	0,13	0,11	0,17	0,10		
45	Подзолъ (25% НСІ.)	1,56	0,21	0,38	0,054	0,067	0,017	0,026	0,032	0,043	4,23	
46	Тотъ же подзолъ (10% НСІ.)	2,61	0,98	1,00	0,10	0,23	0,08	0,10	0,081	0,077	—	
47	Черноз. почвен. слой А.	2,25	0,68	0,99	0,20	0,72	0,046	0,051	0,065	0,79	8,44	
48	Тотъ же черноз. слой С.	9,71	1,69	9,13	0,68	0,43	0,12	0,14	0,12	0,070	3,53	
49	Черноземы	4,11	1,65	1,95	1,90	0,47	0,10	0,001	0,075	0,103	10,47	
50	тоже	4,47	1,57	1,78	0,99	0,38	0,09	0,15	0,080	0,074	8,95	
51	тоже	4,46	1,59	1,73	0,99	0,39	0,09	0,15	0,08	0,066	8,58	
52	тоже	4,95	0,83	1,43	1,15	0,67	0,07	0,075	0,085	0,014	1,81	
53	Екатериносл. г. солонецъ.	5,59	2,01	2,18	0,92	0,40	0,08	0,108	0,04	0,037	4,87	
54	» щебнев. мѣль	9,97	1,33	2,39	1,22	0,50	0,08	0,021	0,072	0,030	7,01	
55	» песчан. почва	3,88	2,05	3,78	2,53	1,06	0,058	0,029	0,077	0,032	3,57	
56	» красноземъ.	4,27	1,66	2,76	0,77	0,61	0,45	0,28	0,048	0,060	2,46	
57	Черноз. Харьков. губ. послѣдовательныхъ три почвен. слоя 0,8''; 1'3''; ниже 1'3''	9,19	10,99	3,08	1,20	1,17	2,27	0,70	0,17	0,009	11,90	
58		14,15	12,33	3,99	0,93	1,45	2,64	0,64	0,11	0,002	4,15	
59		19,23	14,67	4,91	0,91	1,18	2,25	0,86	0,10	0,003	4,03	
60	Почва Киевской г. Четыре послѣдовательныхъ слоя.	4''	8,32	7,42	1,73	0,75	0,62	1,82	0,72	0,089	0,001	3,31
61		1'3''	8,18	6,67	1,62	0,67	0,60	1,84	0,65	0,091	0,002	2,78
62		2'7''	10,00	8,03	1,93	0,67	0,64	1,77	0,72	0,08	0,003	2,34
63		ниже 2'7''	10,16	8,09	1,85	4,70	0,78	1,89	0,35	0,069	0,005	2,90
64	Ярославская губ. Три послѣдоват. слоя чернозема.	9''	18,07	12,41	1,93	1,22	0,68	2,01	1,00	0,21	0,004	9,86
65		1'7''	11,21	14,25	2,37	0,97	0,73	2,02	1,01	0,26	0,004	3,71
66		ниже 1'7''	12,	14,00	4,57	0,76	0,72	2,49	0,92	0,12	0,004	3,79
67	Саратовская губ. Пять послѣдовательныхъ слоевъ чернозема.	до 1'	17,72	15,79	4,52	1,97	1,55	2,26	0,70	0,22	0,006	14,85
68		1'10''	16,90	14,09	5,16	2,05	1,48	2,37	0,58	1,87	0,004	11,37
69		2'89''	16,92	15,75	5,19	1,54	1,92	2,23	0,83	0,167	0,001	8,69
70		3'8''	14,02	14,11	4,83	5,81	1,75	2,27	0,88	0,160	0,002	6,15
71	ниже 3'8''	12,90	14,64	4,64	9,99	1,46	2,03	0,86	0,151	0,005	3,51	

ТАБЛИЦА

анализовъ черноземныхъ почвъ при солянокислой вытяжкѣ 10% HCl въ разныхъ условіяхъ обработки.

№ почв. для химиче-ского состава в карго-граммѣ.	Мѣстность от-куда взята почва и ея ха-рактеристика по автору	Химическій анализъ черноземныхъ почвъ.									Гумусъ	Коэффициенты отношеній для черноземныхъ почвъ														
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂		Hm	a	b	c		d	e	f	g	h	i	k	l	m	
													Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	Fe ₂ O ₃	Hm	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	CaO+MgO	CaO+MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	CaO+MgO	CaO+MgO
1	Екатериносл.	6,31	0,98	5,48	1,04	0,55	0,72	0,445	0,050	0,078	8,26	0,18	0,11	0,07	0,06	0,77	0,63	0,58	0,15	1,34	0,53	1,16	1,20			
2	тоже	3,805	1,366	3,26	1,312	0,763	0,115	0,0318	0,150	0,058	6,73	0,42	0,20	0,14	0,11	0,68	0,52	0,51	0,36	1,58	0,51	0,94	0,94			
3	тоже	3,876	1,913	3,011	1,376	0,200	0,055	0,0306	0,548	0,1231	6,25	0,63	0,30	0,20	0,17	0,78	0,64	0,55	0,49	1,92	0,62	0,98	1,15			
4	Екатериносл. плато	4,24	2,68	3,69	1,37	1,01	0,419	0,119	0,067	0,079	6,23	0,72	0,46	0,27	0,21	1,02	0,73	0,68	0,63?	1,87	0,69	1,05	1,10			
5	тоже	6,141	2,011	2,667	1,648	1,359	0,103	0,0297	0,0616	0,0322	8,05	0,75	0,24	0,19	0,14	0,58	0,51	0,40	0,32	3,07	0,76	0,96	1,18			
6	тоже	5,67	3,64	3,96	1,65	1,33	0,52	0,326	0,062	0,094	8,24	0,92	0,44	0,29	0,23	0,92	0,67	0,63	0,64?	2,34	0,76	1,10	1,17			
7	тоже	6,24	3,00	3,19	0,76	0,42	0,363	0,244	0,066	0,112	9,51	0,94	0,31	0,23	0,21	0,65	0,59	0,54	0,48	2,89	0,72	1,11	1,16			
8	Екатериносл. плато.	5,83	3,59	3,65	1,80	1,24	0,335	0,237	0,070	0,081	8,22	0,98	0,43	0,30	0,24	0,88	0,63	0,61	0,61?	2,59	0,79	1,09	1,15			
9	тоже	6,122	2,804	2,64	1,424	1,487	0,471	0,290	0,111	0,067	7,46	1,06	0,37	0,27	0,21	0,72	0,51	0,48	0,45	3,75	0,88	1,04	1,11			
10	тоже	6,124	3,02	2,34	1,528	0,654	0,059	0,0354	0,084	0,053	5,61	1,23	0,54	0,37	0,29	0,96	0,68	0,63	0,35	3,56	1,15	1,35	1,49			
11	тоже	7,642	2,69	2,188	2,08	0,122	0,061	0,0278	0,074	0,0487	5,51	1,29	0,48	0,34	0,27	0,88	0,63	0,62	0,49	4,73	1,34	1,59	1,62			
12	Полтавск. гор. в.	6,454	3,108	2,228	0,936	0,416	0,377	0,232	0,246	0,001	7,15	1,39	0,43	0,33	0,28	0,74	0,61	0,60	0,48	4,30	1,01	1,34	1,39			
13	Нижегор. долин.	10,895	5,101	3,178	0,605	0,235	0,462	0,048	0,167	0,0101	10,80	1,60	0,47	0,36	0,34	0,77	0,74	0,67	0,46	5,04	1,14	1,56	1,62			
14	Нижегор. гор. в.	17,090	6,587	4,055	1,684	1,101	1,002	0,173	0,247	0,022	10,33	1,62	0,63	0,45	0,34	0,97	0,81	0,71	0,38	5,82	1,64	1,85	2,10			
15	Саратовской	16,31	7,50	4,56	1,443	1,773	0,445	0,312	0,282	0,092	11,17	1,64	0,67	0,49	0,39	1,08	0,90	0,78	0,46	5,22	1,52	1,80	1,96			
16	Нижегор. гор. в.	15,510	6,951	3,995	1,254	0,375	0,717	0,040	0,224	0,0112	9,98	1,74	0,69	0,49	0,45	1,09	0,97	0,88	0,44	5,63	1,60	2,14	2,3			
17	Полтавск. гор. в.	8,118	3,779	2,101	1,00	0,456	0,176	—	—	—	5,50	1,79	0,68	0,49	0,43	1,06	0,90	0,82	0,46	5,66	1,56	1,96	2,15			
18	Нижегор. долин.	10,948	4,361	2,294	1,216	0,219	0,390	0,042	0,150	0,041	6,7	1,90	0,64	0,48	0,41	0,99	0,81	0,80	0,39	6,59	1,59	2,04	2,18			
19	тоже	11,290	5,246	2,678	0,900	0,163	0,436	0,064	0,148	0,0122	5,86	1,06	0,89	0,62	0,54	1,34	1,16	1,15	0,46	6,19	1,93	3,01	3,06			
20	Полтавск. гор. в.	10,295	5,027	2,417	0,98	0,45	0,711	0,118	—	—	6,20	2,08	0,80	0,58	0,50	1,19	0,98	0,86	0,48	6,35	1,77	2,12	2,36			
21	Полтавск. долин.	8,949	3,96	1,845	1,06	0,407	0,745	0,449	—	—	12,15	1,63	0,40	0,32	0,30	0,65	0,59	0,56	0,61	4,28	0,85	1,13	1,18			
22	Полтавск. гор. в.	8,056	4,97	3,04	0,72	0,64	0,40	0,34	—	—	6,77	1,83	0,48	0,39	0,33	0,77	0,62	0,57	0,56	5,06	1,08	1,24	1,34			
23	тоже	6,00	3,37	1,85	1,01	0,546	0,41	0,28	—	—	6,77	1,83	0,48	0,39	0,33	0,77	0,62	0,57	0,56	5,06	1,08	1,24	1,34			
24	тоже	4,66	2,46	1,09	0,46	0,45	0,34	0,21	—	—	4,96	1,89	0,49	0,40	0,35	0,72	0,55	0,52	0,53	6,53	1,02	1,17	1,39			
25	тоже	4,12	2,83	1,36	1,22	0,25	0,43	0,26	0,070	0,026	6,41	2,09	0,42	0,36	0,30	0,65	0,49	0,44	0,69	5,11	0,89	0,88	0,98			
26	Екатериносл.	5,13	3,27	1,17	0,70	0,90	0,63	0,41	0,109	0,096	7,99	2,79	0,40	0,35	0,30	0,55	0,48	0,41	0,63	7,18	0,92	0,89	0,98			
27	тоже	6,12	3,42	1,15	0,93	1,39	0,28	0,082	0,188	0,061	8,95	2,98	0,38	0,33	0,30	0,51	0,40	0,39	0,56	8,29	0,94	0,92	0,95			
28	Полтавск. гор. в.	4,01	3,52	2,74	1,03	0,55	0,28	0,20	—	—	5,23	1,28	0,67	0,44	0,36	1,19	0,91	0,85	0,87	2,74	0,94	1,40	1,50			
29	» долин.	3,11	2,74	1,68	0,85	0,40	0,17	0,13	—	—	4,44	1,62	0,60	0,44	0,36	0,97	0,76	0,72	0,88	3,48	0,94	1,23	1,30			
30	» гор. в.	6,50	3,89	2,61	1,19	0,37	0,21	0,21	—	—	6,43	1,49	0,60	0,43	0,37	0,99	0,81	0,78	0,59	3,98	1,14	1,56	1,64			
31	тоже	6,24	4,78	2,48	1,16	0,42	0,29	0,32	—	—	7,38	1,92	0,64	0,48	0,41	0,94	0,78	0,73	0,76	4,42	1,16	1,37	1,46			
32	тоже	6,19	4,38	2,21	0,92	0,51	0,38	0,32	—	—	5,22	1,97	0,83	0,58	0,49	1,26	0,99	0,89	0,70	4,78	1,41	1,73	1,92			
33	тоже	7,45	5,84	2,33	1,21	0,60	0,38	0,25	—	—	8,81	2,50	0,66	0,52	0,45	0,92	0,76	0,72	0,78	5,66	1,27	1,38	1,45			
34	тоже	6,22	4,34	1,73	0,84	1,35	0,38	0,18	—	—	3,99	2,79	1,21	0,84	0,70	1,64	1,25	1,14	0,77	6,39	1,93	2,02	2,46			
35	тоже	5,90	4,55	1,59	0,83	0,54	0,30	0,21	—	—	5,00	2,83	0,91	0,69	0,57	1,22	0,97	0,90	0,77	6,57	1,58	1,77	1,91			
36	Саратовской	6,64	6,47	1,80	0,43	0,11	0,030	0,006	0,080	0,946	7,51	3,60	1,13	0,69	0,65	1,10	1,03	1,02	0,97	7,28	1,51	1,83	1,85			
37	тоже	8,00	7,04	1,31	0,91	0,34	0,36	0,05	0,072	0,08	9,93	5,37	0,70	0,63	0,56	0,83	0,74	0,71	0,88	11,47	1,42	1,31	1,46			
38	Нижегородской	3,02	3,12	1,98	0,44	0,32	0,31	0,038	0,105	0,002	4,17	1,56	0,74	0,50	0,45	1,22	1,04	0,96	1,02	3,08	0,99	1,54	1,64			
39	Полтавской.	2,10	4,22	2,63	1,15	0,68	0,31	0,29	—	—	6,24	1,60	0,67	0,47	0,39	1,109	0,84	0,78	2,00	2,40	0,71	1,03	1,11			
40	Полтавской	2,33	2,80	1,54	0,70	0,34	0,29	0,12	—	—	6,72	1,81	0,41	0,33	0,30	0,66	0,56	0,53	1,20	3,33	0,62	0,81	0,84			
41	Харьковской	9,19	10,99	3,08	1,20	1,17	2,27	0,78	0,71	0,03	8,78	2,83	1,25	0,93	0,77	1,64	1,25	0,99	1,19	6,55	1,70	1,65	2,08			

*Изъ химической лабораторіи Императорскаго Варшавскаго
Университета.*

С. М. Муравлянской.

УЛЬТРАМИКРОСКОПІЯ

ПОЧВЕННЫХЪ ВЫТЯЖЕКЪ.



ВАРШАВА.

Типографія Варшавскаго Учебнаго Округа

1913.

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго
Варшавскаго Университета.

Ректоръ проф. *И. Н. Третицкичъ.*

*Изъ химической лабораторіи Императорскаго Варшавскаго
Университета.*

Ультрамикроскопія почвенныхъ вытяжекъ.

Студ. С. М. Муравлянскаго.

Цѣлью моей работы было во 1-хъ показать путемъ ультрамикроскопическихъ наблюдений, что мы имѣемъ въ почвенныхъ вытяжкахъ псевдорастворы, происшедшіе, согласно взглядамъ проф. В. В. Курилова, за счетъ распыленія продуктовъ присоединенія ¹⁾, во 2-хъ, путемъ сопоставленія ультрамикроскопическихъ наблюдений съ данными валовыхъ анализовъ и анализовъ почвенныхъ вытяжекъ, выяснить роль органической и минеральной части почвы въ образованіи коллоидальныхъ веществъ.

Для рѣшенія поставленной задачи я взялъ черноземныя почвы съ различнымъ количествомъ гумуса, дѣлалъ валовые анализы и анализы водной и щелочной вытяжекъ.

¹⁾ „Химія почвы съ точки зрѣнія теоріи о продуктахъ присоед.“ статья проф. Курилова въ журналъ „Почвовѣдѣніе“ 1913 г. Образцы почвъ взяты изъ Екатеринославскаго уѣзда, въ скобкахъ обозначены номера пробъ согласно описи почвъ, помѣщенной въ „Матеріалахъ по оцѣнкѣ земель Екатеринославскаго уѣзда“.

Вотъ данныя валовыхъ анализовъ.

Номера почвъ	1(270)	2(275)	3(104)	4(28)	5(253)
Гигроскоп. вода	5,55%	4,94%	3,58%	2,62%	1,23%
Химич. вода	3,78%	3,64%	3,15%	2,65%	1,06%
Гумусъ	5,98%	5,02%	4,01%	3,02%	1,59%
SiO ₂	69,17%	70,27%	74,99%	79,64%	89,31%
Fe ₂ O ₃	3,91%	3,17%	3,16%	2,32%	1,51%
Al ₂ O ₃	11,83%	11,68%	9,82%	8,15%	3,71%
CaO	1,41%	1,33%	1,31%	1,40%	0,78%
MgO	1,43%	1,29%	1,07%	0,88%	0,51%
K ₂ O	1,63%	1,54%	0,99%	1,23%	0,91%
Na ₂ O	0,81%	0,65%	0,62%	0,82%	0,46%
N	0,29%	0,19%	0,23%	0,14%	0,05%
P	0,075%	0,043%	0,062%	0,039%	0,031%

Во всѣхъ почвахъ есть слѣды марганца.

Для ультрамикроскопическихъ наблюдений примѣнялся щелевой ультрамикроскопъ.

Прежде всего необходимо качественно было установить, въ какихъ вытяжкахъ будетъ больше всего коллоидальныхъ частицъ. Для этого готовились водная, щелочная и солянокислая вытяжки такимъ образомъ, что на $\frac{1}{2}$ гр. почвы бралось въ 1-ой вытяжкѣ 100 кб. с. воды, во 2-й — 90 кб. с. воды и 10 кб. с. $\frac{1}{10}$ погт. соляной кислоты и въ третьей на ту же навѣску 90 кб. с. воды и 10 кб. с. $\frac{1}{10}$ погта амміака. Наблюдения дѣлались тотчасъ послѣ взбалтыванія, затѣмъ чрезъ день, два и три дня. Рѣзкой разницы въ картинѣ, наблюдаемой послѣ суточного отстаиванія, двухъ и трехъ суточного—замѣтить не удалось. При всѣхъ наблюденияхъ въ кюветку вводилось одно и тоже количество раствора (10 кб. с.), отфильтрованного чрезъ простой фильтръ. Растворъ водной жидкости мутноватый, показываетъ подъ ультрамикроскопомъ слабый конусъ; видны свѣтлыя точки, окруженные радужными кольцами; изрѣдка попадаются частички оранжеваго цвѣта, находящіяся въ броуновскомъ движеніи.

Амміачный растворъ далъ картину очень похожую на предыдущую. Конусъ слабъ, субмикроны усматриваются съ трудомъ.

Въ солянокислой вытяжкѣ конусъ совершенно незамѣтенъ; поле зрѣнія темно, лишь изрѣдка попадаются одна, двѣ частички съ радужными кольцами. Эти предварительныя наблюденія показали, что въ водной и амміачной вытяжкахъ мы имѣемъ дѣло съ псевдорасторами, въ солянокислой же вытяжкѣ коллоидальныхъ частичекъ почти не находимъ, и потому она не представляла для меня интереса и я обратился къ изслѣдованію только водной и амміачной вытяжекъ.

Водная вытяжка приготовлялась 3-хъ часовымъ взбалтываніемъ 50 gr. почвы съ 2 литрами воды, щелочная — той же навѣски съ 2 литрами $\frac{1}{10}$ погт. раствора амміака. Жидкость отстаивалась въ продолженіи 2 недѣль; просвѣтленный растворъ снимался сифономъ, брался литръ раствора и въ немъ опредѣлялось количество органическаго и минеральнаго вещества. Приведенная таблица показываетъ содержаніе органическихъ и минеральныхъ веществъ на литръ раствора.

<i>Водная</i> вытяжка	1.	Орган.	0,0418;	минер.	0,1256
	2.		0,0366		0,1129
	3.		0,0234		0,0438
	4.		0,0204		0,0367
	5.		0,0150 gr.		0,0318 gr.

<i>Водная вытяжка Амміачная</i>	1.	Орган.	0,0971;	минер.	0,0549
	2.		0,0990		0,0968
	3.		0,0692		0,0470
	4.		0,0805		0,0460
	5.		0,0554 gr.		0,0491 gr.

Ультрамикроскопическія наблюденія для водныхъ вытяжекъ показали, что въ почвахъ съ высшимъ содержаниемъ гумуса конусъ рѣзче выраженъ, больше субмикронныхъ и частичекъ съ дифракціонными кружками, чѣмъ въ почвахъ бѣдныхъ гумусомъ; тоже самое наблюдается и въ вытяжкахъ амміачныхъ.

Сравнивая ультрамикроскопическую картину водныхъ и щелочныхъ вытяжекъ, видимъ, что послѣднія даютъ болѣе рѣзкій конусъ и большее количество субмикронныхъ, чѣмъ водныя того же номера. Аналитическія данныя для этихъ растворовъ показываютъ, что въ водной вытяжкѣ минеральныя вещества преобладаютъ надъ органическими, въ амміачной — наоборотъ.

Такимъ образомъ, ультрамикроскопическія наблюденія показали, что въ почвенныхъ вытяжкахъ: водной и щелочной мы дѣйствительно имѣемъ дѣло съ псевдорастворами. Образование этихъ псевдорастворовъ легко объясняется ученіемъ В. В. Курилова о продуктахъ присоединенія,—почва содержитъ продукты присоединенія послѣдней группы его классификаціи, а отсюда слѣдуетъ, что мы должны разсматривать коллоиды почвы какъ распылившіеся продукты присоединенія.

Изъ всего вышеизложеннаго можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1. Почвенныя вытяжки, наблюдаемая подъ ультрамикроскопомъ, показываютъ, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ псевдорастворами.
2. Щелочныя вытяжки даютъ болѣе рѣзкій конусъ и большее количество субмикронныхъ, чѣмъ соответствующія водныя; солянокислыя вытяжки конуса не даютъ.
3. Сопоставляя аналитическія данныя для водныхъ и щелочныхъ вытяжекъ съ ультрамикроскопическими наблюденіями, возможно допустить, что почвенные

золи происходят по преимуществу за счет распыленія органическихъ продуктовъ присоединенія; это согласуется также и съ опытами Гедройца ¹⁾, показавшими, что почвенные коллоиды принадлежатъ, главнымъ образомъ, органическимъ веществамъ.

Работа произведена въ лабораторіи проф. В. В. Курилова.

Іюнь 1913. Варшава.

¹⁾ Гедройць. Коллоидальная химія въ вопросахъ почвовѣдѣнія. Журналъ Опытной Агрономіи, 13, 363 (1912 г.).

Изъ химической лабораторіи Варшавскаго Университета.

НѢКОТОРЫЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКІЯ СВОЙСТВА

ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА.

Студента М. Копнина.



ВАРШАВА.

ТИПОГРАФІЯ ВАРШАВСКАГО УЧЕБНАГО ОКРУГА.

Краковское Предмѣстье 3.

1912.

*Изъ химической лабораторіи Императорскаго Варшавскаго
Университета.*

Нѣкоторыя физико-химическія свойства перекиси бензоила

Студ. *М. Копнина.*

Впервые перекись бензоила была получена Броди ¹⁾ въ 1858 г. Съ тѣхъ поръ перекись эта служитъ предметомъ многихъ изслѣдованій, и здѣсь мы встрѣчаемъ цѣлый рядъ именъ химиковъ, довольно много поработавшихъ на этой почвѣ, какъ то: А. Байеръ, В. Виллигеръ, Нефъ, Ванино и Тиле, Пехманъ, Прилежаевъ и др. Изъ литературныхъ данныхъ по вышеназванной перекиси мы видимъ, что, начиная съ метода полученія перекиси бензоила вплоть до описанія ея свойствъ, у различныхъ изслѣдователей имѣются разнообразныя указанія; однако же характеристика этого вещества является далеко неполной.

За исключеніемъ сдѣланнаго въ 1864 г. Броди ²⁾ анализа, по перекиси бензоила мы не имѣемъ въ этомъ отношеніи дальнѣйшихъ указаній. По опредѣленію молекулярнаго вѣса перекиси бензоила мы имѣемъ лишь

¹⁾ Brodie. Lieb. Ann. 108, 79.

²⁾ Brodie. Lieb. Ann. 108, 80.

изслѣдованія Орндорфа и Вита¹⁾. Ванино же и Тиле²⁾ даютъ для молекулярнаго вѣса число 236, при чемъ является невыясненнымъ методъ ихъ работъ.

Въ виду вышеизложеннаго, по предложенію проф. В. В. Курилова, мною произведены какъ анализы перекиси бензоила, такъ равно и сдѣланы опредѣленія молекулярнаго вѣса.

Перекись бензоила была получена по методу Пехмана и Ванино³⁾ при помощи перекиси водорода съ довольно хорошимъ выходомъ (до 80%). Было взято 25 гр. хлористаго бензоила, 100 гр. (въ вѣсовомъ отношеніи 3%) перекиси водорода и 8 гр. ѣдкаго натра. Удобнѣе и проще приготавливать перекись бензоила въ герметически закупоренномъ сосудѣ (емкостью нпрм. 300 куб. см.). Въ сосудъ вносится предвычисленное количество перекиси водорода и хлористаго бензоила и затѣмъ, при сильномъ взбалтываніи смѣси, къ ней медленно по каплямъ прибавляется ѣдкій натръ, при чемъ все время смѣсь охлаждается при помощи охлаждающей смѣси, составленной изъ 1 в. ч. поваренной соли и 3 в. ч. снѣга.

Послѣ первой кристаллизаціи изъ алкоголя былъ полученъ продуктъ, точка плавленія котораго 103,5°. Продуктъ, перекристаллизованный изъ алкоголя и просушенный въ пустотѣ, былъ подвергнутъ перекристаллизаціи изъ сѣроуглерода, послѣ чего получился продуктъ съ постоянной точкой плавленія въ 107,5—108°⁴⁾.

Точка плавленія перекиси бензоила по даннымъ другихъ изслѣдователей: Броди указываетъ точку плавленія 103,5°⁵⁾, Нефъ—110°⁶⁾, Байеръ—106—108° (при

1) W. K. Orndorff und John White. Zeit. phys. Chem. 12,68.

2) Ber. 29, 1725.

3) Ber. 27, 1510.

4) Сравн. Н. Прилежаевъ. Орган. перекиси. Варшава. 1912 г., стр. 79.

5) Brodie, Lieb. Ann. Spl., 3,208.

6) Lieb. Ann. 298, 287.

медленномъ нагрѣваніи) и 110° (при болѣе быстромъ нагрѣваніи) ¹⁾, Ордорфъ и Витъ—103° ²⁾ (по некорригир. термом.).

Совершенно чистая перекись бензоила безъ замѣтнаго запаха, растворяется въ хлороформѣ, алкогольѣ, эфирѣ, сѣроуглеродѣ, бензолѣ, ацетонѣ и отчасти въ уксусной кислотѣ; въ водѣ практически нерастворима; съ KI не выдѣляетъ іода, съ концентрированной сѣрной кислотой реагируетъ со взрывомъ, разбавленная сѣрная кислота взрыва не вызываетъ. Перекись бензоила въ глицеринѣ не растворяется.

Анализъ перекиси бензоила затрудняется тѣмъ, что она при нагрѣваніи взрываетъ, тѣмъ не менѣе путемъ сжиганія съ окисью мѣди удалось, послѣ многихъ опытовъ, достигнуть результатовъ, гдѣ ошибка была въ предѣлахъ опыта, т.-е. до 0,4% и если принять во вниманіе, что этотъ анализъ очень трудно провести, то ошибку эту можно считать небольшой. Результаты анализа приводятся въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Анализъ сжиганіемъ съ окисью мѣди.

- I. Навѣска 0,209 гр.; 0,5291 гр. CO₂; 0,0828 гр. H₂O.
 II. Навѣска 0,2876 гр. 0,7290 гр. CO₂; 0,1170 гр. H₂O.
 III. Навѣска 0,2879 гр.; 0,7288 гр. CO₂; 0,1129 гр. H₂O.
 IV. Навѣска 0,3168 гр.; 0,8030 гр. CO₂; 0,1279 гр. H₂O.
 V. Навѣска 0,2803 гр.; 0,7667 гр. CO₂; 0,1149 гр. H₂O.

Вычисл. %.	C=69,42;	H=4,13;	O=26,45
Найдено %.	I „ 69,04;	„ 4,40	„ 26,56
	II „ 69,12;	„ 4,52;	„ 26,36
	III „ 69,05;	„ 4,35;	„ 26,60
	IV „ 69,13;	„ 4,48;	„ 26,39
	V „ 68,76;	„ 4,55;	„ 26,69

¹⁾ Ber. 33, 1575.

²⁾ Zeit. phys. Chem. 12, 68.

Что касается опредѣленія молекулярнаго вѣса перекиси бензоила, то для опредѣленія по методу пониженія т-ры замерзанія очень удобно брать растворителемъ бензолъ, а для опредѣленія по методу повышенія температуры кипѣнія лучше брать растворителемъ хлороформъ, чѣмъ эфиръ или бензолъ; температура кипѣнія хлороформа выше температуры кипѣнія эфира, и получаются болѣе согласные результаты отдѣльныхъ опредѣленій,— слѣдуетъ замѣтить, что перекись бензоила болѣе растворима въ хлороформѣ, чѣмъ въ эфирѣ. Опредѣленіе частичнаго вѣса въ растворѣ бензола можетъ дать ненадежные результаты, такъ какъ, по мнѣнію нѣкоторыхъ изслѣдователей, перекись бензоила при точкѣ кипѣнія бензола частично разлагается ¹⁾. Результаты изслѣдованій приводятся въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по криоскопическому методу въ бензолѣ:

I навѣска вещества	0,1946	гр.;
II „ „	0,1549	гр.
III „ „	0,1636	гр.
растворителя 14, 10	гр.;	Депрессія 0°,287
„ „	„	0°,518
„ „	„	0°,767
Вычисл. M=242,08	I Найден. M=235,6	
	II „ „	234,5
	III „ „	234,6

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по повышенію т-ры кипѣнія въ хлороформѣ:

I Навѣска вещества	0,0908	гр.;
II „ „	0,0824	„
III „ „	0,0693	„

¹⁾ Mon. 7, 522, Beilst. 2. 1158.

растворителя 20,12 гр.; повышение т. к. 0°,081.

” ” ” 0°,137.

” ” ” 0°,179.

Вычисл. $M=242,08$. I Найден. $M=213,0$

II ” ” 242,9

III ” ” 257,3.



ХИМІЯ КОЛЛОИДОВЪ.

Проф. В. В. Курилова.

Введение.

Литература вопроса. Въ настоящемъ изложеніи авторъ не имѣеть въ виду дать полное изложеніе химіи коллоидовъ, — по этому вопросу имѣется цѣлый рядъ трактатовъ, особенно на нѣмецкомъ языкѣ, въ которыхъ можно найти подробное изложеніе этой новой главы общей химіи. Я поставилъ бы здѣсь въ качествѣ общихъ и болѣе подробныхъ руководствъ въ порядкѣ времени ихъ изданія слѣдующіе труды:

1905 г. Zur Erkenntnis der Kolloide von Richard Zsigmondy, Verlag von Gustav Fischer in Iena (стр. 1—185).

1907 г. Allgemeine Chemie der Kolloide von D-r Arthur Müller. Verlag von Iohann Ambrosius Barth. (1—204).

1909. Die Methoden zur Herstellung Kolloider Lösungen anorganischer Stoffe von D-r Th. Svedberg. Verlag von Theodor Steinkopf (стр. 1—512).

1909 г. Grundriss der Kolloidchemie von D-r W. O. Ostwald. Verlag von Theodor Steinkopf (стр. 1—525).

1910 г. Einführung in die Kolloidchemie von D-r. Wiktor Pöschl. Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden (стр. 1—68).

Цѣль настоящаго труда. Цѣль настоящаго изложенія состоитъ въ томъ, чтобы сообщить главнѣйшія свѣдѣнія по химіи коллоидовъ, касаясь главнымъ образомъ классификаціонной проблемы, и именно въ связи съ общей химической систематикой такъ, какъ она выразилась въ химіи опредѣленныхъ химическихъ соединений. Подобное изложеніе казалось

нѣ цѣлесообразнымъ потому, что оно даетъ средство къ пониманію современной химіи коллоидовъ для тѣхъ лицъ, которыя прошли общую химію въ высшей школѣ и обосновали свои свѣдѣнія на почвѣ изученія веществъ постояннаго и неизмѣчиваго во времени состава. Если бы подобная цѣль была достигнута, то возможно бы было, базируясь на основныхъ положеніяхъ настоящаго изложенія, углубить полученные первоначальныя свѣдѣнія чтеніемъ вышеприведенной литературы, а главное—слѣдить за текущей литературой въ повременныхъ химическихъ изданіяхъ, главнымъ образомъ по „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“ (Kolloid-Zeitschrift) herausgegeben von D-r Wolfgang Ostwald in Leipzig, издаваемого съ 1906 г.

На ряду съ подобной задачей необходимо указать еще одну болѣе специальную цѣль. Коллоидальная химія, несмотря на свой молодой возрастъ, уже въ настоящее время получила значеніе по своимъ приложеніямъ въ химической промышленности, техники, въ наукахъ биологическихъ и медицинскихъ, а равно въ минералогіи и агрономической химіи. Такъ какъ лекціи мои имѣютъ въ виду слушателей, посвятившихъ себя дѣятельности по агрономической специальности, то является необходимымъ обратить вниманіе на приложеніе коллоидальной химіи къ области химіи агрономической. Что коллоидальная химія играетъ здѣсь важную роль, усматривается уже изъ одного того обстоятельства, что существеннѣйшія составныя части растительнаго и животнаго тѣла—крахмаль, клѣтчатка, бѣлокъ принадлежатъ къ коллоидамъ. Особенно же важное значеніе получаетъ коллоидальная химія въ приложеніи къ почвовѣднію. Но если въ растительномъ тѣлѣ существеннѣйшими составными частями служатъ коллоиды, то въ почвѣ, на ряду съ коллоидами, количество которыхъ, вообще говоря, незначительно, имѣются, какъ существеннѣйшая часть, продукты вывѣтриванія минераловъ и горныхъ породъ, которые, согласно ихъ составу, принадлежатъ къ такъ называемымъ „продуктамъ присоединенія“. Это послѣднее обстоятельство выдвигаетъ необходимость ознакомленія съ продуктами присоединенія вообще.

Такимъ образомъ, представляются передъ нами, въ сущности говоря, двѣ задачи: разсмотрѣніе коллоидовъ и разсмотрѣніе продуктовъ присоединенія. Чтобы таковое выполне-

ніе двухъ задачъ было возможно, пришлось воспользоваться развиваемымъ мною принципомъ интенсивности или, иначе, приложеніемъ къ химіи эволюціоннаго принципа, опирающагося, однако, не на сужденіяхъ о генезисѣ, а создавашагося на почвѣ сравненія и аналогій индуктивнаго метода.

Программа изложенія. Въ виду сказаннаго, программа настоящихъ лекцій опредѣляется въ слѣдующемъ видѣ. Вначалѣ приводятся отдѣльные факты и явленія, служащіе тѣмъ матеріаломъ, которымъ опредѣляются особые признаки коллоидовъ. Въмѣстѣ съ тѣмъ выводятся тѣ правильности, которыя обуславливаютъ выдѣленіе химіи коллоидовъ въ специальную область.

Дальнѣйшее изложеніе даетъ общую картину современной систематики опредѣленныхъ химическихъ соединений съ тѣмъ, чтобы при помощи принципа интенсивности возможно было намѣтить ту эволюціонную цѣпь веществъ, начальнымъ звеномъ которой служить первичная матерія, а конечнымъ живая плазма.

Прецизированіе свойствъ опредѣленныхъ химическихъ соединений, подъ формою четырехъ обобщеній, даваемыхъ закономъ постоянства состава, правиломъ валентности, закономъ дѣйствія массъ и правиломъ фазъ, позволитъ намъ выяснитъ положеніе продуктовъ присоединенія въ общей химической систематикѣ и дастъ возможность перехода къ веществамъ коллоидальнымъ. Съ той же общей точки зрѣнія объ измѣненіи интенсивностей интерпретируются и свойства коллоидальнаго состоянія.

Въ заключительной части настоящихъ лекцій мнѣ хотѣлось бы нарисовать картину почвенныхъ образованій съ точки зрѣнія эволюціоннаго принципа и вмѣстѣ съ тѣмъ интерпретировать главнѣйшіе пункты превращеній, происходящихъ въ верхнемъ горизонтѣ земной коры.

I.

Коллоиды и переходъ отъ нихъ къ химическимъ соединеніямъ.

Общее понятіе о коллоидахъ. Подъ названіемъ коллоидовъ первоначально разумѣлись вещества, представителемъ которыхъ могъ служить colla — клей, каковы: бѣлокъ куринаго

яйца, крахмаль, каучукъ и тому подобныя. Эти вещества отличались прежде всего своей медленной диффузіей въ воду, т.-е. частички ихъ обладали малою скоростью перемѣщенія въ направленіи, противоположномъ или не отвѣчающемъ направленію силы тяжести. Матеріальныя частички коллоида задерживались при своемъ движеніи стѣнкой, представляемой животной или растительной перепонкой. Это послѣднее обстоятельство дало возможность отдѣлять коллоиды, помѣщая коллоидъ вмѣстѣ съ водой или съ растворомъ соли, кислоты, щелочи въ особый сосудъ-діализаторъ, дно котораго состояло изъ растительной или животной перепонки (пергамента, свиного пузыря и т. п.). Если такой сосудъ помѣщенъ въ резервуаръ съ водой, то изъ діализатора будутъ переходить въ резервуаръ частички кислотъ щелочей, солей, въ то время какъ коллоидъ останется въ діализаторѣ¹⁾. Процессъ ускоряется смѣной воды резервуара.

Этотъ принципъ отдѣленія коллоидовъ отъ другихъ веществъ, получившихъ для отличія общее названіе кристаллоидовъ, показываетъ, что матеріальныя частички коллоида крупнѣе матеріальныхъ частичекъ кристаллоида. Если вышеприведенные примѣры относились къ веществамъ органическимъ, то не меньшее число веществъ минеральныхъ выдѣлялись въ область коллоидовъ, при наблюденіи ихъ діализа; таковы кремневая и оловянная кислоты, гидратъ окиси желѣза и друг. Кромѣ воды, коллоидальныя образованія могли имѣть мѣсто и въ другихъ растворителяхъ²⁾.

Если самый принципъ діализа можно связывать съ размѣромъ матеріальныхъ частичекъ коллоида, и если этотъ принципъ легъ въ первоначальную основу коллоидальной химіи, то на долю того же принципа выпала рѣшающая роль въ вопросѣ о расширеніи понятія о коллоидахъ. Если какая-нибудь среда неоднородна въ томъ смыслѣ, что содержитъ мелкія матеріальныя частички, подобно тому, какъ воздухъ содержитъ пыль, то эта неоднородность среды можетъ быть обнаружена при помощи свѣтового луча. Свѣтовой лучъ, прорѣзывая слой воздуха, въ которомъ носятся матеріальныя частички пыли, дыма, наконецъ, воды, въ капелькахъ высо-

¹⁾ Гремъ съ 1861. Graham. Phil. trans. London 151, 183. Ann. d. Chem. u. Pharm 121, 1 (1862).

²⁾ Гремъ. 1864. Graham Ann. d. Chim. et de Phys. (4) 3, 127.

каго размельченія, подвергается безчисленнымъ отраженіемъ отъ матеріальныхъ частичекъ, разсѣивается и поляризуется ³⁾).

Вещества коллоидальныя обнаружили въ большинствѣ случаевъ подобную же, такъ сказать, оптическую неоднородность, и вмѣстѣ съ тѣмъ явилась возможность достигнуть и непосредственнаго обнаруженія тѣхъ матеріальныхъ частичекъ, которыми обуславливалась таковая неоднородность коллоидальной среды. Располагая наблюдение неоднородной среды такимъ образомъ, чтобы лучъ зрѣнія былъ перпендикуляренъ къ направленію луча, освѣщающаго неоднородную среду, было достигнуто ⁴⁾ расширение объектовъ микроскопическаго видѣнія. Если въ обыкновенныхъ микроскопахъ разрѣшающая сила достигаетъ до видѣнія объекта съ линейными размѣрами 0,3 микрона (микронъ равенъ 0,001 милиметра), то при расположеніи наблюдения указаннымъ способомъ разрѣшающая сила микроскопа или, какъ стали называть, *ультрамикроскопа*, достигла возможности наблюденія объектовъ съ линейными размѣрами нѣсколькихъ микромикронъ (микромикронъ есть 0,001 микрона).

Приложеніе ультрамикроскопическаго метода къ изученію коллоидовъ, кажущихся при непосредственномъ наблюденіи исполнѣ однородными жидкостями, показало, что эти жидкости, или такъ называемыя золи коллоидовъ (золь=sol, solutio—растворъ), построены изъ мелкихъ матеріальныхъ частичекъ различныхъ размѣровъ въ предѣлахъ, примѣрно, отъ одного микрона до одного микромикрона. Эти золи приобрѣли, такимъ образомъ, характеръ распыленій различной степени или дисперсоидовъ. Явилась возможность расчлененія дисперсоидовъ на группы по приблизительному линейному размѣру распыленныхъ матеріальныхъ частичекъ ⁵⁾. Различные случаи мутныхъ жидкостей, эмульсій всякаго рода, размѣры частичекъ которыхъ лежатъ въ предѣлахъ обыкновеннаго—микроскопическаго наблюденія, а равно и въ предѣлахъ разрѣшающей силы микроскопа, представляютъ классъ грубыхъ дисперсоидовъ. Вещества собственно коллоидальныя или коллои-

³⁾ Тиндаль. 1869. Tyndall, Combridge Phil. Sac. Proc. 1869.

⁴⁾ Жигмонди. 1902 — 1907. Zsigmondy Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. VIII, p. 684—687, 1902; Siedentopf Zsigmondy Drude's Anal. Bd. X, p. 30—39, 1903. См. вышецитированный трудъ Жигмонди.

⁵⁾ W. O. Ostwald. 1909.

дальные дисперсоиды лежатъ въ предѣлахъ ультрамикроскопическаго наблюденія, а за предѣлами разрѣшающей силы ультрамикроскопа находятся уже обыкновенные или истинные растворы, иначе—молекулярные и ионные дисперсоиды.

Коллоиды или коллоидальные дисперсоиды (иначе—золи, въ частности для воды—гидрозоли, ложные или псевдорастворъ) отличаются отъ молекулярныхъ растворовъ или истинныхъ растворовъ въ весьма многихъ отношеніяхъ, которые могутъ быть сведены къ слѣдующимъ основнымъ моментамъ: 1) характеръ получения золей, называемыхъ также въ отличіе отъ истинныхъ растворовъ псевдорастворами, 2) характеръ выдѣленія дисперснаго вещества изъ псевдораствора, 3) свойства псевдораствора: а) плотность, б) осмотическое давленіе (пониженіе температуры замерзанія растворовъ, повышение температуры кипѣнія ихъ), с) отношеніе къ свѣтовому лучу, d) электроосмосъ или катафоресъ, е) характеръ химическихъ равновѣсій въ псевдорастворахъ, f) извращеніе химическихъ реакцій при взаимодѣйствіи коллоидовъ и 4) свойства выдѣливаемаго дисперснаго вещества: алигеля (въ частности для воды—гидрогеля) сотовая структура, поглотительная способность, гистарезисъ, образованіе молекулярныхъ абсорціонныхъ соединеній.

Условія приготовленія псевдорастворовъ. Золи по характеру своего полученія подраздѣляются на нѣсколько группъ. Золи желатина или куриного бѣлка, крахмала и тому подобныя дисперсоиды происходятъ при непосредственномъ взбалтываніи съ водой; этотъ процессъ, однако, отличается отъ процесса образованія водныхъ растворовъ: уже при макроскопическомъ наблюденіи усматривается, что получаемая жидкости мутны; если при большомъ количествѣ воды муть невооруженнымъ глазомъ становится малозамѣтной, то жидкость все же нѣсколько бѣлесовата и обладаетъ своеобразнымъ отсвѣтомъ, свойственнымъ опалу,—явленіе такъ называемой *опалесценціи*.

Реакціи двойного обмѣна. Обычнымъ способомъ приготовленія минеральныхъ гидрозолей служатъ реакціи двойного обмѣна, соединенныя съ діализомъ. Такъ, напримѣръ, вливая растворимое стекло (растворъ кремнекаліевой соли) въ разведенную соляную кислоту, мы имѣемъ условія образованія кремнекислоты⁶⁾, по реакціи двойного обмѣна. Продуктъ этой ре-

⁶⁾ Гремъ. 1861—1864, в. с.

акціи при помощи діализа даетъ начало полученію гидрозоль кремневой кислоты, представляющаго прозрачную жидкость какъ въ проходящемъ, такъ и въ отраженномъ свѣтѣ. Эта кремневая кислота, однако, содержитъ нѣкоторое количество примѣсей⁷⁾, которыя не удаляются при помощи діализа. Въ совершенно чистомъ видѣ золь кремневой кислоты получается при обмыливаніи малаго количества (8 граммовъ) метиловаго эфира кремневой кислоты при помощи большаго количества воды (200 граммовъ), и послѣдующей отсолкой метиловаго спирта, образующагося при обмыливаніи⁸⁾.

Гидролизъ. Гидролизъ, или распадъ солей подѣ влияніемъ воды, служитъ также однимъ изъ способовъ полученія золь. Гидролизу подвергаются тѣ соли, которыя образованы слабыми основаниями и слабыми кислотами. Уксусно-желѣзная соль окиси желѣза распадается подѣ влияніемъ воды на свободный гидратъ окиси и свободную уксусную кислоту. При продолжительномъ кипяченіи раствора уксусно-желѣзной соли окиси⁹⁾ происходитъ вслѣдствіе гидролиза переходъ первоначальной красновурой окраски раствора въ кирпично-красную; продуктъ гидролиза—уксусная кислота при кипяченіи удаляется, и въ остаткѣ имѣется гидрозоль гидрата окиси желѣза въ видѣ коричневой въ проходящемъ свѣтѣ совершенно прозрачной, а въ отраженномъ показывающей коричнево-красную опалесценцію.

Дѣйствіе на соли воды, или гидролизъ въ связи съ послѣдующимъ діализомъ, даетъ возможность получать многочисленныхъ представителей гидрозоль, — гидроокиси хрома желѣза, алюминія происходятъ при діализѣ растворовъ ихъ азотно-кислыхъ и хлористыхъ солей.

Дѣйствіе сѣрводорода. Подобно водѣ, сѣрводородъ также можетъ дать начало къ образованію псевдорастворовъ. Если, на примѣръ, пропускать струю сѣрводорода въ водный растворъ мышьяковистой кислоты, то осадка не образуется, но жидкость въ проходящемъ свѣтѣ окрашивается въ красновато-желтый цвѣтъ, а въ свѣтѣ отраженномъ обнаруживаетъ очень замѣтную красновато-желтую флуоресценцію. Такимъ путемъ

7) Жордизъ. 1903. Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 16.

8) Гримо. 1884. Grimaux. C. K. de l'Acad. des sciences, 98, 1485—1488.

9) Пианъ-Десенжиль. 1885. Journ. f. prakt. Chem. 66, 137.

происходит гидрозоль полуторасѣрнистаго мышьяка, освобождаемая отъ примѣсей путемъ діализа.

Пептизація. Общимъ способомъ получения гидрозолей служатъ даже такъ называемая „пептизація“, процессъ, получившій названіе за аналогію превращенія бѣлковъ въ пептоны. Такимъ образомъ, напримѣръ, возможно получить гидрозоль сѣрнистаго кадмія ¹⁰⁾.

Въ амміачный растворъ сѣрнокадміевой соли пропускается сѣроводородъ, при чемъ осаждается сѣрнистый кадмій. Осадокъ тщательно промывается водой, затѣмъ вводится большой объемъ воды, въ который снова пропускается газообразный сѣроводородъ. При взбалтываніи осадка мало-по-малу онъ начинаетъ растворяться въ сѣроводородѣ. Такимъ образомъ, сѣроводородъ обнаруживаетъ растворяющее дѣйствіе на нерастворимый сѣрнистый кадмій. Сѣроводородъ можетъ быть удаленъ при продолжительномъ кипяченіи гидрозоля; этотъ послѣдній окрашенъ въ красивый золотистый цвѣтъ и совершенно прозраченъ; въ отраженномъ свѣтѣ показываетъ флюоресценцію.

Возстановительный процессъ. Реакціи возстановленія служатъ очень часто примѣняемымъ методомъ получения гидрозолей, особенно въ примѣненіи къ выдѣленію металлическихъ дисперсоидовъ. Золото въ видѣ гидрозоля можетъ быть выдѣлено изъ растворовъ хлорнаго золота возстановленіемъ весьма многими веществами, желтымъ фосфоромъ ¹¹⁾, формальдегидомъ ¹²⁾, гидрозингидратомъ ¹³⁾ и т. д. Серебро можетъ быть получено въ видѣ псевдораствора возстановленіемъ изъ лимонно-кислой соли водородомъ при нагрѣваніи ¹⁴⁾, возстановленіемъ при помощи FeSO_4 , пирогаллоломъ и друг. Цвѣта металлическихъ гидрозолей весьма разнообразны; такъ, напримѣръ, золотые псевдорастворы даютъ оттѣнки отъ зеленого черезъ желтый до краснаго цвѣта; серебряные растворы показываютъ цвѣта отъ кофейно-коричневаго, красновато-коричневаго до фіолеговаго цвѣта.

¹⁰⁾ E. Prost. 1887. Bull. Acad. Roy. Belg. (3), 14, 312—321.

¹¹⁾ Фарадей. 1857. Faraday Philos. Mag. (4) 14, 401—417, 512—539.

¹²⁾ Жигмондв. 1898. Zsigmondy Ann. Chem. Pharm. 301, 29—54.

¹³⁾ Гутбьеръ. 1902. Gutbier. Z. anorg. Ch. 31, 448—450.

¹⁴⁾ Керели. Carey Lea, Gill. Americ. Journ. (3) 37, 476—491.

Окислительный процессъ. Методы окисленія также могутъ служить началомъ образованія гидрозолей; такъ, напримѣръ, пропуская воздухъ черезъ растворъ двухлористаго олова, возможно получить осадокъ оловянной кислоты и освободить ее декантацией и промываніемъ отъ постороннихъ примѣсей. Свѣжеприготовленный такимъ путемъ препаратъ переходитъ въ псевдорастворъ при предварительномъ смачиваніи водой при небольшомъ количествѣ амміака ¹⁵⁾. Псевдорастворъ совершенно прозраченъ, какъ въ переходящемъ, такъ и отраженномъ свѣтѣ.

Электрическій методъ распыленія. Наибольшее приложеніе въ послѣднее время получили электрическіе методы съ цѣлью приготовленія гидрозолей металловъ ¹⁶⁾. Методъ основанъ на распыленіи металловъ подъ водою подъ вліяніемъ электрическаго тока. Въ хорошо охлажденной чашкѣ (наполненной водою) устанавливается вольтова дуга между проволоками распыляемаго металла. Сила тока достигаетъ 5—10 амперъ напряженія отъ 30 до 110 вольтовъ. Для полученія, напримѣръ, золотого гидрозоль беруться проволоки толщиной до 1 миллиметра, которыя сначала совершенно сближаются и съ замыканіемъ тока раздвигаются на разстояніе отъ одного до двухъ миллиметровъ, при чемъ между ними происходитъ маленькая вольтова дуга. Золото съ легкимъ шипѣніемъ распыляется, какъ бы въ видѣ голубыхъ и пурпурно-красныхъ темныхъ облачковъ, исходящихъ съ катода, и распыляется въ жидкости частью подъ формой золя, частью грубой суспенсіей; повышение силы тока до 12 амперъ уменьшаетъ количество грубой суспенсіи.

Болѣе благородные металлы легче переходятъ въ состояніе дисперсоидовъ, но при нѣкоторомъ измѣненіи опыта распыленія, съ измѣненіемъ формы электродовъ, при примѣненіи конденсатора при малой силѣ тока, наконецъ, пользуясь переменными токами съ введеніемъ индукціонной катушки, конденсаторами и Венельтовскимъ прерывателемъ, оказалось возможнымъ получить гидрозоль алюминія, желѣза, кадмія, свинца и т. д. вплоть до щелочныхъ металловъ ¹⁷⁾.

¹⁵⁾ Жигмонди. 1898. Ann. Chem. Pharm. 301, 370.

¹⁶⁾ Бредигъ. 1898. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1898, 951—954, mit Haber. 1899. Berl. Ber. 31, 2741—2752.

¹⁷⁾ Сведбергъ съ 1907 г. Zeitsch. f. Ch. u. Ind. d. Kolloide, II, 229—243, 257—271. Подробно см. въ цитированномъ выше трудѣ.

Общее заключеніе о методахъ полученія коллоидовъ. Приведенные выше примѣры гидрозолей показываютъ, что, съ одной стороны, нѣкоторыя вещества имѣютъ какъ бы особое стремленіе при обычныхъ реакціяхъ двойного обмѣна выдѣляться подъ формою дисперсоидовъ. Эти случаи и были прежде всего объектомъ изученія—гидрозоли кремневой и оловянной кислотъ. Далѣе нѣкоторыя вещества лишь въ особыхъ условіяхъ восстановительныхъ и окислительныхъ процессовъ обнаруживали тенденцію къ проявленію дисперсности, и на эти примѣры уже давно было обращено вниманіе—возстановленіе золота желтымъ фосфоромъ и полухлористымъ оловомъ (такъ называемый Кассіевъ пурпуръ); съ другой стороны, выяснилось съ полной опредѣленностью то положеніе, что возможно примѣненіемъ изысканныхъ приемовъ, такъ сказать, заставить вещество принять состояніе дисперсоида. Толчокъ въ этомъ послѣднемъ направленіи былъ данъ опытами распыленія металловъ при дѣйствіи электрическаго тока. Эти опыты не остались безъ вліянія на дальнѣйшій ходъ идеи, связанной съ химіей коллоидовъ. Явилось представленіе о возможности, пользуясь изысканными приемами, примѣняя тѣ или другія условія, вводя, на примѣръ, ненормальныя для обычныхъ молекулярныхъ превращеній концентраціи, достигнуть полученія въ коллоидальной формѣ какой угодно системы. Но такъ какъ подобныя системы являются мало стойкими, подвергаются измѣненію во времени, при чемъ въ концѣ концовъ происходятъ кристаллическіе продукты, то возможно было сдѣлать заключеніе о коллоидахъ какъ временныхъ представителяхъ той же самой кристаллической формы¹⁸⁾.

II.

Свойства псевдорастворовъ.

Плотность псевдораствора. Общія свойства псевдорастворовъ опредѣляются немногими положеніями. Плотность коллоидальнаго раствора не можетъ быть предвычислена изъ плотностей дисперснаго вещества и дисперсионной среды, какъ это можно сдѣлать для простыхъ механическихъ смѣсей двухъ веществъ; наблюдаемая плотность больше той величины, которая получается вычисленіемъ. Такимъ образомъ, образова-

¹⁸⁾ Ф. Веймаръ. 1906, статьи въ Ю.—Р.—Ф.—Х. О.

ніе дисперсоида сопровождается сжатіемъ объема. Напримѣръ, такое сжатіе для псевдорастворовъ желатинны по расчету на одинъ кубическій сантиметръ воды дается для десятипроцентной желатинны 0,04 куб. сант., а для 50% 0,1 куб. сантим. Въ этомъ отношеніи псевдорастворы приближаются къ истиннымъ растворамъ, отличаясь отъ грубой механической смѣси.

Основные законы газоваго состоянія. Въ остальныхъ свойствахъ своихъ псевдорастворы все болѣе и болѣе отклоняются отъ тѣхъ признаковъ, которые характеризуютъ молекулярно растворенное вещество. Въ понятіе вещества молекулярно раствореннаго входитъ цѣлая совокупность свойствъ, нашедшая для себя выраженіе въ той аналогіи, которая связала состояніе вещества въ растворѣ съ состояніемъ его въ видѣ газа. Матеріальныя частички газа, находясь въ определенномъ объемѣ, обнаруживаютъ давленіе на стѣнки сосуда, заключающаго газъ. Величина обнаруживаемаго давленія обратно пропорціональна объему данной массы газа, если только температура газа остается неизмѣнной (законъ Бойль-Мариотта). Давленіе, обнаруживаемое матеріальными частичками на преграду, зависитъ отъ частоты удара частичекъ, а эта послѣдняя отъ числа частичекъ. Перенося понятіе о матеріальныхъ частичкахъ на понятіе о молекулахъ или частицахъ газообразнаго вещества, возможно допустить, что давленіе обуславливается ударами молекулъ, но согласно принятому въ химіи правилу Авогадро, по которому въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ находится при одинаковомъ давленіи и температурѣ равное число молекулъ, возможно опредѣлять самыя величины молекулярныхъ вѣсовъ, принявши за единицу сравненія молекулярный вѣсъ какого-нибудь одного газа. Представляется, такимъ образомъ, возможность судить по вѣсу равныхъ объемовъ газовъ о молекулярныхъ вѣсахъ химическихъ соединеній, и далѣе можно задать на основаніи опыта разъ навсегда такой объемъ, который соотвѣтствуетъ количеству газовъ, отвѣчающему молекулярнымъ вѣсамъ. Если 2 грамма водорода соотвѣтствуютъ молекулярному вѣсу водорода, то 32 гр. кислорода будутъ соотвѣтствовать молекулярному вѣсу кислорода; 2 грамма водорода, 32 грамма кислорода и т. д. получили названіе граммомолекулы водорода, граммомолекулы кислорода и т. д. Объемъ, занимаемый граммомолекулой каждаго газа при 0 градусовъ и при давленіи

одной атмосферы занимает 22,4 литра. Если такой объем уменьшить до 100 куб. сантим., то для этого потребуется увеличение давления до 220 атмосферъ; при увеличении объема въ соответствующее число разъ произойдетъ уменьшение давления (законъ Бойля Мариотта).

Примѣненіе законовъ газоваго состоянія къ состоянію вещества въ растворѣ. Приложение законовъ газоваго состоянія къ интерпретаціи свойствъ растворовъ заключается въ томъ, что растворенное вещество также можетъ обнаруживать родъ давления на преграду, если устроить такой аппаратъ, чтобы вода могла изъ него свободно выходить, а молекулы раствореннаго вещества въ немъ бы задерживались. Такой аппаратъ-ячейку можно сдѣлать изъ глинянаго стакана, въ порахъ котораго отложилась пленка, проницаемая для воды и непроницаемая для молекулъ раствореннаго вещества („полупроницаемая перепонка“). Если въ такой стаканъ ввести, на примѣръ, 1% растворъ сахара, помѣстить стаканъ въ резервуаръ съ водой, снабдивши его крышкой, въ которую проходитъ длинная трубка, то вода подымается въ трубкѣ на нѣкоторую высоту. Если бы въ ячейкѣ былъ сахаръ не въ растворѣ, а въ парообразномъ состояніи, то при объемѣ ячейки въ 100 к. с. давление равнялось бы 220 атмосферамъ при нахожденіи граммомолекулы сахара, т.-е. 342 гр. (молекула сахара $C_{12}H_{24}O_{11}$); при нахожденіи же въ ячейкѣ 1% раствора, т.-е. 1 грамма на 100 к. с. развиваемое давление равно $\frac{220}{342} =$ около 0,6 атмосферы. Опытъ показываетъ, что высота поднятія воды въ трубкѣ, измѣряемая при помощи вышеуказаннаго расположенія для ячейки, зполненная 1% сахарнымъ растворомъ, какъ разъ отвѣчаетъ этой величинѣ.

Осмотическое давление. Измѣряемое на подобныхъ основаніяхъ гидростатическое давление служитъ мѣрою такъ называемаго осмотическаго давления. опыты показываютъ, что наблюдаемая его величина для водныхъ растворовъ не электролитовъ совершенно отвѣчаетъ величинѣ, полученной по вычисленію на основаніи законовъ газоваго состоянія, а если такъ, то и молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества можетъ быть опредѣленъ по законамъ газоваго состоянія. Такое опредѣленіе молекулярнаго вѣса нашло себѣ выраженіе въ методахъ по пониженію температуры замерзанія растворовъ и по повышенію температуры ихъ кипѣнія, именно по-

тому, что изменение величины осмотического давления связано непосредственным соотношениемъ съ тѣми величинами, которыя легли въ основу указанныхъ практическихъ методовъ.

Въ случаѣ электролитовъ величина осмотического давления получена на опытѣ больше вычисленной; объясненіе этого факта дано было предположеніемъ, что молекулы электролитовъ въ водномъ растворѣ находятся въ состояніи распада на свои реагирующія части или іоны (электролитическая диссоціація по Арениусу), и потому понятно, что съ увеличеніемъ числа дѣйствующихъ частичекъ происходитъ и увеличение осмотического давления. Становится понятнымъ также и то, что величины молекулярныхъ вѣсовъ, опредѣляемыя указанными методами, для электролитовъ окажутся меньшими, чѣмъ то требуется ихъ химическими формулами.

Молекулярный вѣсъ псевдораствореннаго вещества. Если мы обратимся теперь къ коллоидальнымъ растворамъ, то обнаружимъ, что осмотическое давление для нихъ чрезвычайно мало. Вместе съ тѣмъ получаются весьма малыя величины для пониженія температуры замерзанія растворовъ и повышения температуры его кипѣнія. Отсюда слѣдуетъ, что молекулярный вѣсъ для дисперсныхъ веществъ долженъ получать весьма высокое значеніе; такъ, напримѣръ, для декстрана молекулярный вѣсъ достигаетъ 1083¹⁹⁾, что соотвѣтствуетъ семикратной его формулѣ $C_6H_{10}O_5$, а молекулярный вѣсъ бѣлка доходить до 14700²⁰⁾. Вообще говоря, въ виду малыхъ величинъ, подлежащихъ непосредственному опредѣленію (пониженіе t -ры замерзанія, повышение t -ры кипѣнія), можно считать, что опредѣленіе молекулярныхъ вѣсовъ псевдорастворовъ неточно и едва ли можетъ имѣть какое-либо значеніе²¹⁾.

Результаты, добытыя изученіемъ осмотического давления и связанныхъ съ нимъ свойствъ, находятся, однако, въ полномъ соотвѣтствіи съ тѣми данными, которыя вытекаютъ изъ макроскопическаго и ультрамикроскопическаго наблюденія коллоидовъ. Уже ранѣе было указано, что если посылать лучъ свѣта черезъ дисперсоидъ, то во многихъ случаяхъ наблю-

¹⁹⁾ Линебаргеръ. Linebarger, Sill, Americ. Journ. (3), 43.

²⁰⁾ Собанѣвъ и Александровъ 1891. Ж. Р. Ф. X. O. 23, 7—19.

²¹⁾ Мальфитано и Мишель 1907. G. Malfitano и Michel, C. rend. 143, 1141—1143.

дается явленіе флуоресценціи. Но подобное явленіе присуще и нѣкоторымъ истиннымъ растворамъ, напримѣръ, сѣрнокислому хиину. Однакоже, дисперсоиды, флоресцирующіе или опалесцирующіе, отличаются по характеру явленія отъ истинныхъ растворовъ въ томъ отношеніи, что въ случаѣ гидрозолей лучъ, проходя черезъ растворъ, поляризуется, и тѣмъ самымъ опредѣляется неоднородность дисперсоида, заключающаго малыхъ размѣровъ матеріальныхъ частички.

Дисперсоидъ и свѣтовой конусъ. Субмикроны и амикроны. Выше было указано, что размѣры мелкихъ частичекъ дисперснаго вещества опредѣляются при помощи ультрамикроскопа. При прохожденіи свѣтового луча черезъ дисперсоидъ наблюдается прежде всего такъ называемый свѣтовой конусъ; при разведеніи раствора свѣтовой конусъ можетъ исчезнуть. Дисперсоидъ будетъ казаться тогда оптически пустымъ, тѣмъ не менѣе подъ ультрамикроскопомъ возможно еще обнаружить отдѣльныя частички дисперснаго вещества. Иногда болѣе крупныя частички называютъ субмикронами, а менѣе крупныя амикронами. Такимъ образомъ, напримѣръ, въ золотомъ псевдорастворѣ, полученномъ возстановленіемъ при помощи формалина, возможно отличить субмикроны зеленой или желтой окраски, а въ другихъ случаяхъ золотыхъ псевдорастворовъ наблюдаются лишь амикроны. Въ гидрозоляхъ металлическихъ окисловъ (окись алюминія, окись желѣза, кремневая кислота и т. д.) наблюдаются главнымъ образомъ амикроны, въ псевдорастворахъ органическихъ веществъ — бѣлокъ, альбумозы, желатина, огарь, имѣются субмикроны. Что касается абсолютной величины амикроновъ, то они обладаютъ размѣрами не выше нѣсколькихъ микромикроновъ или по вѣсу не выше 10^{-16} миллиграмма. Матеріальныя частички, какъ субмикроны такъ и амикроны, не остаются въ состояніи покоя, но обнаруживаютъ такъ называемое броуновское движеніе. Оно проявляется въ неправильныхъ вибрирующихъ зигзагообразныхъ колебаніяхъ, при чемъ въ полѣ зрѣнія свѣтящіяся частички какъ бы прыгаютъ, танцуютъ и т. п.

Признакъ псевдорастворовъ, опредѣляемый какъ наблюдаемымъ свѣтовымъ конусомъ, такъ равно и видимыми свѣтящимися мелкими частичками, присущъ по преимуществу псевдорастворамъ; тѣмъ не менѣе нельзя не указать на то, что нѣкоторые истинные растворы, какъ, напримѣръ, 50—70%

растворъ глицерина ²²⁾, оказывается подь ультрамикроскопомъ неоднороднымъ.

Электроосмосъ (катафорезъ). По отношенію къ электрическому току дисперсоиды обнаруживаютъ близкое сходство съ механическими суспенсіями. Мелкія частички глины, взмученныя въ водѣ, при дѣйствіи электрическаго тока перемѣщаются по направленію къ аноду, откуда слѣдуетъ, что частички глины заряжены отрицательнымъ зарядомъ; въ томъ же смыслѣ передвигаются кусочки мелкоизмельченной платины, кварца, полевого шпата, сѣры, слоновой кости и т. д. ²³⁾. Подь вліяніемъ электричества происходитъ, такимъ образомъ, особый родъ явленій, получившихъ названіе электроосмоса или катафореза. Коллоиды принадлежатъ по отношенію къ этому явленію къ тремъ категоріямъ: бѣлокъ, повидимому, не обладаетъ опредѣленнымъ электрическимъ зарядомъ, такъ какъ малымъ количествомъ щелочи онъ заряжается отрицательно, а малымъ количествомъ кислоты положительно. Положительнымъ зарядомъ характеризуются гидраты окисей, кремневая кислота, основныя краски, какъ, напримѣръ, метиліолетъ; отрицательнымъ зарядомъ обладаютъ металлы, сѣрнистые металлы, краски, въ родѣ индиго, эозина, фуксина, далѣе крахмаль и др. Катафорезъ заключается въ томъ, что соотвѣтственно знаку заряда происходитъ перемѣщеніе: положительно заряженныя частички перемѣщаются къ катоду, а отрицательно заряженныя къ аноду. Скорость подобнаго перемѣщенія значительно меньше скорости броуновскаго движенія.

Электропроводность. Вопросъ о проводимости дисперсоидами электрическаго тока находится, повидимому, въ такой стадіи, что есть основаніе полагать о возможности перемѣщенія электричества вмѣстѣ съ частичками дисперсоида. Хотя, вообще говоря, электропроводность псевдорастворовъ должна быть признана весьма незначительной: такъ, если электропроводность воды задается числомъ $0,81 \cdot 10^{-6}$, то электропроводность платинового гидрозоля ²⁴⁾ таксирруется отъ 1,14 до $1,59 \cdot 10^{-6}$.

Растворимость. Для характеристики истинныхъ растворовъ наиболѣе характернымъ признакомъ служитъ концентрація на-

²²⁾ Kapparudo. 1903. Carracido, Chem. Zeitschr., 32, 711.

²³⁾ Kbunke. 1861. Quincke, Ann. Physik. (2), 113, 513—598.

²⁴⁾ Виллицеръ. 1902. Billitzer, Wien. Ber. 111. 1393—1432.

сыщенного раствора, остающаяся при данной температурѣ постоянной величиной, не зависящей отъ количества тѣла, лежащаго на днѣ; между тѣломъ, лежащимъ на днѣ, и растворомъ устанавливается равновѣсіе. Для случая псевдораствора нельзя говорить о постоянной концентраціи дисперснаго вещества, ибо выдѣленіе или коагуляція дисперснаго вещества происходитъ, вообще говоря, въ широкихъ предѣлахъ концентрацій. Въ случаѣ если тѣломъ, лежащимъ на днѣ, будетъ соединеніе изъ двухъ компонентовъ и способное къ распаду въ растворъ, то характеръ равновѣсія опредѣляется прежде всего тѣмъ, что въ каждую единицу времени столько же молекулъ раствореннаго вещества переходитъ въ растворъ, сколько ихъ обратно обращается въ состояніе твердаго вещества изъ раствора; реализуется такимъ образомъ характеръ такъ называемаго подвижнаго равновѣсія. Для бинарнаго соединенія, лежащаго на днѣ и способнаго къ распаду, возможно реализовать при данной температурѣ цѣлый рядъ системъ, для которыхъ количество составныхъ частей въ растворѣ можетъ принимать разнообразное значеніе. Если на днѣ лежитъ вещество $A B$, то, въ равновѣсномъ растворѣ будутъ молекулы $A B$, которыя въ свою очередь могутъ распадаться на компоненты A и B . Концентраціи этихъ компонентовъ могутъ быть крайне разнообразны, однакоже, онѣ связаны тѣмъ соотношеніемъ, что произведеніе концентрацій должно сохранять неизмѣнную для данной температуры величину.

Можно съ полной увѣренностью утверждать, что для псевдорастворовъ подобное отношеніе не будетъ имѣть мѣста. Дѣло въ томъ, что вышеуказанное соображеніе о произведеніи растворимостей имѣетъ своей основой ту же самую аналогію между состояніемъ газообразнаго и раствореннаго вещества, которая даетъ возможность переносить законы газоваго состоянія на явленія, происходящія въ растворахъ. Такъ какъ въ псевдорастворахъ мы имѣемъ болѣе крупныя по размѣрамъ матеріальныя частички, вслѣдствіе чего самое опредѣленіе молекулярнаго вѣса дисперснаго вещества не даетъ обычныхъ результатовъ, свойственныхъ истиннымъ растворамъ, то не можетъ быть и рѣчи о дальнѣйшемъ проведеніи указанныхъ аналогій. Но ученіе о произведеніи растворимости есть выводъ изъ общаго представленія о характерѣ равновѣсій, носящаго названіе закона дѣйствія массъ. Та-

кимъ образомъ, и самый законъ дѣйствія массъ теряетъ свою приложимость; въ случаѣ псевдорастворовъ, иными словами, въ случаѣ дисперсоидовъ утрачиваются тѣ соотношенія, которыми характеризуется равновѣсіе между веществомъ раствореннымъ и его растворомъ ²⁵⁾.

Эмульсоиды и суспенсоиды. Необычный характеръ равновѣсія въ случаѣ одновременнаго нахождения псевдораствора и выдѣлившагося изъ него дисперснаго вещества находится въ связи съ общей картиной перехода отъ прозрачнаго гидрозоля къ свертку или сгустку, къ желе или къ такъ называемому гидрогелю. Этотъ переходъ даетъ начало къ подраздѣленію дисперсоидовъ на два класса—одинъ, которому придано было названіе суспенсоидовъ, и другой — эмульсоидовъ ²⁶⁾. Подъ суспенсоидами разумѣются тѣ дисперсоиды, которые содержатся въ псевдорастворѣ и отлагаютъ изъ него твердое дисперсное вещество. Сюда принадлежатъ прежде всего металлическія гидрозоли. Къ эмульсоидамъ причисляются тѣ вещества, которыя содержатъ дисперсную фазу въ видѣ жидкостей, и свертываніе которыхъ даетъ въ первое время продуктъ, подобный жидкостямъ. На первомъ мѣстѣ къ эмульсоидамъ принадлежатъ псевдорастворы желатины, бѣлка и т. п.

Подобнаго рода подраздѣленіе не можетъ быть вполне строгимъ, такъ какъ между суспенсоидами и эмульсоидами устанавливается непрерывный рядъ переходовъ. Такъ, напримеръ, изъ алкоголя, канифоли и воды возможно приготовить двѣ системы, одна изъ которыхъ напоминаетъ суспенсоидъ, а другая эмульсоидъ. Капля спиртового раствора канифоли, внесенная въ большое количество воды, напоминаетъ осажденіе суспенсоида, введеніе же въ спиртовой канифольный растворъ нѣсколькихъ капель воды даетъ сначала однородный дисперсоидъ, похожій на эмульсоиды типа желатины. Самый переходъ отъ золя къ гелю носить довольно разнообразную номенклатуру: то онъ называется свертываніемъ, коагуляціей, то выдѣленіемъ, пектизаціей, колккованіемъ, желатинированіемъ и т. д. Всѣ такіе термины обозначаютъ не что другое, какъ нарушеніе макроскопической однородности дисперсоида.

²⁵⁾ Куриловъ и Захаріасъ. 1906. Zacharias и Kuriloff, Zeitschr. f. Chemie и Industrie d. Kolloide, Н. 5. Ж. Р. Ф. X. О. 38. 1906.

²⁶⁾ В. О. Оствальдъ и Веймаркъ. 1906. См. W. O. Ostwald, Grundriss d. Kolloidchemie.

Нарушеніе макроскопической однородности. Нарушеніе макроскопической однородности можетъ происходить при самыхъ разнообразныхъ условіяхъ. Многія золи настолько непостоянны, что однородность ихъ нарушается въ зависимости отъ одного только времени: само собою происходитъ раздѣленіе макроскопически однородной жидкости съ выдѣленіемъ хлопьевъ или осадка. Другія золи нарушаютъ свою однородность съ измѣненіемъ температуры: такъ, растворъ желатина застываетъ съ пониженіемъ температуры, растворъ бѣлка свертывается съ повышеніемъ температуры. Коллоидальные металлическіе псевдорастворы нарушаютъ свою однородность при прибавленіи даже слѣдовъ солей, при чемъ происходитъ часто характерное измѣненіе окраски псевдораствора. Псевдорастворы бѣлковыхъ тѣлъ свертываются лишь при прибавленіи нѣкоторыхъ опредѣленныхъ солей, и если гидрозолы металловъ и сѣрнистыхъ металловъ очень чувствительны къ малымъ количествамъ электролитовъ, то псевдорастворы бѣлковъ значительно къ нимъ нечувствительнѣе. На ряду съ такими представителями имѣются нѣкоторыя органическія гидрозолы, которыя обнаруживаютъ даже большее постоянство при прибавкѣ къ нимъ постороннихъ примѣсей.

Въ виду характернаго отношенія дисперсоидовъ къ процессу свертыванія, возможно ввести подраздѣленіе коллоидовъ на группы, базируясь на этихъ отношеніяхъ; такъ, напримѣръ, тѣ коллоиды, которые свертываются при нагрѣваніи или при прибавкѣ значительныхъ количествъ электролита, вовлекая большое количество воды, называются гидрофилами въ отличіе отъ негидрофиловъ, которые весьма чувствительны къ такимъ прибавкамъ ²⁷⁾ и вовлекаютъ при свертываніи значительно меньшее количество воды.

Процессы нарушенія макроскопической однородности могутъ протекать двоякимъ образомъ: выпавшій гель при соотвѣтствующихъ условіяхъ или можетъ вернуться въ исходный золь, или же такое возвращеніе будетъ невозможно. Процессы перваго рода носятъ названіе обратимыхъ въ отличіе отъ втораго рода или необратимыхъ процессовъ.

Опыты нарушенія макроскопической однородности подъ вліяніемъ малыхъ количествъ электролита произведены были

²⁷⁾ Перренъ 1905. J. Perrin. Journ. de Chimie Phys., 3, 50.

надъ цѣлымъ рядомъ дисперсоидовъ: гидрозоль полуторасѣрнистаго мышьяка, гидрозоль окиси мѣди, псевдорастворы золота и серебра и др. Изъ этихъ опытовъ выяснилось, что осаждающая способность соли опредѣляется значностью одного изъ ея іоновъ.

Для положительно заряженныхъ коллоидовъ осаждающее дѣйствіе зависитъ отъ валентности аніона, а не катиона ²⁸⁾, для отрицательно заряженныхъ—наоборотъ. Слѣдуетъ замѣтить, что для электролитовъ устанавливается весьма малая предѣльная концентрація, ниже которой не происходитъ свертыванія. Эта минимальная концентрація составляетъ какъ бы нѣкоторый переходный пунктъ по отношенію къ нарушенію макроскопической однородности.

По отношенію къ свертыванію подъ вліяніемъ электролитовъ дисперсоиды на первый взглядъ очень рѣзко отличаются отъ истинныхъ растворовъ. Для того, чтобы вызвать осадокъ изъ истиннаго раствора, необходимо прибавлять совершенно опредѣленные для того вещества. Въ случаѣ псевдорастворовъ можно пользоваться цѣлымъ рядомъ реактивовъ, не обращая вниманія даже на этикетку съ обозначеніемъ названія реактива. Различіе заключается еще и въ томъ, что при выдѣленіи осадка изъ истиннаго раствора обычно прибавленный въ избыткѣ реактивъ остается въ растворѣ; въ случаѣ выдѣленія дисперснаго вещества, напримѣръ, полуторасѣрнистаго мышьяка, нѣкоторое количество прибавленнаго электролита вовлекается въ осадокъ ²⁹⁾.

Выдѣленіе осадка при помощи незначительнаго количества электролитовъ является свойствомъ и суспенсоидовъ, подобныхъ гидрозолемъ металловъ и гидрозолемъ металлическихъ окисловъ. Подобно суспенсоидамъ грубыя механическія суспенсіи также осаждаются при помощи малаго количества электролита. Напримѣръ, взмученныя частички глины выпадаютъ при прибавкѣ гидрата окиси кальція въ количествѣ 1 : 20000 ³⁰⁾. Взмученныя въ водѣ мелкія частички глины могутъ находиться во взвѣшенномъ состояніи въ теченіе многихъ мѣсяцевъ, между

²⁸⁾ Шульце 1882. Гардя 1899. Фрѣйнлихъ 1903. Schulze J. f. prakt. Ch. (2), 57, 540—543. Hardy, Proc. Roy. Soc. London, 66. 110—125. H. Freundlich Z. f. phys. Ch., 44, 129—160.

²⁹⁾ Вильцъ 1904. Biltz, Ber. 37, 1095—1116.

³⁰⁾ Шульце 1866. Schulze, Ann. Phys. (2), 129, 366.

тѣмъ достаточно прибавить минимальное количество извести или магnezіи, и жидкость освѣтляется въ теченіе 24—48 часовъ. Существуетъ ли здѣсь извѣстный предѣлъ для количества электролита, ниже котораго освѣтленіе не происходитъ ³¹⁾?

Дисперсоиды типа бѣлковыхъ веществъ обладаютъ инымъ характеромъ нарушенія макроскопической однородности. Здѣсь почти всѣ соли тяжелыхъ металловъ вызываютъ осажденіе, при чемъ невозможно возстановить нарушенную макроскопическую однородность. Повидимому, при осажденіяхъ нейтральными солями щелочей возможно имѣть обратимый процессъ. Въ технику „отсаливанія“ коллоидовъ этого класса очень часто примѣняются соли: NaCl , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 .

Свертываніе бѣлковыхъ веществъ происходитъ подъ влияніемъ нагреванія, при чемъ для cadaго представителя наблюдается опредѣленная температура коагуляціи. Повидимому свертываніе бѣлка отъ температуры протекаетъ въ связи съ тѣми примѣсями, которыя всегда сопутствуютъ бѣлковымъ веществамъ. Если бѣлокъ куриного яйца подвергнуть діализу въ теченіе продолжительнаго времени для освобожденія отъ минеральныхъ солей, то при нагреваніи бѣлокъ не свертывается. Вообще можно отмѣтить, что коагуляція бѣлковъ въ сильно кисломъ или щелочномъ растворѣ является неполной, — часть бѣлка остается въ растворѣ.

Какъ было уже указано, полное выпаденіе бѣлка происходитъ при дѣйствіи солей тяжелыхъ металловъ: Zn , Fe , Cu и т. д. ³²⁾.

На основаніи приведенныхъ указаній можно сдѣлать нѣкоторое общее заключеніе о процессѣ нарушенія макроскопической однородности. Если мы выдѣлимъ необратимые процессы какъ въ области суспенсоидовъ (типа металлическихъ гидрозолей), такъ и въ области эмульсоидовъ (типа бѣлковыхъ веществъ), то будемъ наблюдать разнообразныя особенности: выдѣленіе происходитъ въ однихъ случаяхъ подъ влияніемъ самыхъ ничтожныхъ причинъ, въ то время, какъ найдутся и такіе представители, когда нарушеніе макроскопической однородности происходитъ лишь подъ влияніемъ опредѣленныхъ реактивовъ. Между крайними представителями такого ряда

³¹⁾ Бодлендеръ 1893. G. Bodländer, Jahrb. f. Mineral 1893, II, 147—168.

³²⁾ Паули 1905. Pauli, Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 6, 233—359.

будутъ располагаться такіе дисперсоиды, для которыхъ будетъ получать опредѣленное выраженіе предѣлъ количества электролита и, наконецъ, его индивидуальность.

Имѣется небольшое число представителей коллоидовъ, для которыхъ нарушеніе макроскопической однородности подъ вліяніемъ температуры протекаетъ, какъ обратимый процессъ. Такія золи, какъ желатина, клей, агаръ, рыбій клей, при нагрѣваніи даютъ прозрачную жидкость, при охлажденіи „желатинируются“ въ полутвердую массу. Процессъ желатинированія зависитъ отъ процентнаго содержанія желатины, далѣе, температура перехода геля въ золь находится въ связи съ примѣсьями къ раствору минеральныхъ веществъ; самая скорость „желатинированія“ измѣняется подъ вліяніемъ прибавленія различныхъ минеральныхъ солей ³³).

Извращеніе химическихъ отношеній. Въ процессѣ перехода отъ золя къ гели наблюдается извращеніе обычныхъ химическихъ реакцій: выдѣленіе геля въ широкихъ предѣлахъ концентрацій, осажденіе его при помощи любого реактива— все это кладетъ особый отпечатокъ на реакціи, происходящія въ средѣ дисперсоидовъ. Создается какъ бы новая химія, химія коллоидовъ со своеобразными отношеніями реагирующихъ родовъ молекулъ. Не менѣе рѣзко выступаютъ подобныя особенности въ случаяхъ прибавка къ данному дисперсоиду какого - нибудь другого дисперсоида. Здѣсь прежде всего устанавливается та правильность, что выдѣленіе геля происходитъ при прибавленіи къ данному гидрозолу такого дисперсоида, который обладаетъ противоположнымъ знакомъ электрическаго заряда, сообразно которому онъ перемѣщается подъ вліяніемъ электрическаго тока. Такимъ образомъ разноименно заряженныя гидрозолы переходятъ въ илы, а золи одинаковыхъ знаковъ электрическаго заряда не даютъ осадка. Далѣе обнаруживается существованіе нѣкоторой концентраціи, при которой происходитъ наискорѣйшее осажденіе. При переходѣ черезъ такой „оптимумъ концентраціи“ нарушеніе однородности либо мало замѣтно, либо вовсе не имѣетъ мѣста.

Полное выдѣленіе противоположно заряженныхъ коллоидовъ связано, такимъ образомъ, съ нѣкоторыми опредѣленными

³³) Левитесь. 1902. Ж. Р. Ф. Х. О., 34, 110--119.

количественными отношеніями. Если, напримѣръ, отрицательно заряженный гидрозоль коллоидальнаго золота осаждается положительно заряженной окисью желѣза или окисью хрома, то оптимальное выдѣленіе для окиси желѣза дается высшей концентраціей, чѣмъ для окиси хрома. То же самое отношеніе имѣетъ мѣсто, если вмѣсто гидрзоля золота взять гидрзоли сѣрнистой сурьмы или сѣрнистаго мышьяка ³⁴).

Защитительное дѣйствіе коллоидовъ. Если минеральные гидрзоли при взаимодействіи другъ съ другомъ могутъ вызывать нарушеніе макроскопической однородности, то воздѣйствіе органическихъ гидрозолей на гидрзоли минеральные сказывается болѣею частью какъ бы защитительнымъ вліяніемъ отъ перехода золя въ гель. Такимъ образомъ, напримѣръ, серебряный гидрозоль при прибавкѣ бѣлковыхъ веществъ не свертывается при введеніи соляной кислоты, самые нестойкіе суспенсоиды при прибавкѣ желатинны становятся стойкими, желатина предохраняетъ отъ свертыванія золотой гидрозоль. Если, напримѣръ, взять 10 куб. сант. псевдораствора золота, содержащаго отъ 0,0053 до 0,0058%, золота, то нарушеніе однородности происходитъ подъ вліяніемъ 1 куб. сант. 10% раствора поваренной соли. Весьма малое количество желатинны, а равно и другихъ органическихъ коллоидовъ (рыбій клей, альбуминъ, гумми-арабикъ, декстринъ, крахмалъ) предохраняютъ отъ свертыванія. Прибавка поваренной соли обуславливаетъ перемѣну красной окраски золотого раствора въ синюю. Прибавляя постепенно увеличивающееся количество коллоида опредѣленнаго состава и пробуя затѣмъ прибавкой поваренной соли на измѣненіе окраски, возможно отмѣтить тотъ моментъ, когда, наконецъ, произойдетъ нарушеніе однородности. Такъ называемое „золотое число“ будетъ показывать то количество миллиграммовъ коллоида, которое недостаточно для защиты отъ нарушенія однородностей. Для желатинны такое золотое число 0,005—0,01 миллиграмма, для декстрина 6—12 миллигр. ³⁵).

Защитительное дѣйствіе органическихъ гидрозолей не является, однако, исключительнымъ, — минеральные гидрзоли точно такъ же могутъ обнаруживать защитительное вліяніе; такъ,

³⁴) Бильць см. выноски 29.

³⁵) Жагмонди 1902. Zsigmondy, L. analyt. Ch. 40, 697—719.

напримѣръ, извѣстно, что гидрозоль окиси желѣза, полученный діализомъ хлорнаго желѣза и вполне свободный отъ послѣдняго, не показываетъ, однако, реакціи хлора съ азотно-серебряной солью. Подобное же извращеніе обычнаго химическаго отношенія мы имѣемъ въ золи хлороксициркона, въ которой содержаніе хлора не обнаруживается обычнымъ способомъ ³⁶⁾.

Къ типу подобныхъ ненормальныхъ химическихъ отношеній принадлежитъ и указанное выше явленіе пептизаціи, какъ средство для полученія гидрозолей. Мы имѣемъ здѣсь такія реакціи, при которыхъ нерастворимое вещество переводится въ растворъ тѣмъ самымъ реактивомъ, которымъ вызвано было осажденіе (сѣрнистый кадмій, сѣроводородъ), или малымъ количествомъ прибавки переводится въ псевдорастворъ неизмѣримо большое количество (одна вѣсовая часть *NaOH*, раствореннаго въ 10,000 вѣсовыхъ частей, переводитъ въ псевдорастворъ 200 вѣсовыхъ частей кремневой кислоты въ теченіе одного часа), или, наконецъ, неорганической коллоидъ переводится въ состояніе коаля при дѣйствіи того же коллоида, но только содержащаго прибавку эмульсоида (осадки, образующіеся отъ прибавленія коллоидальнаго желѣза къ яичному альбумину снова растворяются въ избыткѣ коллоидальнаго желѣза ³⁷⁾.

Физическая сторона нарушенія макроскопической однородности. Нарушеніе макроскопической однородности можетъ быть интерпретировано при помощи электроосмоса и электрокапиллярности. Если жидкость, находящуюся въ сосудѣ, раздѣленномъ пористой перегородкой на двѣ части, подвергнуть дѣйствію электрическаго тока, то жидкость перемѣщается изъ одной части въ другую до тѣхъ поръ, пока гидростатическое давленіе разности высотъ въ обѣихъ частяхъ сосуда не уравновѣситъ пондеромоторной силы электрическаго тока. Такой электроосмосъ мало зависитъ ³⁸⁾ отъ вещества перегородки; главное вліяніе оказываетъ природа жидкости, подвергающейся осмосу. Тѣ жидкости, какъ вода, этиловый спиртъ, ацетонъ и др., которыя обладаютъ значительной діэлектрической постоянной, обнаруживаютъ явленіе электроосмоса къ значительной сте-

³⁶⁾ Руръ 1905. J. anorg. Ch. 43, 85—93.

³⁷⁾ Сцильеръ 1908. Szilard, Beiträge z. allgem. Kolloidch. Dresden 1908.

³⁸⁾ Перренъ 1904. Perrin J. de Ch. Phys. 19. 4—1905.

пени. Жидкости же съ малой діэлектрической постоянной не обнаруживают осмоса, а такъ какъ эти же жидкости, каковы хлороформъ, ээиръ, скипидаръ, сѣрнистый углеродъ, будучи примѣнены какъ растворители, не обладаютъ іонизирующей силой, то, такимъ образомъ, установилась связь между двумя категоріями явленій, принадлежащихъ къ различнымъ областямъ. Электроосмосъ, а слѣдовательно, и наибольшая электризація жидкости, при соприкосновеніи съ пористой перегородкой, присуще іонизирующимъ жидкостямъ.

Если въ водѣ растворить хотя бы весьма малое количество кислоты, то на перегородкѣ устанавливается положительный зарядъ, въ случаѣ слабощелочного раствора перегородка заряжается отрицательно. Такъ какъ дѣйствіе различныхъ кислотъ и щелочей оказалось одинаковымъ, въ первомъ случаѣ независимо отъ аніона кислотъ, и во второмъ независимо отъ катиона щелочей, то слѣдуетъ иритти къ заключенію, что положительный зарядъ перегородки дается водороднымъ іономъ, а отрицательный—гидроксильнымъ іономъ. Въ случаѣ растворовъ солей, заряжающее дѣйствіе катионовъ и аніоновъ значительно слабѣе, чѣмъ дѣйствіе водорода и гидроксила; тѣмъ не менѣе устанавливается та правильность, что заряжающее вліяніе тѣмъ больше, чѣмъ больше валентность іона.

Псевдорастворы образуются какъ разъ въ хорошо іонизирующихъ жидкостяхъ, характеризующихся сильной электризаціей при соприкосновеніи съ твердой стѣнкой. Отсюда можно сдѣлать выводъ, что въ псевдорастворахъ устанавливаются заряды при соприкосновеніи жидкостей съ дисперснымъ веществомъ, и условіемъ стойкости псевдораствора является величина таковыхъ зарядовъ; тогда моментъ нарушенія макроскопической однородности соотвѣтствуетъ нулевому заряду матеріальныхъ частичекъ дисперсной среды. Такимъ образомъ, дисперсоидъ будетъ свертываться при прибавленіи іоновъ съ зарядомъ, противоположнымъ заряду коллоида, и, далѣе, коагулирующая способность многовалентныхъ іоновъ будетъ больше коагулирующей способности іоновъ одновалентныхъ и тѣмъ больше, чѣмъ выше валентность.

Если псевдорастворы свертываются съ уничтоженіемъ заряда матеріальныхъ частичекъ дисперсной среды, то прибавленіе къ дисперсоиду другого дисперсоида съ зарядомъ одинаковаго знака обусловитъ стойкость дисперсоида, и въ этомъ

смыслъ можно понимать взаимное защитительное дѣйствіе коллоидовъ.

Когда коллоидъ свертывается, то сгустокъ, по крайней мѣрѣ въ первое время, обладаетъ довольно сложной структурой—сотовой или ячеистой. Можно допустить, что матеріальныя частички, или гранулы дисперсоида, нарушающія его ультрамикроскопическую однородность, обладаютъ также нѣкоторой опредѣленной формой. Можно допустить, далѣе, что на поверхности соприкосновенія гранулъ съ жидкостью дѣйствуютъ силы поверхностнаго натяженія. Подъ вліяніемъ электрическаго заряда происходитъ измѣненіе величины поверхностнаго натяженія, именно въ томъ смыслѣ, что при максимумѣ поверхностнаго натяженія зарядъ равенъ 0. Электрической слой, облегающій гранулы, стремится къ увеличенію поверхности гранулы (въ силу отталкиванія зарядовъ одноименнаго электричества); поверхностное натяженіе дѣйствуетъ въ смыслѣ уменьшенія поверхности гранулы. Когда зарядъ гранулы равенъ нулю, поверхностное натяженіе вызоветъ коагуляцію, т.-е. гранулы будутъ соединяться въ болѣе крупныя комочки, при чемъ общая поверхность гранулъ и будетъ уменьшена.

Такимъ образомъ рисуется съ физической точки зрѣнія картина измѣненія макроскопической однородности; становится понятнымъ свертывающее вліяніе разноименныхъ коллоидовъ (напр., отрицательнаго серебра и положительной гидроокиси желѣза), вліяніе валентности электролита, наконецъ, защитительное дѣйствіе коллоидовъ.

Строеніе гелей, набуханіе. Переходъ отъ золи къ гелямъ сопровождается весьма многими особенностями, рѣзко отличающимися псевдорастворъ отъ истинныхъ растворовъ. Можно искать объясненіе этихъ особенностей въ морфологическомъ характерѣ выдѣляющихся гелей, въ ихъ сотовой или ячеистой структурѣ ³⁹⁾, можно разсматривать массу геля составленной изъ маленькихъ ячеекъ, заполненныхъ водой, стѣнки которыхъ могутъ обладать извѣстной степенью проницаемости; можно разсматривать, далѣе, наличность особыхъ молекулярныхъ комплексовъ или мицеллъ, образующихъ въ массѣ гнѣзда мицеллярныхъ скопленій, создающихъ сложную

³⁹⁾ Бютиля 1892. ф. Беммеленъ 1896. Bütschi, „Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma“. У. М. van Bemmelen, Z. anorg. Ch. 13 p. 304.

постройку геля. Сотовая структура гелей подтверждается во многих случаях непосредственными микроскопическими наблюдениями; въ случаѣ органическихъ гидрогелей, желатины, клея, бѣлка отдѣльные соты достигаютъ размѣровъ отъ 1—5 микрона.

Подобныя постройки показываютъ при взаимодействіи съ водой способность поглощать воду, при чемъ не происходитъ образованія веществъ опредѣленнаго состава. Это явленіе носитъ названіе разбуханія (Quellung Imbibition), оно сопровождается большею частью увеличеніемъ объема набухающей массы, при чемъ, однако, количество принимаемой воды зависитъ отъ природы эмульсоиднаго геля (агаръ, напимѣръ, принимаетъ больше воды, чѣмъ желатинъ); электролиты, вообще говоря, вліяютъ на набуханіе, — такъ, щелочи и кислоты поглощаютъ эту способность. Скорость набуханія зависитъ отъ температуры, при чемъ, напимѣръ, для желатины, при повышеніи температуры съ 1° до 20° скорость увеличивается почти въ три раза. Въ связи съ этой способностью можно разсматривать вовлеченіе воды въ ячейки гидрогеля для тѣхъ случаевъ, когда мы имѣемъ дѣло съ органическими дисперсоидами или эмульсоидами вообще.

Абсорпція. Для дисперсоидовъ типа гидратовъ окисей особенное значеніе получило явленіе абсорпціи, состоящее въ томъ, что гидрогель при своемъ выдѣленіи какъ бы вовлекаетъ въ себя тѣ вещества, которыя присутствуютъ въ растворѣ. На первую очередь здѣсь выступаетъ поглощеніе переменныхъ количествъ воды, какъ то имѣетъ мѣсто для кремневой кислоты, окисей желѣза и хрома и др. ⁴⁰⁾. Образующіеся при абсорпціи гидрогели, при потерѣ воды, обнаруживаютъ при данной температурѣ, вообще говоря, переменную упругость пара ⁴¹⁾, хотя не исключена возможность и постоянныхъ упругостей въ нѣкоторой области обезвоживанія. Если до известнаго содержанія воды въ гидрогели, напим., кремневой кислоты, упругость постепенно падала и затѣмъ началась область постоянной упругости, то таковое измѣненіе въ побѣгѣ кривой сказывается въ переменнѣ вышняго вида гидрогеля:

⁴⁰⁾ Ф. Беммеленъ 1878. van Bemmelen, Ber 11, 232; 13, 1466—1469 Rec. Trav. chim Pays-Bas, 7, 75—87; 87—106; 107—114; 114—118.

⁴¹⁾ Idem. Z. anorg. Ch. 13, 233 - 356. 1896.

онъ теряетъ свою прозрачность, начинаетъ опалесцаровать, переходя, затѣмъ какъ бы фарфоровидную форму. Когда, съ дальнѣйшей потерей воды, снова начнется область переменныхъ упругостей, то гидрогель снова становится свѣтлѣй и прозрачнѣй и теряетъ свою опалесценцію.

Область постоянной упругости, однако, не представляется обратимой, равно какъ и область съ высшимъ содержаніемъ воды; обратимость процесса наблюдается только для областей съ низшимъ содержаніемъ воды, чѣмъ то соотвѣтствуетъ области постоянной упругости.

Такимъ образомъ, если бы провести круговой процессъ (обезвоживание — обратное присоединеніе воды, новое обезвоживание и новое присоединеніе воды), то возможно бы было обнаружить непрерывное измѣненіе упругостей, и данному состоянію системы отвѣчало бы при обезвоживаніи одна упругость, а при присоединеніи воды — другая величина упругости. Явленія подобнаго характера отмѣчаются терминомъ „гистерезисъ“. Эта особенность можетъ получить для себя выраженіе вполне парадоксальнаго характера: можно имѣть въ закрытомъ пространствѣ два геля, содержащіе различныя количества воды, при чемъ эта послѣдняя будетъ переходить въ направленіи не отъ болѣе богатаго водой къ болѣе бѣдному, а наоборотъ.

Гидрогель кремневой кислоты поглощаетъ изъ растворовъ щелочи хлористыя сѣрнокислыя и азотнокислыя соли калия и натрія, также минеральныя кислоты, при чемъ количество поглощенныхъ веществъ, примѣрно, соотвѣтствуетъ количеству поглощенной воды. При подобной абсорпціи могутъ наступить явленія химическаго разложенія (абсорбируется основаніе изъ солей слабой кислоты) или же явленія обмѣна (въ гелѣ, поглотившемъ известь, часть известа при прикосновеніи раствора щелочи вступаетъ въ реакцію со щелочью), могутъ, наконецъ, происходить химическія соединенія опредѣленнаго состава ⁴²⁾.

Другіе гидрогели (напр., двуокись марганца) обнаруживаютъ еще болѣе характерно явленіе абсорпціи; напримѣръ, происходитъ разложеніе не только солей слабыхъ кислотъ, но и

⁴²⁾ Ф. Беммеленъ, 1880. van Bemmelen, J. pr. Chem. (2), 23, 324—349, 379—395.

такихъ веществъ, каковы KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , такъ что въ растворѣ остается свободная кислота, а основаніе абсорбируется гелемъ ⁴³).

Если разсматривать абсорпціи какъ распредѣленіе вещества между двумя слоями золя и геля и обозначить черезъ C количество молекулъ раствореннаго вещества въ 100 молекулахъ геля и черезъ C_2 число молекулъ распредѣляемаго вещества въ 100 молекулахъ псевдораствора, то отношеніе этихъ концентрацій не будетъ величиной постоянной, а будетъ представлено нѣкоторою функціей концентраціи раствореннаго вещества ⁴⁴) $\frac{C_1}{C_2} = f(k)$.

Абсорпціонныя соединенія. Процессъ абсорпціи зависитъ какъ отъ природы дисперснаго вещества, такъ равно отъ „возраста“ геля, понимая подъ возрастомъ измѣненіе геля въ зависимости только отъ времени; имѣетъ значеніе измѣненіе геля подъ вліяніемъ нагрѣванія или охлажденія. Природа раствореннаго вещества играетъ важную роль именно въ томъ смыслѣ, что интенсивность абсорпціи зависитъ отъ химическаго состава. Она будетъ больше всего въ томъ случаѣ, если гидрогель и поглощаемое вещество способны въ обычныхъ условіяхъ образовать химическое соединеніе; такъ, напримѣръ, гидрогель кремневой кислоты поглощаетъ щелочи и известь значительно въ большей степени, чѣмъ кислоты. Гидрогель оловянной кислоты съ большей интенсивностью поглощаетъ соляную и сѣрную кислоту.

При подобнаго рода поглощеніяхъ въ моментъ нарушенія макроскопической однородности наблюдается образованіе осадка, въ которомъ количество поглотителя и поглощаемаго вещества находятся въ сложныхъ отношеніяхъ, измѣнчивыхъ съ концентраціей. Происходятъ такъ называемыя абсорпціонныя соединенія, являющіяся какъ бы предвѣстниками изысканныхъ химическихъ соединеній ⁴⁵).

Системы типа абсорпціонныхъ соединеній происходятъ не только въ условіяхъ выдѣленія гидрозолей неорганическихъ окисловъ, но образованіе подобныхъ системъ обнаружено и

⁴³) Приложение къ почвамъ см. Landw. Vers. Stat. 35. 69—136. 1882.

⁴⁴) Ф. Беммельсъ, 1900. van Bemmelen, Z. anorg. Ch. 23. 111—125, 321—372.

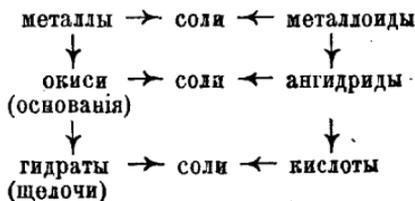
⁴⁵) Ф. Беммельсъ, 1903. van Bemmelen, Z. anorg. Ch. 36, 380—402.

для случая органических дисперсоидовъ. Къ какимъ системамъ будутъ принадлежать коллоидальныя сочетанія бѣлковыхъ веществъ другъ съ другомъ и другими коллоидами (такъ называемыя липоды), коллоидальныя краски и т. п. ⁴⁶⁾.

Химическія соединенія и переходъ къ коллоидамъ.

Принципъ интенсивности. Среди природныхъ и искусственно получаемыхъ веществъ въ химіи нашли прежде всего обособленное положеніе „опредѣленныя“ химическія соединенія. Подъ такимъ наименованіемъ разумѣются сложныя вещества, составъ которыхъ остается одинаковымъ при различныхъ способахъ ихъ полученія. Исходнымъ матеріаломъ для образованія этихъ веществъ служатъ простыя тѣла, которыя уже при первоначальномъ ознакомленіи съ ними распадаются на двѣ большія группы: металловъ и металлоидовъ. Кислородныя соединенія металловъ представляютъ окиси или основанія, кислородныя же соединенія металлоидовъ суть ангидриды. Окиси и ангидриды являются образованіями, построенными изъ двухъ простыхъ тѣлъ; взаимодѣйствіе окисей съ ангидридами даетъ начало къ образованію солей—веществъ, построенныхъ изъ трехъ компонентовъ. Точно такъ же изъ трехъ компонентовъ будутъ состоять соединенія съ водою окисей (щелочи и гидраты окисей) и соединенія съ водою ангидридовъ (кислоты). Взаимодѣйствіе кислотъ и гидратовъ окисей имѣетъ своимъ результатомъ образованіе солей.

Подобное представленіе первоначальнаго химическаго матеріала изъ области опредѣленныхъ химическихъ соединеній иллюстрируется слѣдующей схемой ⁴⁷⁾:



⁴⁶⁾ Майертъ, 1906. A. Mayer. C. R. d. C. Soc. de Biologie 60, 542; 61, 353, 397, 437, 534; 62, 46, 521, 317, 398, 7770.

⁴⁷⁾ В. Куриловъ. Общій курсъ химіи на современныхъ основахъ. 1910 г., стр. 55 и 75.

Непосредственное взаимодействіе металловъ и металлоидовъ даетъ также начало къ образованію солей, и, такимъ образомъ, при помощи солеобразныхъ образованій, устанавливается связь между металлами и металлоидами, окисями и ангидридами, между щелочами и кислотами.

Болѣе детальное изученіе физическихъ и химическихъ свойствъ металловъ и металлоидовъ приводитъ къ заключенію, что между этими представителями вещества не можетъ быть проведено рѣзкой границы. Кислородныя соединенія металловъ въ весьма большомъ числѣ случаевъ способны образовывать соли не только съ ангидридами, но и съ окисями другихъ металловъ. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ окиси металловъ играютъ роль ангидридныхъ окисловъ. Если въ сѣрноалюминіевой соли окись алюминія играетъ роль основанія, то въ алюминатѣ калия тотъ же самый окисель играетъ роль ангидрида. На ряду съ солями кислотъ, происходящими отъ свинца, олова, хрома, марганца и д. т., въ которыхъ эти простыя тѣла играютъ роль металловъ, мы имѣемъ плюмбиты и плюмбаты, станниты и станнаты, хромиты и хроматы, манганиты и манганаты и т. д., въ которыхъ тѣ же самыя простыя тѣла играютъ роль металлоидовъ.

Сравненіе фактическаго матеріала, базируясь на указанной точкѣ зрѣнія, приводитъ прежде всего къ тому выводу, что свойства простыхъ тѣлъ подвергаются непрерывному измѣненію при переходѣ отъ одного представителя къ другому; точно такъ же непрерывному измѣненію подлежатъ основныя и ангидридные свойства окисловъ; въ равной мѣрѣ соли показываютъ разнообразныя свойства по отношенію къ ихъ растворимости въ водѣ, разлагаемости подъ влияніемъ воды, наконецъ, по отношенію къ образованію новыхъ классовъ веществъ въ комбинаціи солей съ окислами или въ комбинаціи съ другими солями.

Интенсивности окисловъ. Еще болѣе близкое изученіе свойствъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній приводитъ къ выводу, что въ каждомъ данномъ веществѣ можно найти проявленіе всей совокупности признаковъ, но интенсивность проявленія ихъ будетъ различна. Съ такой точки зрѣнія окись цинка одновременно является основаніемъ и ангидридомъ; степень проявленія или интенсивность ангидридныхъ и основныхъ свойствъ окисла цинка является, примѣрно, одинаковой; въ

окиси кальція или извести интенсивность основныхъ свойствъ выражена значительно въ большей степени, чѣмъ свойствъ ангидридныхъ; въ окиси калия интенсивность ангидридныхъ свойствъ почти достигла затуханія. Съ другой стороны, ангидридность свойствъ окисла бора точно такъ же является вполне опредѣленной; на ряду съ этимъ имѣются для бора образованія типа солей, которыя показываютъ, что окисель бора носить основной характеръ,—интенсивность основныхъ свойствъ здѣсь также выражена, хотя и въ малой степени; высшіе окислы хлора образуютъ соли исключительно съ окисями, и, такимъ образомъ, интенсивность ангидридныхъ свойствъ достигла здѣсь полнаго затуханія. Разсматривая съ такой точки зрѣнія совокупность фактическаго матеріала, мы все болѣе и болѣе приближаемся къ заключенію о непрерывномъ измѣненіи свойствъ вещества, а вмѣстѣ съ тѣмъ понятіе о каждомъ отдѣльномъ индивидуумѣ сводится къ понятію объ интенсивности различныхъ признаковъ его. Между двумя крайними представителями—одного металла *A* и другого металлоида *B* распредѣляется цѣпь простыхъ тѣлъ и притомъ такъ, что интенсивность металлическихъ свойствъ каждаго представителя выражена въ меньшей степени, чѣмъ для вещества *A*, и въ большей степени, чѣмъ для вещества *B*.

Точно такъ же могутъ быть установлены ряды окисловъ, крайними членами которыхъ будутъ, съ одной стороны, основаніе, съ другой—ангидридъ. Промежуточные члены ряда обнаружатъ различныя степени интенсивности основныхъ и ангидридныхъ свойствъ.

Въ полной мѣрѣ этотъ принципъ интенсивности можетъ быть приложенъ для построенія рядовъ солей, спиртовъ, альдегидовъ, кетонвъ, производныхъ амміака и т. д. Весьма интереснымъ является для послѣдняго времени открытіе такихъ представителей вещества, какими являются нитриды. Эти соединенія, дающія съ водою пару оснований, явятся начальными членами ряда, конечнымъ членомъ котораго служатъ галондангидриды, образующіе съ водою пару кислотъ.

Подобная общія точка зрѣнія стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи съ основными идеями, служащими базой естествознанія. Самая начальная классификація предметовъ внѣшняго міра, распредѣленіе ихъ на три царства: животныхъ, растений и минераловъ, имѣетъ ту же самую основу. Между предста-

вителями царства животныхъ и представителями царства минераловъ можетъ быть установленъ цѣлый рядъ такихъ представителей, интенсивность основныхъ признаковъ которыхъ, объединяемыхъ понятіемъ жизнедѣятельности, будетъ выражена въ меньшей степени, чѣмъ для представителя животнаго царства, и въ большей степени, чѣмъ для представителя царства минераловъ.

Ученіе объ интенсивности признаковъ въ естествознаніи нашло для себя полное развитіе въ эволюціонномъ принципѣ, при чемъ это ученіе имѣетъ тѣснѣйшую связь съ исторіей генезиса, а въ частности, въ біологіи, съ ученіемъ о происхожденіи видовъ. Что касается развиваемаго мною ученія объ интенсивности свойствъ въ приложеніи къ химіи, то здѣсь совершенно исключается представленіе о генезисѣ. Вся картина химическихъ взаимоотношеній рисуется по аналогіямъ, при чемъ выводы и заключенія, основанные на этихъ аналогіяхъ, подлежатъ непрестанной опытной повѣркѣ.

Періодическая система и принципъ интенсивности. Въ предшествующемъ изложеніи было указано, что свойства обнаруживаютъ безконечное и непрерывное разнообразіе интенсивностей. Одно констатированіе факта непрерывнаго многообразія представляетъ собою лишь матеріалъ для изученія, но не самое изученіе.

Изученіе непрерывнаго многообразія начинается съ его расчлененія или, что то же, съ созданія научной классификаціи.

Современная химическая классификація нашла для себя болѣе полное выраженіе въ періодической системѣ элементовъ. Располагая элементы *Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si* и т. д. въ порядкѣ послѣдовательности ихъ соединительныхъ или атомныхъ вѣсовъ и одновременно съ тѣмъ сравнивая измѣненіе валентности въ солеобразныхъ окислахъ при переходѣ одного члена ряда къ другому, мы получаемъ опредѣленное понятіе объ этой классификаціи. Начиная отъ *Li* и кончая *F*⁴⁸⁾, валентность проходитъ всѣ значенія отъ единицы до семи; слѣдующій членъ ряда снова характеризуется единицей валентности, и въ дальнѣйшемъ—для послѣдующихъ членовъ опять происходитъ увеличеніе валентности

⁴⁸⁾ Фторъ не даетъ съ кислородомъ соединенія; о валентности его по кислороду можно судить по аналогіи его съ *Cl*.

до 7. Такимъ образомъ, въ непрерывномъ ряду элементовъ происходитъ расчлененіе „непрерывности“ по величинамъ атомныхъ или соединительныхъ вѣсовъ. Что касается такого признака, какъ валентность, то этотъ признакъ для каждого элемента можетъ проявлять различныя степени интенсивности; азотъ, на примѣръ, можетъ быть пятиявалентнымъ и трехвалентнымъ; въ періодической системѣ онъ стоитъ въ группѣ пятиявалентныхъ элементовъ, соотвѣтственно тому, что въ солеобразномъ окислѣ N_2O_5 интенсивность валентности равна 5. Въ горизонтальныхъ рядахъ періодической системы мы находимъ ряды членовъ, расположенныхъ по степени интенсивности металлическихъ и металлоидныхъ свойствъ. Въ группахъ системы или вертикальныхъ рядахъ ея, объединяющихъ представителей одинаковой валентности, мы имѣемъ ряды членовъ, расположенныхъ точно такъ же по интенсивности ихъ свойствъ. Комментаріи періодической системы, введенные Менделѣевымъ: принципъ атоманалоговъ, принципъ четныхъ и нечетныхъ рядовъ и принципъ вліянія высокаго атомнаго вѣса въ полной мѣрѣ отгѣняютъ то положеніе, что эта наиболѣе совершенная классификація есть не что иное, какъ расчлененіе „непрерывности“ измѣненія интенсивности свойствъ вещества.

Періодическая система элементовъ обнимаетъ собою исторію превращеній тѣхъ представителей вещества, составъ которыхъ не зависитъ отъ способа полученія; иными словами—тѣхъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, которыя обладаютъ общими признаками, нашедшими себѣ выраженіе подъ формой закона постоянства состава. Расчлененіе „непрерывности“—распредѣленіе представителей вещества по группамъ или семействамъ родственныхъ элементовъ происходитъ по совокупности признаковъ, объединенныхъ подъ фирмою правила валентности. Такимъ образомъ, базую систематики опредѣленныхъ химическихъ соединеній служить совокупность свойствъ, выраженныхъ подъ формою двухъ положеній: закона постоянства состава и правила валентности ⁴⁹⁾.

Продукты присоединенія. На ряду съ опредѣленными химическими соединеніями, типическимъ примѣромъ которыхъ слу-

⁴⁹⁾ В. Куриловъ. Эволюціонный принципъ въ химіи, Ж. Р. Ф. Х. О., т. 4, 1908 г., стр. 471.

жить въ области минеральной химіи кислоты, щелочи, соли, а въ области химіи органической спирты, алдегиды, кетоны и т. д., имѣются обширные классы представителей болѣе сложнаго состава, свойства которыхъ мало отличаются отъ свойствъ компонентовъ. Уже въ ряду гидратовъ минеральныхъ веществъ мы находимъ образованія, въ которыхъ вода сохранила свои свойства, какъ таковая. Эта такъ называемая „гидратная вода“ присоединяется къ данному веществу въ опредѣленномъ количествѣ цѣлыхъ частицъ; при нагрѣваніи эта гидратная вода можетъ быть удаляема, при чемъ свойства остающагося безводнаго вещества вполне отвѣчаютъ тѣмъ свойствамъ, которыя имѣло вещество до присоединенія къ нему гидратной воды. Въ водныхъ растворахъ гидратная вода не обнаруживается какими-либо спеціальными химическими реакціями, и что касается физическихъ ея свойствъ, то до настоящаго времени является вопросомъ спорнымъ, представляются ли въ растворѣ упомянутые гидраты обладающими какой-либо опредѣленной химической формулой. Отъ гидратной воды отличаютъ конституціонную воду. Вещество, содержащее „конституціонную“ воду, подобно, напр., ортофосфорной кислотѣ, показываетъ въ растворѣ особыя свойства, сводящіяся къ тому, что конституціонная вода способна къ реакціямъ водорода и кислорода. Замѣна водорода на металлы даетъ начало образованію нѣсколькихъ рядовъ солей.

Подобно гидратной водѣ, амміакъ, вступая въ соединеніе со многими веществами, образуетъ вещества, носяція названіе амміакатовъ. Въ наибольшемъ числѣ случаевъ амміакъ содержится подобно водѣ гидратной. Однако, этимъ не исключается возможность и такихъ случаевъ, когда амміакатъ будетъ обнаруживать реакціи компонентовъ амміачнаго газа, и тогда амміакъ по своимъ свойствамъ будетъ отвѣчать водѣ конституціонной.

Въ органической химіи также многочисленны примѣры, когда два или болѣе вещества даютъ новое образованіе, при чемъ реакціи этихъ веществъ мало отличаются отъ реакціи полученнаго сложнаго тѣла. Въ органической химіи такимъ сложнымъ образованіямъ придано названіе „продуктовъ присоединенія“ (Additionsprodukte). Типическимъ примѣромъ ⁵⁰⁾

⁵⁰⁾ В. Курдюковъ. Записки Императорской Академіи Наукъ, VIII серія,

можетъ служить здѣсь β -нафтоликратъ, происходящій при непосредственномъ присоединеніи молекулярныхъ количествъ β -нафтола и пикриновой кислоты. На этомъ частномъ примѣрѣ мы видимъ, какъ измѣняются свойства компонентовъ по сравненію со свойствами продукта присоединенія. Мы прежде всего наблюдаемъ измѣненіе въ окраскѣ: β -нафтоль—безцвѣтенъ, пикриновая кислота—желтаго цвѣта, продуктъ присоединенія получаетъ красный цвѣтъ. Мы видимъ далѣе измѣненіе такихъ физическихъ постоянныхъ, какъ температура плавленія продукта присоединенія: въ данномъ частномъ случаѣ она лежитъ выше температуры плавленія компонентовъ. Что касается химическихъ отношеній, то продуктъ присоединенія сохранилъ въ полной мѣрѣ реакціи своихъ компонентовъ. Даже такой признакъ, какъ степень электролитической диссоціаціи въ водныхъ растворахъ, сохраняется для продукта присоединенія въ полной мѣрѣ: β -нафтоль неэлектролитъ, пикриновая кислота — электролитъ, β -нафтолпикратъ—электролитъ, подобный пикриновой кислотѣ, и притомъ измѣненіе электропроводности нафтолпикрата съ разведеніемъ таково, какъ если бы въ растворѣ присутствовала только одна пикриновая кислота.

Оставаясь на почвѣ подобныхъ разсужденій и проводя аналогію между органическими продуктами присоединенія, съ одной стороны, и минеральными гидратами, амміакатами и веществами имъ аналогичными—съ другой, весьма цѣлесообразно, принять терминъ „продуктовъ присоединенія“ для всѣхъ веществъ подобнаго рода, независимо отъ формальной принадлежности ихъ къ области образованій минеральныхъ или органическихъ.

Кромѣ гидратовъ и амміакатовъ, къ продуктамъ присоединенія относятся многіе природные силикаты, съ одной стороны, и, съ другой стороны, абсорпціонныя соединенія. Подъ абсорпціонными соединеніями разумѣются, какъ мы видѣли выше, прежде всего системы, образованныя изъ гидратовъ окисей и переменныхъ количествъ поглощенной ими воды. Что силикаты обладаютъ часто очень сложнымъ составомъ изъ цѣлыхъ частицъ менѣе сложныхъ компонентовъ — это фактъ,

вполнѣ установленный и не требующій особыхъ доказательствъ. Подобно тому, какъ среди гидратовъ и амміакатовъ имѣются представители сложнаго состава, необъяснимаго, исходя изъ понятія о валентности атомовъ, такъ здѣсь весьма часты случаи отступленія состава силикатовъ отъ этого правила. Что касается абсорпціонныхъ соединений, то составъ ихъ, представляя комбинацію цѣлыхъ частицъ, также не соответствуетъ правилу валентности. Кромѣ того, эти образования показываютъ особую структуру—ячеистую или сотовую, напоминающую о структурѣ нативныхъ бѣлковъ,—такую структуру, которая сближаетъ эти образования съ веществами, относимыми къ классу коллоидовъ.

Подобно тому, какъ для опредѣленныхъ химическихъ соединений задача классификаціи сводилась къ расчлененію непрерывнаго многообразія, базируясь на правилѣ валентности и законѣ постоянства состава, естественно было прибѣгнуть къ той же базѣ и при расчлененіи многообразія въ области продуктовъ присоединенія. Первая попытка классификаціи сводилась къ установленію той же послѣдовательной цѣпи веществъ, какая была дана для опредѣленныхъ химическихъ соединений сопоставленіемъ металловъ и металлоидовъ съ окислами ихъ и ихъ солями.

Подобное сопоставленіе получило названіе „гипотезы непрерывной цѣпи“⁵¹⁾.

• **Эволюціонная химическая цѣпь.** Непрерывная химическая цѣпь представляетъ рядъ представителей вещества по степени усложненія состава образования. Такимъ образомъ, начальнымъ звеномъ такой цѣпи являются простыя тѣла, при чемъ не исключено то положеніе, что нынѣшнія простыя тѣла могли имѣть своимъ исходнымъ матеріаломъ нѣкоторое простѣйшее вещество, „*prima materia*“ алхимиковъ. Отдѣльнымъ звеномъ химической цѣпи служатъ, далѣе, вещества, образованныя за счетъ реакціи присоединенія между двумя простыми тѣлами; сюда принадлежатъ: окиси металловъ, ангидриды, галогидангидриды, нитриды, карбиды и т. п. Третьимъ звеномъ химической цѣпи являются образования, происходящія изъ трехъ

⁵¹⁾ В. Куриловъ. Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой къ химіи. Изданіе Екатеринбургскаго Высшаго Горнаго училища, 1905 г., стр. 103.

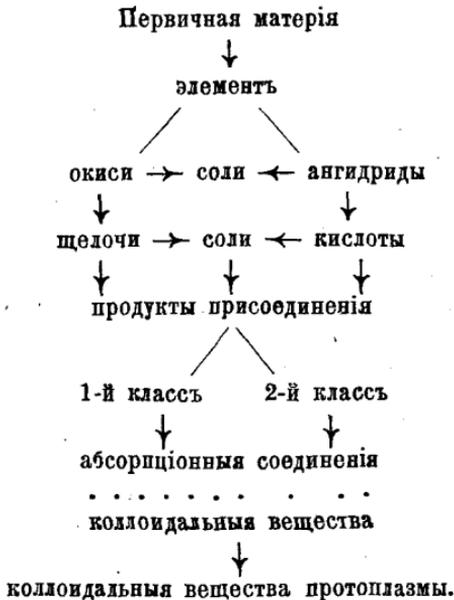
элементовъ; сюда относятся гидраты окисей, кислоты, соли кислородныхъ кислотъ и т. п. Далѣе, четвертымъ звеномъ цѣпи служатъ образованія болѣе сложныя по составу. Подобно тому, какъ для образованія второго и третьяго звена имѣеть мѣсто сумма признаковъ, объединяемая закономъ простыхъ стехіометрическихъ отношеній, закономъ постоянства состава и правиломъ валентности, такъ и для четвертаго звена химической цѣпи эта совокупность свойствъ находить для себя полное приложеніе.

Всѣмъ первымъ четыремъ звеньямъ цѣпи присуща совокупность химическихъ реакцій: не только могутъ происходить превращенія соединенія и разложенія, но возможны также реакціи простого и двойного обмѣна, — иными словами, молекула сложнаго образованія можетъ реагировать своими частями. Напримѣръ, къ этимъ образованіямъ четвертаго звена цѣпи будутъ принадлежать тѣ гидраты кислотъ, въ которыхъ вода носить конституціонный характеръ.

Пятое звено химической цѣпи образовано веществами, которымъ придано было названіе продуктовъ присоединенія перваго класса. Въ отличіе отъ четвертаго звена здѣсь не имѣеть мѣста развитіе реакцій двойного обмѣна; въ системѣ, образованной по крайней мѣрѣ тремя родами атомовъ, выдѣляются атомныя группы или молекулы, которыя цѣликомъ отпадаютъ или цѣликомъ присоединяются. Сюда принадлежать многочисленные представители гидратовъ, амміакатовъ — однимъ словомъ, образованій, полученныхъ за счетъ комбинаціи цѣлыхъ частицъ. Несмотря на большую сложность состава, эти образованія тѣмъ не менѣе сохранили всю сумму признаковъ, объединяемыхъ закономъ постоянства состава и правиломъ валентности.

Въ непрерывной химической цѣпи намѣчена была дальнѣйшая возможность перехода отъ продуктовъ присоединенія перваго класса къ такимъ сложнымъ системамъ, представителямъ которыхъ служатъ образованія съ рѣзко выраженными признаками коллоидальныхъ веществъ. Этому промежуточному звену цѣпи перехода отъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній къ коллоидамъ придано было названіе продуктовъ присоединенія 2-го класса.

Такимъ образомъ, непрерывная химическая цѣль представлена была нижеслѣдующей диаграммой⁵³⁾.



Иллюстрація химической цѣпи. Всякое теоретическое представленіе можетъ получить дальнѣйшее развитіе лишь при томъ условіи, если оно находитъ для себя опытное оправданіе. Въ выше изложенной теоріи наиболѣе существеннымъ являлось осуществленіе перехода отъ продуктовъ присоединенія перваго класса къ области такихъ веществъ, которыя приближаются къ свойствамъ коллоидовъ, т.-е. къ продуктамъ присоединенія втораго класса. Эти послѣднія вещества должны, согласно теоріи, обладать нѣкоторыми свойствами своихъ со-сѣдей, а слѣдовательно, и веществъ коллоидальныхъ. Подобнаго рода переходъ былъ реализованъ на примѣрѣ тѣхъ системъ⁵³⁾, которыя получались при взаимодействіи воднаго раствора амміака на растворъ хлористаго цинка. При этихъ опытахъ на одно и то же количество цинка въ растворѣ вво-

⁵²⁾ В. Kuriloff. Ann. Chim. Phys. (8), 8, 518, Bulletino quotidiano del VI Congresso Internazionale (Roma 1906) S. 25 (сравни: R. Nasini. La chimica physica. Padova 1907, pp. 46 и 90.

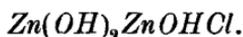
⁵³⁾ В. Куряловъ. Zeitschrift f. Elektrochemie 12, 209. О переходѣ отъ кристаллическихъ тѣлъ къ коллоидальнымъ. Ж. Р. Ф.-Х.-О. 1906, т. 38, стр. 820.

дилось переменное количество нашатырнаго спирта, при томъ условіи, что объемъ, при которомъ происходила реакція, все время оставался постояннымъ. При такой постановкѣ опыта прежде всего выдѣлились области возрастающихъ и убывающихъ осадковъ, происходящихъ за счетъ постепенно возрастающихъ количествъ амміака.

Въ области возрастающаго осадка можно было непосредственно наблюдать, что количество хлора въ осадкѣ и количество въ осадкѣ цинка находится въ постоянномъ отношеніи

$$\frac{Zn}{2} : Cl = 4,$$

соотвѣтствующемъ тому предположенію, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, имѣется основная соль состава



Составъ основной соли таковъ, что отвѣчаетъ правилу валентности и опредѣляетъ положеніе этого вещества въ области продуктовъ присоединенія перваго класса.

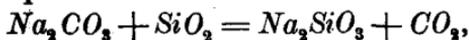
Иную картину представляетъ тѣло, лежащее на днѣ въ области убывающаго осадка. Непосредственныя аналитическія данныя показываютъ здѣсь, что въ то время, какъ количество $\frac{Zn}{2}$ измѣняется почти въ четыре раза при различныхъ опы-

тахъ, количество хлора въ осадкѣ претерпѣваетъ измѣненіе лишь до 40%; отсюда уже слѣдуетъ, что различныя системы, образующіяся при измѣненіи концентрацій, обладаютъ составомъ продуктовъ присоединенія 2-го класса, не подчиняющимся правилу валентности.

Оставалось выяснить, что жидкая фаза въ области убывающихъ осадковъ сближалась по свойствамъ съ коллоидально-растворенными веществами. Для рѣшенія этой задачи приходится обратиться къ разсмотрѣнію тѣхъ основныхъ положеній современной химіи, которыя имѣютъ для классификаціоннаго вопроса не меньшее значеніе, чѣмъ правило валентности и законъ постоянства состава.

Законъ дѣйствія массъ. Современная химія въ области изученія опредѣленныхъ химическихъ соединеній дала не только возможныя формы превращеній, но указала также и тотъ путь или то направленіе, по которому должны протекать формально возможныя химическія реакціи. Создалось ученіе о химическомъ сродствѣ, которое въ своихъ приложеніяхъ дѣлало воз-

можнымъ предсказаніе направленія химическаго превращенія. Напримѣръ, формально возможная химическая реакція между карбонатомъ и кремнеземомъ



реакція, представленная въ своихъ коэффициентахъ соответственно правилу валентности, могла протекать въ направленіи слѣва направо, то-есть въ сторону образованія силиката или въ прямо противоположномъ направленіи, то-есть въ сторону образованія карбоната. Ученіе о химическомъ средствѣ опредѣлило тѣ признаки, которые служили рѣшающимъ моментомъ при сужденіи о направленіи химическихъ реакцій.

Ученіе о химическомъ средствѣ развилось на почвѣ предложенія индуктивнаго метода мышленія. Отправными пунктами для этого ученія послужили тѣ выводы, которые даны были физикой главнымъ образомъ въ ея двухъ отдѣлахъ: кинетическая теорія газовъ и механическая теорія тепла. Принимая выводы и формулы, полученные какъ сокращенное и обобщающее выраженіе простѣйшихъ физико-химическихъ соотношеній вещества, естественно было требовать, чтобы получаемые теоретическіе выводы провѣрялись опытнымъ результатами. Современная физическая химія и представляетъ собою не что иное, какъ совокупность физико-механическихъ умозаключеній и опытную ихъ повѣрку на примѣрахъ химическихъ реакцій.

Правило фазъ. Ученіе о химическомъ средствѣ, или химическая механика, прибавило далѣе новые признаки для характеристики химическихъ соединеній. Таковыя признаки относятся въ характеристикѣ условій химическаго равновѣсія, и именно въ случаѣ такъ называемой неоднородной среды.

Дѣло сводится къ учету числа фазъ неоднородной системы въ связи съ числомъ реагирующихъ родовъ молекулъ и числомъ степеней свободы согласно уравненію, извѣстному подъ названіемъ правила фазъ, $\Phi + C = M + 2$, гдѣ Φ и M суть число фазъ и родовъ молекулъ, а C —число степеней свободы или, точнѣе, степеней измѣняемости системы. Во всѣхъ случаяхъ системъ, построенныхъ изъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, правило фазъ является приложимымъ, и таковая приложимость, такимъ образомъ, служитъ характернымъ признакомъ вещества.

Правило фазъ опредѣляетъ равновѣсіе между отдѣльны-

ми фазами, полагая центромъ тяжести вопроса изученіе условий измѣненія числа фазъ, ихъ взаимныхъ комбинацій и взаимныхъ соотношеній. Тѣ соотношенія родовъ молекулъ, которыя имѣютъ мѣсто въ каждой отдѣльной фазѣ, могутъ быть опредѣлены, исходя изъ другой правильности, которая основана не только термодинамически, но и кинетически. Равновѣсіе между различными регулируемыми родами молекулъ опредѣляется числовыми отношеніями между ихъ концентраціями. Эти числовые отношенія нашли себѣ выраженіе въ законѣ дѣйствія массъ подѣ формой:

$$K = \frac{[A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} [A_3]^{m_3} \dots}{[A'_1]^{m'_1} [A'_2]^{m'_2} [A'_3]^{m'_3} \dots},$$

гдѣ $[A]$ съ соотвѣтствующими значками даетъ концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ, K есть постоянная величина для данной температуры реакціи.

Интенсивности свободной энергіи. Законъ дѣйствія массъ и правило фазъ могутъ быть рассматриваемы какъ обобщенное выраженіе признаковъ химическихъ образованій. Легко доказать, что и въ этихъ признакахъ можетъ быть проявлена различная степень интенсивности. Для доказательства этого положенія имѣется опытный матеріалъ, добытый на приложенияхъ къ химіи такъ называемаго „уравненія свободной энергіи“, уравненія, которое, подобно указаннымъ двумъ принципамъ, представляетъ непосредственный выводъ изъ теоріи термодинамическаго потенциала.

Согласно этому уравненію, направленіе само собой протекающей химической реакціи опредѣляется убылью свободной энергіи, т. е. той части энергіи системы, которая можетъ непосредственно превращаться въ работу. Въ тѣхъ случаяхъ, когда измѣненіе температурнаго коэффиціента свободной энергіи незначительно, ходъ измѣненія свободной энергіи соотвѣтствуетъ ходу измѣненія общей энергіи системы, каковая дается тепловымъ эффектомъ химической реакціи. Этотъ выводъ непосредственно вытекаетъ изъ уравненія свободной энергіи, выраженнаго въ формѣ: $A - U = T \frac{dA}{dT}$, гдѣ A — измѣненіе свободной, U — измѣненіе всей энергіи системы, T — абсолютная температура и $\frac{dA}{dT}$ — температурный коэффиціентъ.

Для приведеннаго случая химическихъ реакцій онѣ будутъ протекать въ томъ направленіи, въ которомъ будетъ происходить наибольшее измѣненіе всей энергіи системы, иными словами, въ сторону выдѣленія наибольшаго количества тепла. Многія реакціи, происходящія сухимъ путемъ, именно характеризуются тѣмъ признакомъ, что измѣненіе какъ общей энергіи системы, такъ и свободной энергіи протекаетъ въ одномъ направленіи, и мы въ состояніи для этихъ случаевъ установить ряды вытѣсняемости даннымъ элементомъ другихъ элементовъ изъ ихъ соединений.

Если намъ извѣстно, что тепловой эффектъ образованія окиси алюминія изъ алюминія и кислорода выше, чѣмъ тепловой эффектъ образованія окиси желѣза изъ элементовъ, то мы можемъ сдѣлать заключеніе о томъ, что при помощи алюминія можно вытѣснить желѣзо изъ его кислородныхъ соединений. Эти заключенія о различной степени интенсивности въ реакціяхъ вытѣсненія нашли блестящія оправданія въ опытахъ Н. Н. Бекетова по вытѣсненію при помощи магнія, въ опытахъ Гольдшмидта по вытѣсненію желѣза алюминіемъ.

Подобнымъ образомъ возможно бы было для реакціи сухимъ путемъ установить ряды металловъ, располагая ихъ по степени вытѣсняемости одного металла другимъ изъ кислородныхъ соединений.

Аналогичные ряды интенсивностей нашли для себя еще болѣе совершенное выраженіе въ области реакцій, протекающихъ въ водныхъ растворахъ. Приложеніе законовъ газоваго состоянія къ состоянію раствореннаго вещества создало теорію растворовъ. Допущеніе возможности распада молекулъ сложнаго вещества на реагирующія части или іоны—носители электрическихъ зарядовъ—легло въ основу гипотезы электролитической диссоціаціи. Развитіе послѣдней позволило установить понятіе о сродствѣ іоновъ къ электрическому заряду или объ электросродствѣ.

Приложеніе ученія о свободной теоріи къ реакціямъ вытѣсненія въ водныхъ растворахъ интерпретируется слѣдующимъ образомъ. Металлическій цинкъ, напримѣръ, растворяется въ кислотѣ, въ силу того обстоятельства, что электросродство цинка къ электрическому заряду больше, чѣмъ электросродство водорода: цинкъ отнимаетъ зарядъ отъ водорода,

который, потерявши свой зарядъ, становится атомомъ и выдѣляется въ свободномъ состояніи. Согласно законамъ Фарадея, на каждый эквивалентъ цинка, перешедшій въ растворъ, перемѣщается то же количество электричества, какъ на каждый эквивалентъ водорода или какого-нибудь иного элемента.

Реакція вытѣсненія соединена съ различнымъ количествомъ свободной энергіи, въ зависимости отъ реагирующей пары элементовъ. Но свободная энергія, какъ работа, пропорциональна произведенію двухъ факторовъ,—въ данномъ случаѣ произведенію электровозбудительной силы на количество электричества. Такъ какъ въ количествѣ электричества, переносимаго вмѣстѣ съ эквивалентными количествами іоновъ, согласно законамъ Фарадея, разницы не будетъ, то все отличие въ величинахъ свободной энергіи реакціи скажется въ измѣненіи электровозбудительной силы, связанной съ переходомъ атомовъ въ іоны. Такимъ образомъ устанавливаются ряды интенсивности по величинамъ электровозбудительныхъ силъ металлическихъ электродовъ въ соприкосновеніи ихъ съ растворами ихъ солей „нормальной“ (граммоэквивалентъ въ литрѣ) концентраціи, принимая за нуль шкалы электровозбудительную силу водороднаго электрода (платина, насыщенная водородомъ)

Mg(+1,482), Al(+1,276), Mn(+1,075), Zn(+0,770),
Cd(+0,420), Fe(+0,344), Co(+0,232), Ni(+0,228),
Pb(+0,151), Cu(−0,329), Hg(−0,753), Ag(−0,771).

Такъ какъ реакція идетъ въ сторону убыли свободной энергіи, то всякій послѣдующій элементъ ряда будетъ вытѣсняться изъ раствора предшествующимъ,—мы имѣемъ здѣсь расположеніе металловъ по степени взаимной вытѣсняемости изъ водныхъ растворовъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ и по степени ихъ электросродства; такимъ образомъ, мѣдь вытѣсняется, на примѣръ, цинкомъ, въ виду того, что переходомъ цинка въ растворъ съ вытѣсненіемъ изъ раствора мѣди создается система съ меньшей величиной свободной энергіи.

Теорема объ интенсивностяхъ. Изъ вышеизложеннаго слѣдуетъ, что термодинамическій потенциалъ вообще и, слѣдовательно, въ частности законъ дѣйствія массъ и правило фазъ позволяютъ устанавливать ряды интенсивностей, подобно тому, какъ приложеніе правила валентности давало возможность

устанавливать соответствующие ряды периодической системы элементов. Какова связь между этими отдельными принципами, и может ли быть установлена между ними определенная функциональная зависимость, мы сказать теперь не можем; несомненно одно, что если правило валентности могло служить базой классификации, то не меньшее значение должна получить в этом отношении совокупность признаков, объединяемая законом действия масс и правилом фаз.

Дисперсоиды в области продуктов присоединения. Основываясь на последнем выводе, возможно было интерпретировать те факты, которые были установлены при изучении равновесия между хлористой солью цинка, аммиаком и водой. Мы наблюдали здесь постепенное изменение свойств твердой и жидкой фазы, в зависимости от постепенно возрастающих количеств аммиака. Это изменение носило непрерывный характер; расчленение непрерывностей достигалось искусственно путем введения возрастающих количеств аммиака. Вместе с этим обнаружилось, что свойства жидкой фазы в области убывающего осадка резко отличались от свойств жидкой фазы в области возрастающего осадка. В первой области закон действия масс находил для себя полное оправдание⁵⁴), во втором случае не могло быть и речи об определенном соотношении реагирующих родов молекул. И если в первой области жидкая фаза носила характер обыкновенных или истинных растворов, то жидкая фаза второй области должна была быть признана за псевдораствор. В этом факте было полное основание усмотреть близость жидкой фазы в области убывающего осадка с жидкими фазами коллоидально растворенных веществ; как там, так и здесь не имеет места неизменное соотношение между веществом в растворе и веществом в осадке, теряется понятие о насыщенном растворе, определяемое на основании закона действия масс.

Таким образом, изучение равновесия между хлористой солью цинка, аммиаком и водой дало материал для иллюстрации гипотезы непрерывной химической цепи, устанавливающей переход от продуктов присоединения, свойства которых

⁵⁴) В. Курилевъ Ж. Р. Ф.—Х. О., т. 38, стр. 820 (1906 г.), сравни: В. Зубковская. Ibid., т. 39, стр. 989 (1907 г.), Н. Н. Стасевичъ, Ibid., т. 43, стр. 354 (1911 г.).

объединяются приложеніемъ закона дѣйствія массъ, къ веществамъ коллоидальнымъ, для которыхъ законъ дѣйствія массъ свою примѣнимость теряеть.

Явленіе желатинированія. Переходъ къ коллоидальному состоянію жидкой фазы сопровождался при указанныхъ опытахъ еще однимъ фактомъ, именно—явленіемъ желатинированія. Въ небольшой вариации концентрацій можно было наблюдать, что при взбалтываніи смѣси реагирующихъ веществъ наступало столь значительное измѣненіе въ вязкости, что вся жидкость переходила въ желатинозную массу, не выливавшуюся болѣе изъ сосуда при его опрокидываніи. Это явленіе носило временный характеръ: по прошествіи 2—3 минутъ осадокъ седиментрировался, и наступало отдѣленіе жидкости отъ тѣла, лежащаго на днѣ.

Явленіе временнаго желатинированія представляло такой фактъ, который до того времени вовсе не былъ извѣстенъ. Этому факту дается слѣдующее объясненіе. Переходъ отъ области возрастающихъ къ области убывающихъ осадковъ сопровождается измѣненіемъ состава фазъ: въ области возрастающихъ осадковъ твердой фазой служить продуктъ присоединенія, въ области же убывающихъ осадковъ — коллоидальный гидратъ окиси цинка. Въ моментъ перехода, наступающій вблизи максимума осадка, на днѣ одновременно присутствуютъ твердыя фазы обѣихъ областей, и этотъ переходъ сопровождается явленіемъ желатинированія, подобно тому, какъ въ случаѣ зелей металловъ таковыя свертываются подъ вліяніемъ прибавки электролита. Что это явленіе имѣло мѣсто въ узкихъ предѣлахъ концентраціи, можно было объяснить, приложивши къ данной системѣ правило фазъ. Здѣсь число фазъ равнялось 4: двѣ твердыхъ (основная соль и гель), одна жидкая фаза и одна газообразная; число родовъ молекулъ, изъ которыхъ система построена, равняется 3, и, слѣдовательно, по уравненію

$$\Phi + C = M + 2,$$

число свободъ равняется 1. Система моновариантна, и потому, задавши опредѣленную температуру, мы могли получить состояніе равновѣсія лишь для опредѣленной концентраціи. Въ области возрастающихъ осадковъ съ такой точки зрѣнія мы имѣли дивариантныя системы, т. е. число степеней свободы равно двумъ: равновѣсіе будетъ опредѣлено, если, кромѣ температуры, задать концентрацію одной изъ реагирующихъ ро-

довъ молекулъ; иными словами, равновѣсіе опредѣляется различными величинами концентрацій, связанныхъ между собой опредѣленнымъ соотношеніемъ. Последнее соотношение дается не чѣмъ инымъ, какъ закономъ дѣйствія массъ. Въ области убывающихъ осадковъ—тамъ, гдѣ исчезаетъ постоянство отношеній между концентраціями, жидкая фаза не представляетъ въ точномъ смыслѣ „насыщеннаго раствора по отношенію къ тѣлу, лежащему на днѣ“: мы имѣемъ здѣсь область псевдо-раствора, т.-е. такой жидкой системы, которая стоитъ въ непосредственной близости къ золямъ коллоидовъ.

Развитіе фактического матеріала. Слѣдующія по времени работы В. И. Зубковской и С. М. Чумакова, произведенныя въ моей лабораторіи и подтвердившія въ общемъ полученные предыдущимъ изслѣдованіемъ результаты, дали возможность углубить теоретическія соображенія и представить болѣе цѣльную картину общихъ положеній.

Объектомъ изслѣдованія Зубковской⁵⁵⁾ послужило равновѣсіе въ системахъ, образующихся также отъ дѣйствія амміака на цинковыя соли, но вмѣсто хлористаго цинка ею взята была для опытовъ сѣрноцинковая соль. Уже въ области возрастающихъ осадковъ не наблюдалось строго постояннаго отношенія между количествомъ Zn и So_4 въ составѣ твердыхъ фазъ; вмѣстѣ съ тѣмъ по величинѣ постоянной равновѣсія можно было сдѣлать заключеніе, что твердой фазой можно принять безразлично какъ сѣрноцинковую соль, такъ и гидратъ окиси цинка.

Хотя на область убывающихъ осадковъ обращено было въ этой работѣ большее вниманіе, но тѣмъ не менѣе здѣсь не обнаружено было иныхъ выводовъ, кромѣ тѣхъ, которые были сдѣланы въ предыдущей работѣ. Несомнѣнно, что здѣсь обычные законы растворимости не имѣли мѣста. Точно такъ же жидкая фаза приближалась по свойствамъ своимъ къ коллоидальнымъ образованіямъ. Явленіе желатинированія въ области максимума осадка здѣсь было выражено нѣсколько рѣзче, чѣмъ въ случаѣ хлористаго цинка.

Изслѣдованіе Чумакова охарактеризовало электропроводность жидкихъ фазъ, изученныхъ Зубковской. Здѣсь съ полной наглядностью сказалось отличіе областей возрастающихъ и

⁵⁵⁾ В. Зубковская, Р. Ф. Х. О. 39 (1907 г.), стр. 989, С. Чумаковъ. Труды Менделѣевского съѣзда 1909 г., стр. 217.

убывающихъ осадковъ; величина удѣльной электропроводности въ области возрастающихъ осадковъ непрерывно увеличивается въ то время, какъ въ области осадковъ убывающихъ кривая электропроводности представляетъ прямую линію, почти параллельную оси концентрацій. Если принять во вниманіе, что въ области убывающихъ осадковъ имѣется увеличеніе концентрации амміака, хлора и цинка, то слѣдовало бы ожидать здѣсь значительнаго увеличенія удѣльной электропроводности; объяснить малыя измѣненія ея можно было, допустивши, что въ растворѣ гидратъ окиси цинка находится въ состояніи золя.

Сравненіе данныхъ изслѣдованія какъ работъ моихъ 1905 г., такъ равно работъ Зубковской и Чумакова приводило къ заключенію, что, независимо отъ природы аніона цинковыхъ солей, въ той области, гдѣ имѣется раствореніе осадка въ зависимости отъ избытка реактива, жидкая фаза представляетъ характеръ зольей. Вмѣстѣ съ этимъ отпадала необходимость объяснить фактъ растворенія образованіемъ въ растворѣ комплексныхъ амміакатовъ. Можно было допустить, что раствореніе представляетъ не что иное, какъ измѣненіе степени дисперсности системы. Это допущеніе находитъ себѣ полное оправданіе въ тѣхъ результатахъ, которые добыты были химіей веществъ коллоидальныхъ, — они поставили этотъ процессъ въ полной параллелизмъ съ явленіемъ пептизаціи.

Разнообразіе продуктовъ присоединенія. Разсматривая гипотезу непрерывной химической цѣпи по отдѣльнымъ ея звеньямъ, мы убѣждаемся въ томъ, что въ предѣлахъ отъ простыхъ тѣлъ до продуктовъ присоединенія перваго класса включительно мы въ значительной мѣрѣ приблизились къ изученію многообразія формъ вещества. Полагая въ основу законъ постоянства состава и правило валентности, мы расчленили непрерывность, представивши фактической матеріаль въ видѣ цѣльной картины, даваемой періодической системой. Что касается дальнѣйшихъ звеньевъ цѣпи, включающихъ въ себя продукты присоединенія, то мы здѣсь констатировали только объектъ для изслѣдованія, но ни на шагъ не подвинулись въ смыслѣ расчлененія обнаруженнаго непрерывнаго многообразія. Предстоитъ задача расчленивъ это многообразіе и притомъ такимъ образомъ, чтобы были сохранены тѣ же основанія для классификаціи, какія даетъ намъ систематика опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Принимая во вниманіе, что законъ дѣйствія массъ

и правило фазъ представляют такое же средство для установленія рядовъ интенсивностей, какое дается правиломъ валентности, естественно было использовать эти принципы для цѣлей классификаціи продуктовъ присоединенія.

Гипотеза химической цѣпи опредѣляла продукты присоединенія второго класса, въ отличіе отъ продуктовъ присоединенія перваго класса, какъ такія образованія изъ цѣлыхъ молекулъ, которыя не подчиняются закону постоянства состава. Въ этомъ смыслѣ, напр., изъ двухъ амміакатовъ хлористаго цинка $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ второй принадлежалъ къ продуктамъ присоединенія перваго класса, такъ какъ могъ быть полученъ различными способами съ сохраненіемъ его состава, въ то время, какъ первый амміакатъ $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ получался однимъ единственнымъ способомъ — непосредственнымъ дѣйствіемъ сухого амміака на сухую хлористую соль цинка. Въ этомъ смыслѣ слѣдовало отнести къ продуктамъ присоединенія второго класса почти всѣ гидраты, индивидуальность которыхъ могла быть установлена по постоянству упругости диссоціаціи, т.-е. по тому признаку, который получаетъ свое начало изъ закона дѣйствія массъ. Сюда же принадлежитъ большое число амміакатовъ, за ними слѣдуютъ безчисленные органическіе продукты присоединенія типа β -нафтолпикрата, которые обнаруживаютъ въ растворахъ такіе признаки, какъ измѣненіе концентрацій, предвычисляемое опять-таки на основаніи закона дѣйствія массъ. Между гидратами и амміакатами, съ одной стороны, веществами сравнительно малой сложности, и органическими продуктами присоединенія, съ другой стороны, какъ веществами, сложность частицы которыхъ можетъ получать высокое значеніе, можно поставить безчисленные основныя и двойныя соли, образуемыя также за счетъ цѣлыхъ частицъ минеральныхъ солей и ихъ окисей.

Вышеуказаннымъ матеріаломъ далеко не исчерпываются всѣ представители продуктовъ присоединенія. Если принять къ учету абсорціонныя соединенія фонъ-Беммелена, системы, образованныя кремневою кислотой съ различными примѣсами по Жордису, далѣе, образованія сложнаго состава, указываемыя Дюкло, и, наконецъ, комплексы, описываемыя Паули и Майеромъ, то понятно будетъ все разнообразіе продуктовъ присоединенія. Если же теперь обратить вниманіе на то, что опредѣленные химическія соединенія являются въ полномъ смыслѣ

этого слова „изысканными“ веществами, что добываются эти вещества при реакціяхъ, протекающихъ лишь въ опредѣленныхъ условіяхъ, что обычнымъ является выдѣленіе вещества не въ чистомъ видѣ, а съ различными примѣсями, наконецъ, что всѣ природныя образованія (минералы): окислы, силикаты и т. п., лишь приближаются, но никогда не отвѣчаютъ вполне составу опредѣленныхъ химическихъ соединений, формулой которыхъ они представлены, что эти природныя вещества всегда сопровождаются примѣсями, то понятно будетъ то важное значеніе, какое выпадаетъ на долю продуктовъ присоединенія. Едва ли мы ошибемся, если скажемъ, что именно продукты присоединенія являются обычной формой вещества, выдѣляемой какъ въ мастерской природы, такъ и въ химической лабораторіи.

Основа классификаціи. Первую задачу классификаціи составляетъ подраздѣленіе даннаго многообразія на отдѣлы, при чемъ таковое подраздѣленіе должно базироваться на единой основной идеѣ. Въ нашемъ случаѣ, при рѣшеніи задачи классификаціи продуктовъ присоединенія второго класса, основная база дается самой исторіей развитія нашей науки, и мы не можемъ отказаться отъ этой базы въ силу того обстоятельства, что нормальное развитіе научнаго знанія требуетъ созданія новаго на старомъ фундаментѣ, этимъ же фундаментомъ служатъ: законъ постоянства состава, правило валентности, законъ дѣйствія массъ и правило фазъ.

Классификаціонный путь, нашедши для себя опредѣленное выраженіе въ періодической системѣ элементовъ, въ существенныхъ чертахъ сводился къ слѣдующему. Элементы располагались въ порядкѣ послѣдовательности ихъ атомныхъ вѣсовъ, затѣмъ выдѣлялись группы родственныхъ элементовъ по величинѣ валентности ихъ, выводимой по составу высшихъ солеобразныхъ окисловъ. Внутри каждой такимъ образомъ обособленной группы производилась дальнѣйшая дифференцировка и характеристика по степени интенсивности основныхъ и ангидридныхъ свойствъ окисловъ. Всѣ базы созданія періодической системы: измѣненіе валентности, измѣненіе ангидридныхъ свойствъ и имъ под., могутъ быть объединены однимъ общимъ положеніемъ: періодическая система элементовъ представляетъ группировку ихъ по степени интенсивности признаковъ.

Классификація продуктів присоединенія цѣлыми частицами должна имѣть въ основѣ то же самое положеніе. Наиболѣе ярко опредѣляются четыре основные признака, и по степени интенсивности ихъ могутъ быть раздѣлены продукты присоединенія на группы. Къ первой группѣ будутъ принадлежать такіе представители, для которыхъ всѣ четыре признака получили вполне опредѣленное выраженіе. Иными словами, мы имѣемъ здѣсь такихъ представителей, которые могутъ быть получены различными способами съ сохраненіемъ ихъ состава. Далѣе, эти образованія, будучи составлены изъ цѣлыхъ частицъ компонентовъ и вступая въ реакціи также цѣлыми частицами, по составу своему подчиняются также правилу валентности. Приложимость закона дѣйствія массъ къ установленію равновѣсія въ системахъ, образованныхъ этими веществами, можетъ проявиться весьма разнообразными способами. Такъ, напр., если представители этой группы разлагаются при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ одного газообразнаго продукта, то упругость выдѣляющихся газовъ для данной температуры остается постоянной, независимо отъ количества разлагающагося вещества.

Въ случаѣ выдѣленія двухъ газообразныхъ веществъ постоянной величиной для данной температуры будетъ произведеніе парціальныхъ давленій этихъ газовъ. Точно такъ же предусматривается рядъ признаковъ такихъ представителей въ растворенномъ состояніи. Если вещество составлено изъ двухъ родовъ молекулъ A и B , и если растворителемъ будетъ служить A или B , то молекулярное состояніе вещества будетъ отвѣчать не продукту присоединенія AB , а веществу B , если растворителемъ будетъ A , и веществу A , если растворителемъ будетъ принятъ B ; въ частномъ случаѣ по пониженію температуры плавленія вещества A , въ зависимости отъ прибавленія къ нему вещества B , опредѣлится молекулярный вѣсъ послѣдняго; и, наоборотъ, по пониженію температуры плавленія вещества B , подъ влияніемъ прибавки A , опредѣлится молекулярный вѣсъ вещества A . Если продуктъ присоединенія будетъ растворенъ въ какомъ-либо иномъ растворителѣ, то молекулярное состояніе раствореннаго вещества будетъ соответствовать продукту присоединенія. Мы видимъ, что жидкія фазы принадлежатъ къ тремъ типамъ, изъ которыхъ наибольшее значеніе имѣетъ та область, въ которой растворенное вещество находится въ равновѣсіи съ продуктомъ присоеди-

ненія. Въ этой области для данной температуры могутъ быть переменныя количества компонентовъ въ растворѣ, при чемъ однако, произведеніе концентрацій ихъ сохраняетъ свою неизмѣнную величину до тѣхъ поръ, пока на днѣ лежитъ продуктъ присоединенія.

Приложеніе правила фазъ показываетъ, что въ то время, какъ для тѣлъ, лежащихъ на днѣ (компонентовъ A и B и продукта присоединенія AB), равновѣсіе съ жидкими фазами можетъ быть реализовано въ широкихъ предѣлахъ концентрацій, для того случая, когда на днѣ будутъ одновременно лежать двѣ твердыхъ фазы A вмѣстѣ съ AB или B одновременно съ AB , имѣется только одна единственная концентрація для данной температуры. Соответственно теоретическому представленію о правилѣ фазъ мы имѣемъ въ такихъ точкахъ число фазъ, равное 4 (двѣ твердыхъ, жидкость и газъ), число родовъ молекулъ, равное 3, откуда слѣдуетъ, что число степеней свободы (по уравненію $\Phi + C = M + 2$, $4 + C = 5$) равно 1, то-есть система моновариантна, и при заданіи температуры равновѣсіе опредѣляется вполнѣ. Эти особые моменты показываютъ одновременно переходъ, сопровождающійся смѣною какъ числа фазъ, такъ и ихъ качества.

Схема классификаціи продуктовъ присоединенія. На основаніи всего изложеннаго, мы приходимъ къ заключенію, что первая группа продуктовъ присоединенія вполнѣ повторяетъ тѣ признаки, которые имѣютъ полное выраженіе въ опредѣленныхъ химическихъ соединеніяхъ, нашедшихъ себѣ мѣсто въ классификаціи по періодической системѣ элементовъ. Эти признаки, объединяемые закономъ постоянства состава, правиломъ валентности, закономъ д. массъ и правиломъ фазъ, обозначимъ послѣдовательно буквами: a , b , c и d .

Характеръ дифференціаціи продуктовъ присоединенія, основанный на принципѣ интенсивности, можетъ быть представленъ схемой, въ которой послѣдовательно изображено затуханіе того или иного признака. Въ этой схемѣ знакомъ нуль обозначается тотъ признакъ, который не нашелъ себѣ выраженія для данной группы, а знакомъ \times обозначается признакъ, находящій для себя приложеніе въ данной группѣ продуктовъ присоединенія. Если мы имѣемъ признаки a , b , c , d , то въ общемъ видѣ схема классификаціи представится слѣдующимъ образомъ:

Продукты присоединенія:

Признаки.	Г р у п п ы:				
	I	II	III	IV	V
<i>a</i>	×	0	0	0	0
<i>b</i>	×	×	0	0	0
<i>c</i>	×	×	×	0	0
<i>d</i>	×	×	×	×	0

Въ первой группѣ схемы имѣются продукты присоединенія перваго класса эволюціонной цѣпи, остальные группы: вторая, третья, четвертая и пятая обнимаютъ собой многообразныхъ представителей продуктовъ присоединенія втораго класса. Вслѣдъ за пятой группой въ общей схемѣ химической цѣпи слѣдуютъ типичныя коллоидальныя вещества, для которыхъ на первую очередь выступаетъ измѣнчивость состоянія равновѣсія отъ новаго фактора—именно времени.

Первая и вторая группы системы. Ближайшая характеристика продуктовъ присоединенія первой группы совпадаетъ съ данной нами выше характеристикой продуктовъ присоединеній V класса. Вещества, принадлежащія ко второй группѣ, обладаютъ тою же суммой признаковъ, за исключеніемъ возможности полученія ихъ различными способами (затуханіе признака *a*, въ сопоставленіи $a = 0$). Подобнаго рода представленіе необходимо влечетъ за собой логическій выводъ, что тѣ вещества, составъ которыхъ подчиняется правилу валентности, разбиваются на двѣ категоріи: одни изъ нихъ подчиняются закону постоянства состава, а другія не подчиняются такому. Этотъ логическій выводъ стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи со всѣмъ имѣющимся фактическимъ матеріаломъ. Возьмемъ ли мы область гидратовъ, или амміакатовъ, или сплавовъ, мы всегда найдемъ для данной пары компонентовъ какъ представителей первой группы, такъ и представителей второй группы. Изъ той сотни амміакатовъ, которые разобраны были въ моей диссертациіи объ амміакатахъ, можно найти многочисленныя тому примѣры.

Въ этой второй группѣ могутъ быть выдѣлены еще и такіе представители, которые, будучи получаемы разными способами, по составу своему не соотвѣтствуютъ правилу валентности (затуханіе признака b , въ сопоставленіи $b = 0$).

Третья группа системы. Постепенное затуханіе интенсивности признаковъ при переходѣ отъ одной группы къ другой даетъ возможность предвидѣнія такихъ системъ, на которыя до настоящаго времени не обращалось достаточно вниманія. Въ третьей группѣ стоятъ продукты присоединенія, происходящіе однимъ единственнымъ способомъ, лишь въ опредѣленныхъ условіяхъ, но между тѣмъ во взаимныхъ отношеніяхъ равновѣсія содержатся подобно опредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ ($a = b = 0$). Примѣромъ подобнаго рода образованій могутъ служить тѣ осадки, которые получены при недавнемъ изслѣдованіи Н. Н. Стасевича при взаимодействіи амміака на водные растворы азотноцинковой соли въ области возрастающихъ осадковъ. Этотъ фактъ интересенъ въ томъ отношеніи, что показываетъ, насколько близки тѣ условія, при которыхъ происходятъ продукты присоединенія сложныхъ группъ. Моими изслѣдованіями надъ взаимодействіемъ амміака на хлористый цинкъ было установлено, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ въ области возрастающихъ осадковъ, служитъ основная соль, которую можно отнести къ продуктамъ присоединенія первой группы, ибо составъ ея отвѣчаетъ правилу валентности. Въ извѣстной степени къ той же категоріи принадлежала основная сѣрноцинковая соль Зубковской; теперь изслѣдованіемъ Стасевича въ аналогичномъ случаѣ реакціи имѣемъ продуктъ присоединенія третьей группы, ибо, вообще говоря, нельзя придать тѣлу, лежащему на днѣ, опредѣленной формы, при чемъ, однако, концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ въ жидкой фазѣ таковы, что свидѣтельствуютъ о приложимости къ нимъ закона дѣйствія массъ, исходимъ ли мы изъ предположенія, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, служитъ основная соль или же гидратъ окиси цинка.

Четвертая группа системы. Къ четвертой группѣ принадлежатъ прежде всего системы, изученныя Тамманомъ и принадлежащія къ категоріи природныхъ силикатовъ. Представляя собою кристаллическія образованія, эти вещества въ то же время показываютъ переменную упругость диссоціаціи, т.е. законъ дѣйствія массъ не имѣетъ здѣсь примѣненія. Сюда же

будутъ принадлежать многочисленныя представители минераловъ и продукты почвеннаго вывѣтриванія.

Пятая группа системы. Результаты моихъ изслѣдованій, а равно изслѣдованій Зубковской и Стасевича въ области убывающихъ осадковъ показали, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, служить продуктъ присоединенія пятой группы. Законъ дѣйствія массъ для равновѣсія въ жидкой фазѣ здѣсь болѣе не приложимъ. Однакоже, что касается смѣны фазъ, измѣненія ихъ числа, то переходъ въ эту область вполне аналогиченъ аналогичнымъ переходамъ для продуктовъ присоединенія первой группы. Подобная интерпретація наблюдаемаго перехода, вблизи момента максимума осадка, находитъ себѣ подтвержденіе въ томъ обстоятельстве, что различіе между растворами и псевдорастворами—лишь количественнаго характера, сводящагося прежде всего къ различной интенсивности дисперсности.

Согласно установленному приему классификаціи, всѣ разнообразныя продукты присоединенія возможно подраздѣлить на пять категорій, соотвѣтственно затуханію одного или нѣсколькихъ признаковъ.

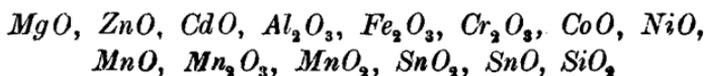
Относя къ типическимъ коллоидамъ какъ дисперсоиды, такъ и эмульсоиды, характернымъ для нихъ признакомъ слѣдуетъ считать измѣнчивость въ зависимости отъ времени. Ультрамикроскопическое наблюденіе даетъ матеріалъ для сужденія о дисперсности, но какъ наблюдаемое свѣченіе поля, такъ равно и наличность свѣтящихся микроновъ, могутъ характеризовать не только собственно коллоидальныя вещества, но и растворы продуктовъ присоединенія, а въ отдѣльныхъ случаяхъ и молекулярныя дисперсныя системы. Несомнѣнно одно, что въ образованіяхъ коллоидальныхъ не только затухаютъ интенсивности четырехъ основныхъ признаковъ, но и самый характеръ равновѣсія можетъ быть заданъ лишь для даннаго элемента времени.

Абсорпціонныя соединенія фонъ-Беммелена ближе всего подходятъ къ коллоидальнымъ веществамъ. Здѣсь мы имѣемъ представителей окисловъ, которые удерживаютъ въ своемъ составѣ переменное количество воды. Эти системы не обнаруживаютъ постоянной упругости диссоціаціи и, потерявши воду, утрачиваютъ затѣмъ способность присоединить ее въ количествѣ, одинаковомъ съ количествомъ первоначальнымъ.

Эти продукты присоединения съ полнымъ правомъ могутъ быть отнесены къ пятой группѣ, съ другой же стороны они близко стоятъ къ коллоидальнымъ образованіямъ типа эмульсоидовъ. Вообще, абсорпціонныя соединенія представляютъ такой рядъ особенностей, который напоминаетъ во многихъ случаяхъ тѣ особенности, какія наблюдаются въ ряду продуктовъ присоединения.

У Дюкло мы находимъ, какъ примѣръ, вовлеченіе сѣрводорода осадками сѣрнистаго цинка и кадмія; въ то время, какъ сѣрводородъ легко окисляется на воздухѣ, въ абсорпціонномъ соединеніи онъ совершенно противостоитъ дѣйствию кислорода. Количество вовлекаемаго вещества можетъ быть крайне разнообразно: напримѣръ, система изъ окиси желѣза и хлорнаго желѣза отвѣчаетъ формулѣ $Fe_2O_3 \frac{1}{n} Fe_2Cl_6$, гдѣ n можетъ быть какой угодно величиной, но никогда не равняется безконечности.

Къ пятой группѣ продуктовъ присоединения будутъ принадлежать, такимъ образомъ, многочисленныя гидраты окисей, въ которыхъ количество воды можетъ принимать разнообразное значеніе, какъ, напримѣръ, окислы:



и многія другія. Здѣсь находятся представители сѣрнистыхъ соединеній, многочисленныя коллоидальныя краски, комплексы Майера (такъ называемые липоды); сюда же слѣдуетъ отнести образованія, подобныя берлинской лазури, какъ то видно по изслѣдованіямъ въ моей лабораторіи В. А. Волжина (см. табл. стр. 56).

Почвенныя образованія съ точки зрѣнія принципа интенсивности. Почва въ отличіе отъ твердой породы представляетъ подвижную свободную массу, въ которой содержатся обломки различныхъ минераловъ до самыхъ малыхъ размѣровъ, минеральныя соли, гумусовыя вещества, вода, воздухъ, остатки растительныхъ и животныхъ организмовъ,—и вся эта масса какъ бы соединена въ одно подвижное и измѣнчивое цѣлое.

Русская школа почвовѣдовъ Докучаева-Сибирцева въ достаточной степени разработала тотъ основной принципъ, по

I.	II.		III.	IV.	V.
$a = 0$	$b = 0$	$a = b = 0$	$a = b = c = 0$	$a = b = c = d = 0$	
Типъ:	Типъ:	Типъ:	Типъ:	Типъ:	Типъ:
Основн. соли возраст. осад- ковъ общей формулы:	$Zn(Cd)Cl_2, 6NH_3$	$3CdSO_4, 8H_2O$	Основн. соли возраст. осадка.	$Ca(Na_2)Al_4Si_4O_{11}, 6H_2O$ (шабазитъ).	Основн. соли въ области убывающихъ осадковъ.
Примѣры:	Примѣры:	Примѣры:	$Zn(OH)_2$ и $Zn(NO_3)_2$	Примѣры:	Примѣры:
М(n) G _n nkΔ	$Ag(J, CyBr)ClNH_3$ $Zn(Cd)Cl_2, 6NH_3$ $AlCu_3$	$Na_2HPO_4, 7H_2O$ $BaCl_2, H_2O$ $BaO9H_2O$ $Fe_2Cl_6, 7H_2O$ β — нафтолпи- кратъ	Примѣры:	силикаты Таммана, природные минералы, продукты почвеннаго вывѣтриванія.	$Fe_2O_3 \frac{1}{n} Fe_2Cl_6$
Примѣры: $AgNO_3, 2NH_3$ $CuCl_2, 2NH_3$ $PtCl_4, 6NH_3$ $BaCl_2, 2H_2O$ $MgSO_4, 6H_2O$ $NiCl_2, 6H_2O$ $ZnCl_2, 2NH_3$ $HgCl_2, 2NH_3$	Сплавы		$CdSO_4, 3NH_3$ $Zn(Cd)Cl_2, NH_3$ Al_2Cu $CuZn_4$ $2AgCl3NH_3$		Дюкло.
			Органическіе продукты присоединенія		Абсорпціон- ныя с. ф. Беммеле- на, Майера и др.

которому почва составляет самостоятельное природное образование съ присущими ему свойствами, отличающими почву отъ породы.

При минералогическомъ изслѣдованіи почвы, взятой въ полѣ, въ ея естественномъ состояніи, можно обнаружить въ ней обломки многихъ неизмѣнныхъ минераловъ, каковы: кварцъ, полевой шпатъ, слюда, роговая обманка, авгитъ, талькъ, хлоритъ, каолинитъ и др.

Принимая во вниманіе основное понятіе о почвѣ, какъ о подвижномъ, но цѣломъ, понятіе о почвѣ, какъ особомъ индивидуумѣ, мы прежде всего должны установить, что указанные обломки природы, собственно, не входятъ въ составъ почвы, какъ особаго тѣла; это суть не что иное, какъ механическія примѣси, изъ которыхъ при дальнѣйшемъ дѣйствіи атмосферы и биосферы можетъ произойти почва.

Мы можемъ въ природномъ образчикѣ почвы найти остатки растительныхъ организмовъ: корни растений, трупы насекомыхъ,—но это все представить опять-таки не составную часть почвы, какъ обособленнаго образования, а переменныя механическія примѣси, которыя при дальнѣйшемъ воздѣйствіи биосферы и атмосферы могутъ дать почву.

Неизмѣнные обломки минераловъ и органическіе остатки даютъ представленіе о матеріалѣ, изъ котораго почва образовалась, даютъ отправныя идеи о томъ, какъ происходилъ процессъ почвообразования, но не имѣютъ, кромѣ сказаннаго, никакого отношенія къ почвѣ, какъ индивидуальному образованию.

Можно отобрать видимые подъ лупой обломки минераловъ и остатки животныхъ организмовъ, можно отдѣлять путемъ отмѣриванія частицъ мелкостью зерна до одного миллиметра въ діаметрѣ и, тѣмъ не менѣе, не достигнуть полученія почвы въ чистомъ видѣ, ибо размѣры почвенныхъ зеренъ не могутъ служить основнымъ признакомъ почвеннаго образования.

Но если механической анализъ безсиленъ въ дѣлѣ выдѣленія, если можно такъ выразаться, чистой почвы, то безсиленъ и полный химическій анализъ для сужденія о составѣ почвы. Намъ извѣстно, что въ составъ почвы входятъ элементы: кремній, кальцій, магній, алюминій, натрій, калий, сѣра, желѣзо, марганецъ, кислородъ, водородъ, углеродъ, азотъ, фосфоръ, хлоръ, но опредѣленное по анализу количество всѣхъ

этихъ элементовъ не даетъ состава почвы, какъ самостоятельнаго образованія, и именно потому, что нѣтъ у насъ средствъ это самостоятельное образованіе отдѣлить отъ всегда сопровождающихъ его примѣсей минеральныхъ остатковъ и животныхъ остатковъ этого матеріала, изъ котораго, въ зависимости отъ атмосферы и биосферы, почва непрерывно во времени переходитъ.

Несмотря на указанныя трудности установленія состава самостоятельнаго почвеннаго образованія, тѣмъ не менѣе основная задача, заключающаяся въ опредѣленіи мѣста почвы среди химическихъ образованій, такъ сказать, классификаціонная проблема почвы стоитъ на первомъ планѣ. Разъ будетъ пройденъ этотъ первый этапъ, явится возможность на основаніи аналогій изъ другихъ областей химическаго знанія установить пути химическаго изученія почвы, развивать главу естествознанія подъ заглавіемъ „химія почвы“.

Почти до пятидесятихъ годовъ прошлаго столѣтія въ естествознаніи проводилась довольно рѣзкая граница между представителями мертвой и живой природы; къ послѣднимъ принадлежали минералы, горныя породы, къ первымъ — царство растений и царство животныхъ. Однимъ изъ примѣровъ такого подраздѣленія служилъ элементарный составъ веществъ; въ то время, какъ представители живой природы построены изъ углерода, водорода, кислорода, азота, и лишь въ незначительномъ количествѣ въ составъ ихъ входятъ сѣра, фосфоръ и другіе элементы, для постройки представителей мертвой природы, кромѣ общаго съ живой природой кислорода, главнѣйшимъ матеріаломъ служитъ кремній, алюминій, желѣзо, кальцій, магній, натрій, калий, титанъ, фосфоръ и др., лишь въ незначительномъ количествѣ водородъ и азотъ. Почва, какъ самостоятельное образованіе, происшедшее на счетъ процессовъ биосферы и атмосферы изъ представителей мертвой и живой природы, естественно должна занимать промежуточное положеніе.

Взглядъ на почву, какъ промежуточное образованіе между представителями живой и мертвой природы, легъ въ основу дальнѣйшихъ разсужденій и составилъ первый этапъ мысли въ дѣлѣ установленія положенія почвы среди природныхъ и искусственно получаемыхъ химическихъ образованій.

Что подобный взглядъ базируется на общефилософскомъ

возрѣніи на природу, что по своему происхожденію почва, образованная изъ остатковъ минеральныхъ и остатковъ животныхъ организмовъ, должна быть промежуточнымъ членомъ между тѣми и другими, можно усмотрѣть уже изъ сочиненій классиковъ естествознанія начала прошлаго вѣка. Какое глубокое значеніе можетъ быть придано педологіи, какъ наукѣ о промежуточномъ членѣ между мертвой и живой природой, усматривается хотя бы изъ слѣдующихъ положеній.

„Только изъ соединенія общихъ законовъ, управляющихъ главными типами живой и мертвой природы“, говоритъ Карль Риштеръ („Erdkunde“, Berlin, 1817 г.), „можно познать гармонію всего міра явленій“. А фонъ-Гумбольдтъ въ своемъ введеніи къ труду Ингенгуза (1836 г.) выражается такъ: „Мы не можемъ хвалиться приобрѣтеніемъ какого-либо знанія явленій жизни, пока не соединимъ изученія живой съ изученіемъ мертвой природы“.

Промежуточное положеніе почвы, какъ природнаго тѣла между представителями царства минераловъ, съ одной, и представителями царства животныхъ—съ другой стороны, оправдывается и формой соединеній, которая характеризуетъ вещества, составляющія почву, въ чемъ мы убѣждаемся, исходя изъ нижеслѣдующихъ соображеній.

Типичный представитель органическаго міра—бѣлокъ куринаго яйца. Разболтанный въ водѣ, онъ даетъ полупрозрачную жидкость, называемую, въ отличіе отъ обычнаго раствора кристаллическихъ тѣлъ, псевдорастворомъ.

Если мы нагрѣемъ псевдорастворъ, то обнаружимъ, что онъ во всей своей массѣ свернется; въ другихъ случаяхъ псевдорастворовъ такое полное свертываніе, переходъ въ твердое состояніе, происходитъ отъ простаго взбалтыванія псевдораствора; иногда свертываніе вызывается внесеніемъ посторонняго кристаллическаго тѣла. Свертываніе можетъ происходить въ широкихъ предѣлахъ концентраціи псевдораствора, и въ этомъ существенная разниа псевдораствора отъ обычныхъ случаевъ растворовъ кристаллическихъ тѣлъ.

Одной изъ характерныхъ особенностей коллоидовъ, какъ извѣстно, является медленный переходъ псевдораствореннаго вещества черезъ животныя или растительныя перепонки.

Переходъ гидрозоя (или простаго—зоя) въ гидрогель (короче—гель) отмѣчается цѣлымъ рядомъ особыхъ призна-

ковъ; напримѣръ, если къ псевдораствору коллоида прибавить растворъ кристаллоида и золь—свернется, то одновременно, при свертываніи, онъ вовлечетъ въ себя, поглотитъ значительную часть раствореннаго кристаллоида.

Далѣе, когда золь уже, повидимому, нацѣло перешелъ въ гель, то свойства послѣдняго не остаются одними и тѣми же, какъ бываетъ съ растворенными веществами, выдѣлившимися изъ раствора,—свойства геля непрерывно мѣняются во времени; здѣсь, какъ принято выражаться, вещество находится не въ статическомъ, а въ динамическомъ состояніи. А вѣдь измѣненіе вещества во времени составляетъ одинъ изъ признаковъ жизни, и въ этомъ отношеніи коллоиды какъ бы приближаются къ живой клѣткѣ. Нужно ли удивляться поэтому, что организмы живой природы какъ бы пропитаны золями, и когда организмъ умираетъ, то золи переходятъ въ гели.

Почва, образовавшаяся на счетъ вывѣтриванія кристаллическихъ горныхъ породъ, съ одной стороны, и на счетъ отмирания пропитанныхъ коллоидами животныхъ и растительныхъ веществъ, естественно, занимаетъ, какъ природное тѣло, переходное мѣсто между представителями мертвой и живой природы.

Почву, какъ химическое образованіе, мы понимаемъ какъ систему, образованную изъ продуктовъ присоединенія и коллоидальныхъ веществъ, и, слѣдовательно, почва въ химической цѣпи займетъ промежуточное положеніе между продуктами присоединенія и коллоидальными веществами.

Спрашивается, подтверждается ли подобное представленіе фактическимъ матеріаломъ?

Согласно вышеприведенному химическому опредѣленію почвы, мы должны встрѣтить въ ней свойства сосѣднихъ образований въ химической цѣпи, т.-е. свойства продуктовъ присоединенія 4-й и 5-й группъ и свойства коллоидовъ.

Первой характерной особенностью продуктовъ присоединенія 4-й и 5-й группъ является особенность ихъ состава, заключающаяся въ томъ, что составъ ихъ изъ элементовъ не подчиняется закону постоянства состава и правилу валентности. Что дѣйствительно дѣло обстоитъ такъ, доказываютъ намъ изслѣдованія фонъ-Беммелена (*Z. anorg. Ch.*, 42, 265).

Изучая цѣлый рядъ почвъ различнаго происхожденія (почвы леса, почвы глинистыя, тяжелыя и легкія, почвы пес-

чаныя), авторъ приходитъ къ слѣдующему ряду главнѣйшихъ выводовъ:

1) Въ продуктѣ вывѣтриванія, извлекаемомъ соляною кислотой (уд. в. 1.035 до 1.10, при чемъ кремневая кислота, выдѣлившаяся при дѣйствиіи соляной кислоты, но не перешедшая въ растворъ, переводится въ таковой при дѣйствиіи щелочи), не существуетъ постояннаго отношенія числа молекулъ кремнезема къ числу молекулъ глинозема. Это отношеніе для различныхъ почвъ варьируется въ широкихъ предѣлахъ, отъ ± 5 до ± 1 .

2) Растворимая въ сѣрной кислотѣ часть продукта вывѣтриванія также не характеризуется постояннымъ отношеніемъ $Al_2O_3 : SiO_2$, хотя измѣненія, наблюдаемая здѣсь, варьируютъ въ болѣе узкихъ предѣлахъ.

3) Въ различныхъ почвахъ обнаруживаются или двѣ (аллювіальныя глинистыя почвы) или нѣсколько стадій вывѣтриванія (латеритныя почвы).

4) Щелочныя основанія, извлекаемыя кислотными вытяжками (количество CaO , MgO , K_2O , Na_2O , MnO , FeO и т. д.), представляютъ составную часть продукта вывѣтриванія. Количества же, однако, настолько измѣнчивы, что нѣтъ никакихъ основаній къ тому, чтобы силикату вывѣтриванія, почвѣ, придавать составъ, выражаемый опредѣленной химической формулой $(SiO_2)_m (Al_2O_3)_n (MO)_o (H_2O)_p$, гдѣ m , n , o и p цѣлыя и простыя числа.

Обращаясь къ разсмотрѣнію наиболѣе растворимой въ разведенныхъ кислотахъ части почвы (силиката вывѣтриванія), фонъ-Беммеленъ указываетъ, что эта часть есть наиболѣе важная и коллоидальная часть почвы—„комплексъ кремнезема, глинозема, окиси желѣза, гумуса, въ которомъ абсорптивно связана значительная часть щелочныхъ основаній“, и далѣе: „въ этой части почвы имѣютъ мѣсто физическіе и химическіе процессы, къ каковымъ принадлежатъ явленія химическаго метаморфизма, каковой испытывается почвой благодаря циркуляціи почвенныхъ растворовъ, дождя, атмосферной пыли и удобрительнымъ веществамъ!“

Уже изъ приведенныхъ выше соображеній фонъ-Беммелена видно, что представленія о почвѣ, какъ о промежуточномъ членѣ химическаго ряда между продуктами присоединенія и коллоидами, вполне отвѣчаютъ выводамъ, сдѣланнымъ на осно-

ванія фактическаго матеріала. Отличіе между взглядами на почвенное образование (продуктъ вывѣтриванія), развиваемыми фонъ-Беммеленомъ, и взглядами автора настоящей статьи, хотя и не особенно существенно, тѣмъ не менѣе въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ проявляется съ полной опредѣленностью.

Укажемъ здѣсь хотя бы на слѣдующій примѣръ.

Согласно взглядамъ фонъ-Беммелена ⁵²⁾, поглощительная способность почвы должна быть объяснена принятіемъ почвъ за коллоидальное тѣло. Съ другой стороны, опыты Митчерлиха ⁵³⁾ указываютъ лишь на незначительное количество въ почвѣ, собственно, коллоидовъ. Такое кажущееся противорѣчіе находитъ для себя полное объясненіе съ развиваемой нами точки зрѣнія: Для того, чтобы обнаруживать нѣкоторыя свойства, присущія коллоидамъ, нѣтъ надобности, чтобы почва представляла типичный коллоидъ. Почва, какъ промежуточное звено, стоящее между продуктами присоединенія и типичными коллоидами, должна въ извѣстной степени обладать свойствами обоихъ своихъ сосѣдей, что, какъ мы видимъ, и дѣйствительно наблюдается.

Схематическое распредѣленіе руководящихъ идей настоящей статьи можетъ быть представлено въ слѣдующемъ видѣ (см. табл. стр. 63).

Положеніе почвы среди другихъ химическихъ образованій опредѣляется, такимъ образомъ, тѣмъ, что главная масса ея состоитъ изъ продуктовъ присоединенія различныхъ группъ; на ряду съ этимъ имѣются здѣсь глинистыя частички, мельчайшія песчинки, состоящія изъ кварца, полевого шпата, различныхъ обломковъ породы. При обработкѣ почвъ водой произойдетъ неоднородная микроскопически система, въ которой проявляются всѣ свойства псевдорастворовъ. Песчинки размѣрами менѣе $\frac{2}{100}$ миллиметра дадутъ грубую суспенсію, которая, однако, можетъ свертываться при прибавкѣ электролитовъ. Часть продуктовъ присоединенія будетъ посылать въ жидкую фазу коллоидальные гидраты кремнезема, окисловъ алюминія, желѣза; наконецъ, мелкія гумусовыя и глинистыя частички могутъ находиться подъ формой суспенсіи различной

⁵²⁾ Van Bemmelen, Landw. Vers.-Stationen, 35, 73, 69 и т. д.

⁵³⁾ Mitcherlich, Bodenkunde, S. 264, Landw. Jahrbücher 1901, S. 443.

Понятіе о почвѣ, какъ обособленномъ основаніи.

Генезисъ почвы.

Элементарный составъ

Форма образованій

Почва какъ промежуточное образованіе
тмежду представителями живой и мерт-
вой природы.

Коллоиды.

Продукты присоединенія
2-го класса.

Гидраты, амміакаты и т. д.
Продукты присоединенія
перваго класса.

Эволюціонный принципъ.
Непрерывное измѣненіе интенсивности.

Принципъ измѣненія
интенсивностей скачками

Соединенія изъ трехъ элементовъ.

Соединенія изъ двухъ элементовъ.

Почва какъ образованіе изъ продуктовъ при-
соедин. 2-го класса и коллоидовъ. Поглоще-
тельная способность, гумусовая связь, эдди-
тильность свойствъ.

Законъ постоянства состава.

Законъ простыхъ стехіометр.
отношеній.

Правило валентности.

Теорія атомности
и
периодич. система.

степени дисперсности. Подобную картину будет представлять жидкая фаза въ томъ случаѣ, когда почва смочена водой.

Пониженіе температуры вызоветъ свертываніе золей, — образуются сгустки изъ гелей окиси желѣза и кремнезема, всасывающихъ въ себя гумусовыя частички. Благодаря такому процессу, пахотная земля станетъ болѣе разрыхленной, и обнаружится благоприятное вліяніе мороза на пахотную землю ⁵⁴).

Изъ всѣхъ факторовъ, вліяющихъ на физическія свойства почвы, наиболѣе важнымъ является дѣйствіе извести. Мелкія песчаныя суспенсіи подъ вліяніемъ извести образуютъ хлопья, и создаются условія для зернистой почвенной структуры, а благодаря этому почва становится болѣе проницаемой для воздуха и для воды. Что именно известь проявляетъ коагулирующее дѣйствіе, этотъ фактъ стоитъ въ соотвѣтствіи со способностью электролитовъ вызывать образованіе гелей въ зависимости отъ валентности катиона. Если грубыя суспенсіи при своей коагуляціи даютъ хлопья большаго объема и содѣйствуютъ разрыхленію почвы, то и, наоборотъ, можно предвидѣть такіе процессы, когда свертки золей создадутъ чрезвычайно плотное сложеніе почвеннаго горизонта. Такіе коллоиды почвы, какъ кремневая кислота, по знаку своего заряда принадлежатъ къ отрицательнымъ коллоидамъ; окись желѣза принадлежитъ къ коллоидамъ положительнымъ. Гидроксильныя іоны щелочи производятъ сильное золеобразующее дѣйствіе на отрицательно заряженные коллоиды, къ каковымъ принадлежитъ большинство коллоидовъ почвы. Въ связи съ этимъ обстоятельствомъ ставятъ въ связь образованіе плотныхъ слоевъ солонцовъ, обнаруживающихъ щелочную реакцію.

Процессомъ коагуляціи можетъ быть объяснено накопленіе значительныхъ количествъ кремневой кислоты въ подзолистыхъ почвахъ: реакція водныхъ вытяжекъ подзолистыхъ почвъ явно щелочная, и потому гидроксильныя отрицательныя іоны коагулируютъ кремневую кислоту съ положительнымъ знакомъ заряда. Въ почвахъ лотеритныхъ золи кремневой кислоты не коагулируются, а просачиваются вглубь именно потому, что реакція водной вытяжки лотеритныхъ почвъ является нейтральной ⁵⁵).

⁵⁴) Эренбергъ. 1908. Ehrenberg, „Mitteilung. d. landwirthsch. Institut d. Univers. Breslau“, 4, Н. 3.

⁵⁵) Гедройць. 1908 г. „Журн. Опытн. Агрономіи“, 9, 291.

Измѣненіе физическихъ свойствъ почвъ можетъ быть связано съ вопросомъ о дѣйствіи электролитовъ на отрицательные коллоиды почвъ. Согласно съ этимъ, катионы будутъ вліять осаждающимъ образомъ тѣмъ въ большей степени, чѣмъ большей валентностью будетъ обладать катионъ. Этимъ объясняется благотворное дѣйствіе извести, а равно и гипса, предполагая, что анионъ извести и гипса не оказываетъ противоположнаго дѣйствія. Оставаясь на этой точкѣ зрѣнія, надо допустить вредное вліяніе на почву такихъ электролитовъ, которые состоятъ изъ одновалентнаго катиона и многовалентнаго аниона. Въ этомъ смыслѣ можетъ быть истолковано, на примѣръ, ухудшающее вліяніе на физическія свойства почвы сахара, который, подвергаясь въ почвѣ окисленію, образуетъ сложныя органическія кислоты съ многовалентнымъ аниономъ. Эти кислоты, соотвѣтственно своему знаку, будутъ содѣйствовать сохраненію золеобразнаго состоянія для отрицательныхъ коллоидовъ почвы.

Нельзя отдѣлить физическихъ условій, вліяющихъ на почву, отъ тѣхъ химическихъ взаимодействій, которыя происходятъ въ почвѣ. Здѣсь указывается прежде всего на то, что простое высушиваніе болотныхъ почвъ явно повышаетъ растворимость важныхъ питательныхъ для растений веществъ— фосфорной кислоты и калия. Далѣе, отмѣчается вліяніе обжига пахотной земли, обращается вниманіе на образованіе ортштейна, наконецъ, въ связи съ коллоидальной химіей ставятъ также и бактеріальную жизнь почвы.

Что касается вопроса о почвенной фосфорной кислотѣ, то здѣсь предполагается, что фосфорная кислота дѣлается неусвояемой въ присутствіи золь, какъ бы связывающихъ эту кислоту. Отмѣчаются тѣ опыты, когда при вегетаціонныхъ опытахъ свѣжевзятая почва, безъ прибавленія фосфорной кислоты давала неурожай, при чемъ та же самая почва послѣ высушиванія давала хорошій урожай безъ внесенія фосфорной кислоты. Такимъ образомъ, предполагалось, что въ невысушенной почвѣ золи связывали фосфорную кислоту, а въ высушенной—фосфорная кислота становилась усвояемой. Въ этомъ же смыслѣ свертываніемъ коллоидовъ интерпретируется обжигъ пахотной земли, практикующійся особенно въ Англии, вызывающій благотворное дѣйствіе на ростъ растений.

Образованіе ортштейновъ получается въ почвѣ вслѣдствіе

цементации составныхъ ея частей, главнымъ образомъ песка, какъ органическими, такъ и минеральными веществами. Такіе ортштейны образуютъ въ почвѣ на большей или меньшей глубинѣ непроницаемые слои, которые мѣшаютъ правильной культурѣ. Картина образования ортштейновъ рисуется въ слѣдующемъ видѣ ⁵⁶⁾). Въ верхнихъ слояхъ почвы, при недостаткѣ въ нихъ солей, гуминовыя золи вымываются въ болѣе глубокіе почвенные слои. Эти органическіе коллоиды дѣйствуютъ предохраняющимъ образомъ на золи гидратовъ желѣза, глинозема, кремнезема, и потому эти послѣдніе проникаютъ вмѣстѣ съ ними, пока, наконецъ, не встрѣтятся слои, богатые солями, которые вызовутъ коагуляцію, и тогда произойдетъ какъ бы сцементированный слой почвы съ характеромъ каменистаго ортштейна.

Наконецъ, бактеріальная жизнь почвы можетъ быть связана съ физико-химическими свойствами почвы, рассматривая такую, какъ приближающуюся по характеру къ коллоидамъ. Здѣсь возможно ставить задачу, сводящуюся къ осажденію бактерій подѣ влияніемъ электролитовъ и ихъ взаимодѣйствию между бактеріальными эмульсіями и почвенными дисперсидами.

Изъ приведеннаго довольно подробно указанія вопроса, затронутаго почвовѣдніемъ, базируясь на современномъ положеніи химіи коллоидовъ, усматривается довольно характерная особенность. Извѣстные факты и явленія интерпретируются, въ сущности говоря, лишь помощью новыхъ терминовъ. Методы, примѣняемые къ опредѣленію количествъ коллоидальныхъ веществъ въ почвахъ, не разработаны въ достаточной степени и даютъ указанія лишь на то, что коллоидовъ въ почвѣ мало. Тѣмъ не менѣе, почвенные процессы рассматриваются какъ процессы химіи коллоидовъ. При этомъ разсмотрѣніи главнѣйшимъ образомъ примѣняются два процесса химіи коллоидовъ: процессъ свертыванія и защитительное дѣйствіе; при этомъ авторы очень свободно обращаются со знаками зарядовъ коллоидовъ. Въ образованіи солонцеватаго горизонта коллоиды почвы свертываются отъ щелочей ⁵⁷⁾);

⁵⁶⁾ Эренбергъ. Почвовѣдніе.

⁵⁷⁾ Эренбергъ. Losocit, стр. 189. 1909 г.

въ образованіи подзолистаго горизонта кремневая кислота свертывается отъ кислотъ⁵⁸⁾.

Увлечение новой терминологіей не составляетъ еще научнаго шага впередъ; для того, чтобы создавать новое направленіе въ наукѣ, необходимо базироваться на тѣхъ данныхъ, которыя исторически сложились при развитіи химическаго знанія. Въ этомъ смыслѣ взгляды, развиваемые въ настоящей статьѣ, дадутъ, быть-можетъ, болѣе плодотворные результаты. Согласно этимъ взглядамъ, почва представляетъ совокупность продуктовъ присоединенія различныхъ группъ изложенной выше классификаціи. Въ минералахъ и осколкахъ горныхъ породъ мы находимъ представителей главнымъ образомъ третьей группы; изъ этихъ представителей формируется во времени четвертая и, наконецъ, пятая группы продуктовъ присоединенія. Представители третьей группы могутъ давать истинные растворы со всѣми присущими имъ, такъ сказать, формальными реакціями; роль этихъ растворовъ, однако, не должна быть значительнѣе при общей незначительной растворимости этихъ веществъ. Что касается четвертой и пятой группы продуктовъ присоединенія, то въ окружающей ихъ жидкой фазѣ мы имѣемъ всѣ свойства псевдорастворовъ. Характеръ этихъ псевдорастворовъ тѣсно связанъ съ тѣми продуктами присоединенія, изъ которыхъ они образовались. Здѣсь могутъ быть условія перехода отъ истинныхъ растворовъ къ псевдорастворамъ; здѣсь могутъ быть условія распада въ зависимости отъ времени самихъ продуктовъ присоединенія: этимъ процессомъ дано будетъ начало къ образованію новыхъ растворовъ, новыхъ переходныхъ областей и новыхъ продуктовъ присоединенія. Такъ какъ при этихъ условіяхъ явленіе коагуляціи и защитное вліяніе будутъ принимать совершенно иное выраженіе, чѣмъ для типичныхъ гелей въ чистомъ видѣ въ условіяхъ ихъ лабораторнаго полученія, то само собою понятно, что терминологія коллоидальной химіи нисколько не

⁵⁸⁾ Ibid, стр. 691. „Золь кремневой кислоты въ нейтральныхъ или лишь слабо-кислыхъ растворахъ очень нечувствителенъ къ прибавленію электролитовъ; съ возрастаніемъ степени кислотности его устойчивость понижается“ (Sic!). Вопросъ усложняется еще тѣмъ, что, по Шпрангу (Bull. Acad. Royal. Belg. 35, 703, 1908 г.), кремн. кислота перемѣщается къ катоду (положительн. коллоидъ), а по Лоттермозеру („Anorganische Kolloide“, стр. 76)—перемѣщается къ аноду (отрицат. коллоидъ).

поможетъ интерпретаціи наблюдаемыхъ особенностей почвенныхъ реакцій. Вотъ почему необходимо ставить вопросъ въ томъ смыслѣ, чтобы приступить къ систематическому изученію условій равновѣсія въ области продуктовъ присоединенія, базируясь на основныхъ этапахъ современной химіи: законѣ постоянства состава, правилѣ валентности, законѣ дѣйствія массъ и правилѣ фазъ. При отсутствіи систематическаго изученія химическихъ равновѣсій и при наличности отдѣльныхъ фактовъ съ ихъ интерпретаціей, хотя бы и пользуясь новыми терминами, мы не достигнемъ никакого другого результата, какъ развѣ только за деревьями не увидимъ лѣса.

Химія почвы

СЪ ТОЧКИ ЗРѢНІЯ ТЕОРІИ

О ПРОДУКТАХЪ ПРИСОЕДИНЕНІЯ.

Проф. В. В. КУРИЛОВА.



ЕКАТЕРИНОСЛАВЪ.

Типографія Губернскаго Земства.

1912.

Химія почвы съ точки зрѣнія теоріи о продуктахъ присоединенія.

проф. В. В. Курилова.

§ 1. Задача статей общаго содержанія въ „Матеріалахъ по оцѣнкѣ земель“.
§ 2. Указаніе на главнѣйшіе классы почвъ по ихъ морфологическимъ признакамъ, гумусу и глинистости. § 3. Составъ почвы по валовымъ анализамъ. § 4. Солянокислая вытяжка и цеолитная часть почвы. § 5. Два направленія въ химіи почвы: кристаллохимія и химія коллоидовъ. § 6. Примѣръ объясненія явленій, происходящихъ въ почвѣ съ точки зрѣнія химіи коллоидовъ. § 7. Методы опредѣленія количества почвенныхъ коллоидовъ. § 8. Почвенные коллоиды, продукты вывѣтриванія и цеолитная часть почвы. § 9. Почва и продукты присоединенія. § 10. Свойства продуктовъ присоединенія. § 11. Отсутствие у гелей сотовой структуры. § 12. Химія почвы по ученію о продуктахъ присоединенія. § 13. Возможность перехода отъ коллоидовъ къ кристаллоидамъ. § 14. Заключение.

§ 1. Настоящимъ шестымъ выпускомъ „Матеріаловъ по оцѣнкѣ земель“ исчерпываются въ значительной степени данныя, служащія для характеристики черноземныхъ почвъ. вмѣстѣ съ этимъ выясняются детали почвенныхъ изслѣдованій, предпринятыхъ по порученію Губернскаго Земскаго Собранія сессіи 1903 года. Верхнеднѣпровскій уѣздъ является шестымъ, по порядку изслѣдованія уѣздомъ и недалеко уже то время, когда получится возможность дать общегубернскую сводку, представить въ окончательномъ видѣ общую карту губерніи. Когда эта послѣдняя работа будетъ исполнена, то возможно будетъ сдѣлать выводы, касающіеся географическаго распространенія различныхъ почвенныхъ классовъ по всей территоріи губерніи. Въ настоящей статьѣ дѣлается попытка охарактеризовать почвенные классы съ

II.

химической точки зрѣнія, пользуясь тѣмъ матеріаломъ, который имѣется въ нашемъ распоряженіи.

Въ первой статьѣ общаго характера (Матеріалы по оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи, естественно-историческая часть, выпускъ I, Мариупольскій уѣздъ 1904 года) намѣчены были общія задачи земскихъ почвенныхъ изслѣдованій, и именно въ томъ смыслѣ, какой соотвѣтствовалъ оцѣночному закону 8 іюня 1893 года („Высочайше утвержденныя 8 іюня 1893 года правила оцѣнки недвижимыхъ имуществъ для обложенія земскими сборами“). Задача почвенныхъ изслѣдованій, согласно этимъ правиламъ, сводится къ составленію почвенной карты, дабы возможно было выдѣлять оцѣночныя мѣстности въ предѣлахъ одинаковыхъ или близкихъ въ естественно-историческомъ отношеніи почвенныхъ образованій. Въ этой статьѣ намѣчена была и программа работъ, примѣняясь къ приемамъ, выработаннымъ Докучаевымъ и Сибирцевымъ: полевое обслѣдованіе предшествуетъ лабораторному изслѣдованію почвъ, при чемъ послѣднее имѣетъ особливо важныя примѣненія въ дѣлѣ установленія изогумусовыхъ полосъ, а равно для детальной характеристики почвенныхъ образованій, выдѣленныхъ при полевомъ обслѣдованіи.

Во второй статьѣ общаго характера („Матеріалы, выпускъ II Славяносербскій уѣздъ 1906 года“) удѣлено вниманіе классификаціоннымъ вопросамъ, при чемъ принято къ руководству подраздѣленіе почвъ на классы, строго придерживаясь объяснительнаго текста къ почвенной картѣ Россіи Танфилова и Ферхмина 1901 года; что касается метода работы, то явилась возможность ввести въ общую работу элементъ какъ бы критики и повѣрки. По инициативѣ г.г. земскихъ статистиковъ устраивались особыя засѣданія, въ которыхъ авторъ настоящаго отчета дѣлалъ доклады о почвенныхъ классахъ изучаемаго уѣзда по имѣющимся образцамъ, характеризовалъ условія территоріальнаго распространенія отдѣльныхъ подклассовъ чернозема и сообщалъ тѣ признаки, по которымъ можно было признать въ полѣ тотъ или другой классъ почвы. Г.г. статистики, работая по собиранію экономическихъ свѣдѣній и ограничиваясь по характеру своей работы небольшими территоріями уѣзда, попутно обращали свое вниманіе и на особенности почвы; они дѣлали въ своихъ опросныхъ листкахъ замѣтки по опредѣленной программѣ (изложенной въ статьѣ II, стр. XX, пункты 2, 3, 4, 5, 6), каковыя служили впоследствии матеріаломъ для сравненія съ данными полевого обслѣдованія, произведенными при почвенныхъ экскурсіяхъ.

III.

Въ статьѣ III („Матеріалы, выпускъ III, Новомосковскій уѣздъ 1908 года“) разсмотрѣна была болѣе подробно методика выдѣленія почвенныхъ классовъ въ связи съ границами ихъ залеганія. Въ той же статьѣ изложены нѣкоторыя теоретическія соображенія, касающіяся химіи черноземныхъ почвъ.

Наконецъ, четвертая статья общаго содержанія касается химіи почвы съ точки зрѣнія эволюціоннаго принципа; эта статья опредѣляетъ положеніе почвы среди химическихъ образованій („Матеріалы“, выпускъ IV, Павлоградскій уѣздъ, 1910 г.).

Такимъ образомъ, практическая часть почвенныхъ изслѣдованій исчерпана первыми тремя статьями, а тотъ общій вопросъ, который развивается въ четвертой статьѣ необходимо долженъ найти для себя дальнѣйшее развитіе, которое и начинается съ настоящей пятой статьи и именно потому что теперь, благодаря многочисленнымъ детальнымъ анализамъ почвы Бахмутскаго уѣзда („Матеріалы, выпускъ V, Бахмутскій уѣздъ, 1911“) значительно пополнился необходимый опытный матеріаль.

§ 2. Детальное изученіе почвъ, нашедшихъ для себя распространеніе по территоріи изученныхъ шести уѣздовъ (Маріупольскаго, Славяносербскаго, Новомосковскаго, Павлоградскаго, Бахмутскаго и Верхнеднѣпровскаго) приводитъ къ выдѣленію слѣдующихъ классовъ чернозема: 1) черноземъ плато или обширныхъ возвышенныхъ равнинъ, 2) черноземъ долинъ, балокъ и высыхающихъ или высохшихъ рѣчекъ, имѣющій относительно малое територіальное распространеніе и 3) черноземъ рѣчныхъ долинъ, имѣющихъ иногда обширное територіальное распространеніе. Черноземъ перваго класса, расположенный на лессѣ и лессовидной глинѣ, прошелъ всѣ стадіи нормальнаго почвообразовательнаго процесса; черноземъ втораго класса „балочный аллювій“ образовался подъ вліяніемъ текучихъ водъ, наносившихъ и сортировавшихъ песчано-глинистый матеріаль, наконецъ, черноземъ третьяго класса находился и находится не только подъ вліяніемъ текучихъ водъ, но и подъ вліяніемъ вѣтра („эоловый черноземъ“ по Сибирцеву, б. м. точнѣ эолово-аллювіальное образованіе).

Наряду съ черноземомъ плато обширныхъ лессовыхъ равнинъ имѣются также типичныя черноземныя образованія, залегающія на глинахъ различныхъ отгѣнковъ цвѣта—почвы, отличающіяся примѣсью щебня, хряща, съ меньшей мощностью почвеннаго слоя, и потому близостью къ выходамъ породы, по преимуществу,—глинистыхъ сланцевъ. Обычно этотъ классъ чернозема въ сухомъ видѣ отличается

IV.

болѣе желтой, „шоколадной“ окраской въ отличіе отъ черной или темно-сѣрой окраски лессоваго чернозема и потому эта разновидность почвъ названа была шоколаднымъ черноземомъ.

Каждый изъ классовъ чернозема подраздѣляется на подклассы по глинистости: черноземъ плато, а равно и обыкновенный шоколадный черноземъ принадлежитъ къ глинистымъ или тяжелымъ суглинистымъ почвамъ; балочный аллювій является почвой по преимуществу глинистой; что касается золото-аллювіального чернозема, то мы имѣемъ здѣсь по преимуществу черноземную супесь.

По содержанію гумуса черноземныя почвы могутъ быть раздѣлены также на подклассы, при чемъ почвы плато содержатъ отъ 4 до 10% гумуса, остальные классы чернозема отличаются вообще меньшимъ содержаніемъ гумуса; почвы, содержащія ниже 4% гумуса, относятся уже къ черноземнымъ суглинкамъ, нашедшимъ для себя распространеніе по преимуществу по склонамъ; среди черноземныхъ супесей также имѣются представители съ меньшимъ содержаніемъ гумуса.

Наряду съ указанными черноземными почвами, покрывающими почти сполнъ всю территорію изслѣдованныхъ уѣздовъ, встрѣчены были нѣкоторыя разновидности, имѣющія не столько практической, сколько научный интересъ; таковы желтоземы, сѣроземы и мергелистые суглинки или такъ называемая „попельнуха“. Желтоземы на блюдаются по преимуществу по южнымъ склонамъ, они издали замѣтны своей характерной красновато-желтой окраской, при буреніи на глубину до одного метра эта окраска остается неизмѣнной; пылеватые безструктурные сѣроземы присущи сѣвернымъ или сѣверо-восточнымъ склонамъ, попельнуха также сѣраго цвѣта, рыхлая почва, образовавшаяся вслѣдствіе сноса въ долину продуктовъ разрушенія мергелистыхъ и известковыхъ породъ.

§ 3. Непосредственный валовой анализъ черноземныхъ почвъ обнаруживаетъ значительный процентъ, приходящійся на потерю при прокаливаніи, обусловленный нахожденіемъ въ черноземѣ, кромѣ воды и углекислоты карбонатовъ, значительнаго количества органическихъ веществъ. Эти органическія вещества, получившія названіе гумуса, обычно опредѣляются по количеству углекислаго газа, происшедшаго при ихъ сгораніи. Попытки выдѣлить изъ нихъ такъ называемую гуминовую кислоту привели къ заключенію, что мы имѣемъ здѣсь смѣсь разнообразныхъ растительныхъ и животныхъ продуктовъ разложенія (A. Baumann. Untersuchungen über die Humussäuren 1. Geschichte

über die Humussäuren („Mitteilungen der K. Bayer Moorkulturanstalt“. Heft. 3. Stuttgart. 1909. Стр. 52—123. А. Бауманъ. Изслѣдованія въ области гуминовыхъ кислотъ). Количество гумуса въ черноземныхъ почвахъ вообще колеблется въ широкихъ предѣлахъ, при чемъ низшій предѣлъ оцѣнивается содержаніемъ гумуса до 4%, въ то время какъ верхній предѣлъ достигаетъ до 16%. P. S. Kossowitsch. Die Schwarzerde. Tschernosiom. Internationale Mitteilung für Bodenkunde Band I, 1912. Стр. 199—354. P. С. Коссовичъ. Черноземъ).

Минеральную составную часть чернозема образуютъ кремнеземъ, глиноземъ, окись желѣза, окиси кальція и магнезія, окиси кальція и натрія, сѣрный, фосфорный и угольный ангидриды. Количество кремнезема колеблется въ широкихъ предѣлахъ отъ 50%—80%, окись алюминія измѣняется въ предѣлахъ отъ 7% до 20%, окись желѣза отъ 2% до 7%.

Во всѣхъ черноземныхъ почвахъ самыхъ разнообразныхъ мѣстностей Россіи количество глинозема всегда больше, чѣмъ количество окиси желѣза; это обстоятельство создаетъ крѣпко однообразный видъ діаграммъ, представляющихъ валовой составъ чернозема (Матеріалы по оцѣнкѣ земель Екатеринбургской губерніи. Выпускъ V, Бахмутскій уѣздъ, стр. 73, 74 и слѣд.). Количество гумуса лежитъ для одной и той же почвы въ предѣлахъ процентнаго содержанія окиси алюминія и окиси желѣза,—изъ приведенныхъ въ указанной статьѣ Коссовича 19 примѣровъ черноземныхъ почвъ только въ одномъ случаѣ количество гумуса больше, чѣмъ количество окиси алюминія; анализы почвъ Бахмутскаго уѣзда показываютъ, что въ случаѣ бѣдныхъ гумусомъ суглинковъ подобное отношеніе не имѣетъ мѣста: въ то время, какъ для богатыхъ гумусомъ черноземовъ (свыше 8% гумуса) указанная закономерность находитъ для себя полное приложеніе, имѣются какъ въ анализахъ Бахмутскаго уѣзда, такъ равно и въ таблицѣ Коссовича (loc. cit. стр. 316—317) немногіе примѣры, когда количество гумуса меньше, чѣмъ количество окиси желѣза.

Что касается содержанія другихъ веществъ, то количество окиси кальція, измѣняясь въ предѣлахъ отъ 1% до 5% превалируетъ надъ количествомъ окиси магнезія, лежащей въ предѣлахъ отъ 0,5% до 4%. Исключенія очень рѣдки: въ 19 примѣрахъ Коссовича имѣется лишь 4 таковыхъ примѣра; изъ 10 анализовъ Бахмутскаго уѣзда наблюдается только одно исключеніе изъ общаго правила. Точно такъ же изъ окисловъ щелочныхъ металловъ содержаніе окиси калия (колебанія отъ 1,3%—2,63%) всегда больше, чѣмъ содержаніе окиси натрія (изъ 10 анализовъ Бахмутскаго уѣзда имѣется лишь одно исключеніе).

VI.

Количество ангидридовъ сѣрнаго и фосфорнаго опредѣляется долями процента, въ то время, какъ содержаніе угольнаго ангидрида подвергается широкимъ предѣламъ и можетъ достигать до нѣсколькихъ процентовъ (въ почвахъ Славяносербскаго уѣзда имѣется указаніе, что для такъ называемой попельнухи, содержащей гумуса до 6⁰/₀, количество углекислаго газа доходило до 20⁰/₀ общаго состава). Въ нормальныхъ случаяхъ количество углекислоты карбонатовъ большею частью опредѣляется также долями процента.

Непосредственный выводъ изъ разсмотрѣнія данныхъ валового анализа заключается въ томъ, что черноземныя почвы представляютъ системы, образованныя переменнымъ количествомъ компонентовъ.

Можно бы было отсюда сдѣлать заключеніе, что въ почвѣ мы имѣемъ смѣсь различныхъ веществъ: силикатовъ, гуматовъ, карбонатовъ, сульфатовъ, комбинирующихся въ различныхъ относительныхъ количествахъ. Такому выводу, однако, противорѣчитъ тотъ фактъ, что химическія реакціи почвы не соотвѣтствуютъ реакціямъ компонентовъ;—искусственно составленная смѣсь изъ такихъ веществъ не отвѣчаетъ превращеніямъ, характеризующимъ почвенныя образованія, вотъ почему приходится допустить, на основаніи уже однихъ данныхъ валового анализа, что въ почвѣ мы имѣемъ продукты присоединенія, т. е. такія системы, которыя образованы цѣлыми частицами компонентовъ, но реакціи этихъ системъ отличаются отъ реакцій тѣхъ веществъ, изъ которыхъ система образована. Достаточно указать хотя бы на то, что обычными реактивами въ почвахъ нельзя обнаружить тѣхъ веществъ, которыя связаны съ гуминовыми кислотами, нельзя осадить кальція при помощи щавелевокислаго аммонія, нельзя открыть окиси желѣза желтой солью и т. п. (К. Д. Глинка. Новѣйшія теченія въ почвовѣдѣніи. „Почвовѣдѣніе“ 1910 г., стр. 9).

По вопросу о валовомъ анализѣ остается указать на содержаніе въ почвахъ азота, количество котораго достигаетъ до 0,4⁰/₀, при чемъ обнаруживается нѣкоторый параллелизмъ съ содержаніемъ гумуса и именно въ томъ смыслѣ, что болѣе богатая гумусомъ почвы содержатъ и большее количество азота (Матеріалы по Бахмутскому уѣзду, 98).

§ 4. Валовой составъ почвы, какъ выше было указано, опредѣляется двѣ ея главныя части: органическую, представленную гумусомъ и минеральную, представленную солями кремнезема, глинозема, фосфорнаго ангидрида, сѣрнаго ангидрида, угольнаго ангидрида; основаніями служатъ: окиси кальція, магнія, натрія.

VII.

Возможно выдѣлить органическую часть почвы, дѣйствуя на нее послѣдовательно слабой соляной кислотой и нашатырнымъ спиртомъ; процессъ разсматривается такъ, что при дѣйствіи соляной кислоты выдѣляется такъ называемая гуминовая кислота, которая однако остается распределенной въ нерастворимомъ остаткѣ. Послѣ промыванія остатка водой на послѣдній дѣйствуютъ нашатырнымъ спиртомъ,—происходитъ темный растворъ гуминовоамміачной соли. При обработкѣ послѣдняго вновь соляной кислотой происходитъ выдѣленіе гуминовой кислоты въ видѣ черныхъ хлопьевъ. Гуминовая кислота содержитъ отъ 45% до 50% углерода, 25%—35% кислорода, 4,3%—6% водорода и 3—6% азота; она содержитъ также зольныя вещества въ количествѣ отъ 3% до 6%. Уже изъ этихъ данныхъ слѣдуетъ, что гуминовая кислота представляетъ не чистое химическое соединеніе, а вещество очень сложнаго состава.

Наряду съ гуминовой кислотой отличаютъ въ почвѣ кислоты креновую и апокреновую, рассматривая эти кислоты какъ высшую степень окисленія гуминовой кислоты. Эти кислоты могутъ быть выдѣлены изъ амміачнаго почвеннаго раствора послѣ осажденія гуминовой кислоты. Соли креновой и апокреновой кислотъ являются растворимыми, онѣ легко выщелачиваются изъ почвы, переходятъ въ почвенныя воды, въ ключи, откуда происходитъ названіе креновой кислоты, какъ кислоты ключевой (Н. М. Сибирцевъ. Почвовѣдѣніе. II изданіе 1909 года. Стр. 167 и слѣд.).

Минеральная часть почвы изучалась по отношенію къ растворителямъ. Та часть минеральнаго состава почвы, которая извлекается десятипроцентной соляной кислотой представляетъ наибольшій интересъ, т. к. имѣется достаточно опытныхъ данныхъ, полученныхъ именно по этому методу. Почва обрабатывается соляной кислотой въ теченіе 10 часовъ при нагрѣваніи на водяной банѣ и затѣмъ изъ нерастворимаго остатка при помощи соды или ѣдкаго кали извлекается та кремневая кислота, которая освобождена изъ солей при первоначальномъ дѣйствіи соляной кислоты: Установился особый терминъ „цеолитная часть почвы“, подъ которымъ разумѣется сумма минеральныхъ веществъ, извлеченныхъ соляной кислотой и щелочью за вычетомъ углекислыхъ, сѣрнокислыхъ, и другихъ солей металловъ кальція и магнія. Нижеслѣдующая таблица даетъ сопоставленіе количества кремнезема валового анализа и соотвѣтствующія числа для цеолитной части:

SiO ₂ (валов. анализ)	81,47	81,02	59,81	68,14
Цеолитн. часть	10,8	10,8	18,2	24,9

VIII.

Уже изъ этихъ немногихъ чиселъ, взятыхъ изъ таблицы Коссовича (юсо сит стр. 316 и таблица XIX), видно, что между количествомъ цеолитной части и валовымъ содержаніемъ кремнезема для черноземныхъ почвъ не имѣется ни малѣйшаго соотношенія; иными словами солянокислая вытяжка не представляетъ собою насыщеннаго раствора по отношенію къ почвенному конгломерату, что и понятно, т. к. наряду съ кремнеземомъ, связаннымъ съ основаніями, можетъ быть переменное количество свободнаго кремнезема.

Соотвѣтственно тѣмъ же валовымъ анализамъ кремнезема имѣются слѣдующія послѣдовательныя количества кремнезема, извлекаемаго содой: 5,4; 5,41; 8,6; 13,29 и можно было бы думать, что здѣсь обнаруживается соотношеніе между цеолитной частью и кремнеземомъ вытяжки: количество первой почти вдвое болѣе количества кремнезема. На самомъ дѣлѣ въ указанной табл. XIX мы находимъ многочисленныя примѣры, когда количество цеолитовъ значительно больше, чѣмъ вдвое; иногда оно превосходитъ болѣе, чѣмъ въ три раза, иногда бываетъ менѣе двухъ и, такимъ образомъ, черноземная вытяжка не содержитъ кремнезема въ такомъ количествѣ, которое отвѣчало бы насыщенному раствору по отношенію, какъ къ общему кремнезему почвы, такъ и по отношенію къ общему количеству цеолитной части.

Переходя къ анализу отдѣльныхъ элементовъ той же таблицы XIX, мы усматриваемъ, что количество извлекаемаго соляной кислотой алюминія обыкновенно болѣе значительно, чѣмъ количество извлекаемое соляной же кислотой окиси желѣза; тѣмъ не менѣе имѣются случаи (3 изъ 50), когда наблюдается какъ разъ обратное отношеніе. Изъ десяти вытяжекъ почвъ Славяносербскаго уѣзда глиноземъ превалируетъ надъ окисью желѣза лишь въ двухъ случаяхъ, а изъ десяти вытяжекъ Бахмутскаго уѣзда во всѣхъ окиси алюминія извлекается меньше, чѣмъ окиси желѣза. Такимъ образомъ, приходится прійти къ выводу, что та часть почвы, которая извлекается соляной кислотой обладаетъ переменнымъ составомъ. Подобный выводъ подтверждается и такими колебаніями, какія наблюдаются въ относительномъ содержаніи окисей кальція и магнія съ одной стороны, калия и натрія—съ другой. Окись кальція въ 43 случаяхъ изъ 50 (табл. XIX) содержится въ большемъ количествѣ чѣмъ окись магнія. Въ Славяносербскихъ почвахъ, а равно и въ почвахъ Бахмутскихъ содержаніе окиси кальція больше, чѣмъ содержаніе окиси магнія. Окись калия, хотя и превалируетъ надъ количествомъ окиси натрія

во всѣхъ 50 случаяхъ упомянутой таблицы, но колебанія отношеній этихъ количествъ весьма значительны, повидимому и здѣсь нечего и думать о какомъ нибудь постоянствѣ отношеній.

Весьма поучительной представляется таблица XX стр. 320 цитированной выше статьи Коссовича. Авторъ, задаваясь цѣлью дать средній составъ цеолитной части, съ особенной яркостью подчеркнул широкія колебанія въ количествѣ отдѣльныхъ компонентовъ: 10 анализовъ изъ 50 для кремнезема показали столь значительное уклоненіе, что пришлось либо отказаться отъ вывода среднихъ величинъ, либо же заключить числа въ скобки, какъ неточныя; этотъ послѣдній путь и былъ избранъ авторомъ.

На основаніи вышеизложеннаго, необходимо прійти къ слѣдующему заключенію: количество извлекаемыхъ соляной кислотой компонентовъ колеблется въ весьма широкихъ предѣлахъ, и потому слѣдуетъ признать, что и та болѣе подвижная часть почвеннаго образованія, которая растворяется въ соляной кислотѣ, не представляетъ собой опредѣленнаго химическаго соединенія. Этотъ выводъ находится въ полномъ согласіи съ тѣмъ заключеніемъ, которое сдѣлано было въ предшествующемъ параграфѣ: почвы представляютъ собою продуктъ присоединенія, происшедшій за счетъ комбинаціи силикатовъ, карбонатовъ, сульфатовъ, а равно гуматовъ,—кальція, магнія, калия, натрія, наряду съ алюмосиликатами и алюминатами тѣхъ же основаній.

§ 5. Проф. Лембергомъ было установлено (ср. Яриловъ, статья въ „Почвовѣдѣніи“ за 1911 годъ, стр. 37), что цѣлый рядъ реакцій, идущихъ съ гидратами полевыхъ шпатовъ или цеолитами, аналогиченъ тѣмъ реакціямъ, которыя происходятъ въ почвѣ. Въ смыслѣ этого представленія могутъ быть разсматриваемы тѣ превращенія, которыми объясняется поглощеніе почвой различныхъ веществъ изъ растворовъ ихъ солей. Если на примѣръ, хлористый калий дѣйствуетъ на цеолитъ, то имѣетъ мѣсто ничто иное, какъ реакція двойного обмѣна: калий входитъ въ составъ цеолита, а кальцій вытѣсняется и переходитъ въ растворъ. Опыты Эйкгорна и Лемберга показываютъ, что при дѣйствіи на шабазитъ хлористаго натрія часть кальція замѣщается на натрій; при большомъ количествѣ растворенной соли можно вытѣснить весь кальцій и замѣнить его калиемъ или натріемъ; подобное замѣщеніе происходитъ въ эквивалентныхъ количествахъ и зависитъ, при прочихъ одинаковыхъ условіяхъ концентрацій и объема раствора, отъ природы основанія: калий вытѣсняетъ сильнѣе натрія и

потому въ почвахъ калий поглощается въ большихъ количествахъ, чѣмъ натрій. Этимъ объясняется и тотъ фактъ, что въ почвенной влагѣ или въ водныхъ вытяжкахъ изъ почвы находится больше окиси натрія, чѣмъ окиси калия, въ морской водѣ больше натрія и магнезія, чѣмъ калия и кальція. Подобно тому какъ устанавливается рядъ основаній по степени ихъ поглощенія, точно такъ же устанавливается и рядъ кислотъ: фосфорная кислота поглощается наиболѣе сильно, кремневая кислота слабѣе, а соляная, азотная и сѣрная кислоты вовсе не поглощаются.

Съ точки зрѣнія ученія Лемберга какъ поглотительная способность почвы, такъ равно явленія вывѣтриванія и гидратациі, суть явленія одного порядка обычныхъ химическихъ взаимодействій. Задача химіи почвы поэтому заключается лишь въ приложеніи установленныхъ въ химіи правильностей. Однако же сложный составъ почвы, перемѣнный составъ водныхъ и кислотныхъ вытяжекъ не даетъ возможности поставить дѣло изученія на вполне строгій и единственный путь, и наряду съ ученіемъ Лемберга развивается ученіе фанъ-Беммелена, согласно которому отправные пункты химіи почвы должны почерпать для себя основаніе въ химіи коллоидовъ.

„Вопросы, интересовавшіе Беммелена“, говоритъ Яриловъ (стр. 46), „были тѣ же самыя, что и Лемберга: явленія вывѣтриванія, гидратациі и поглощенія. Но если для послѣдняго вывѣтриваніе было превращеніемъ однихъ кристаллоидовъ въ другіе кристаллоиды же, то для перваго оно состояло въ переходѣ почвенныхъ особей изъ кристаллическаго состоянія въ коллоидное. Для одного присоединеніе и потеря воды продуктами вывѣтриванія—процессъ вполне умѣщающійся въ рамки химической формулы, для другого—явленіе, лишенное почти всякой закономерности. По одному процессы поглощенія—классическій примѣръ огромнаго значенія закона химическаго дѣйствія массъ, по другому—столь же классическое доказательство неприложимости законовъ химіи кристаллоидовъ съ коллоидомъ. Мѣсто почвенныхъ цеолитовъ занялъ теперь „коллоидный комплексъ гумата и силиката“. Изъ складочнаго мѣста кристаллическихъ продуктовъ вывѣтриванія почва превратилась въ „общество-коллоидныхъ тѣлъ“. „Чисто химическое соединеніе съ щелочными основаніями во главѣ претворилось въ аморфный сгустокъ гумусовыхъ веществъ, лишь механически увлекшихъ за собою щелочныя основанія. Главная роль отъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ основаній перешла къ полуторнымъ окисламъ и къ гумусу, послѣдній снова выступилъ на первый планъ, съ котораго въ 40 годахъ его удалили кристаллохи-

XI.

микъ. На мѣсто гумуса въ опалу попадаетъ съ этихъ поръ любимое дѣтище кристаллохимика—цеолиты, „эти сказочныя существа химико-геолога“. Власть надъ почвой ускользаетъ изъ рукъ кристаллохимика и переходитъ къ „коллоидоислѣдователю“.

§ 6. Согласно Эренбергу (Эренбергъ. Исслѣдованіе коллоидовъ въ отношеніи къ агрономической химіи, русскій переводъ въ журн. „Почвовѣдѣніе“), коллоиды почвы подраздѣляются на три группы: ненастоящіе, настоящіе и суспенсіи. Настоящими коллоидами являются кремневая кислота и гидраты окисей алюминія и желѣза; ненастоящіе коллоиды суть гумусовыя вещества, органическія слизи, глинистое вещество и бактеріи; въ понятіе суспенсіи включаются также глинистыя частички и бактеріи, а равно мельчайшія частички кварца полевого шпата, слюды и другихъ обломковъ породы.

Процессы, происходящіе въ почвѣ, могутъ быть объясняемы либо за счетъ процессовъ физико-механическихъ, либо же чисто химическими взаимодействіями. Физикомеханическія причины сводятся къ свертыванію коллоидовъ подъ вліяніемъ различныхъ внѣшнихъ условій; такъ, напримѣръ, благопріятное вліяніе мороза на пахотную землю объясняется коагулирующимъ дѣйствіемъ низкой температуры: свернувшіеся коллоиды препятствуютъ смыванію частичекъ почвы, вслѣдствіе чего почва, частички которой разъединены расширеніемъ замерзающей воды, остается рыхлой. Почва, сдѣлавшаяся рыхлой, вслѣдствіе процессовъ коагуляціи, естественно становится болѣе проницаемой, какъ для воздуха, такъ и для воды. Зернистая структура пахотной земли можетъ вызываться далѣе свертываніемъ коллоидовъ подъ вліяніемъ извести, которая, давая съ водою положительно заряженные іоны кальція, будетъ дѣйствовать свертывающимъ образомъ на отрицательно заряженные коллоиды почвы. Наоборотъ — отрицательныя іоны должны усиливать стойкость зелей и потому почва въ присутствіи отрицательно заряженнаго іона будетъ давать не зернистую структуру, а чрезвычайно неблагопріятное плотное сложеніе. На этомъ основаніи причиной плотнаго сложенія глинистыхъ солонцевъ является щелочная реакція водной ихъ вытяжки и именно на томъ основаніи, что щелочность опредѣляется отрицательными гидроксильными іонами.

Въ объясненіяхъ химическихъ процессовъ почвы, базируясь на химіи коллоидовъ, наблюдается какъ бы нѣкоторая неустойчивость и неопредѣленность выводовъ; такъ, напримѣръ, накопленіе въ подзо-

ХІІ.

листныхъ почвахъ значительныхъ количествъ кремнево́й кислоты ставится въ связь съ кислой реакціей водной вытяжки подзолистыхъ почвъ (положительные іоны водорода свертываютъ отрицательные золи кремнево́й кислоты), въ латеритахъ золи кремнево́й кислоты просачиваются въ глубину, что ставится въ связь съ нейтральной реакціей латеритныхъ почвъ. Такъ какъ „гидратъ окиси желѣза въ подзолистыхъ почвахъ и латеритахъ относится къ свертыванію какъ разъ наоборотъ, то я“ говоритъ Эренбергъ „объяснилъ бы это явленіе противоположнымъ коллоиду кремнево́й кислоты электрическимъ зарядомъ. Въдь послѣдній, при существующихъ въ почвѣ условіяхъ обладаетъ большею частью отрицательнымъ зарядомъ, коллоидъ же желѣза—положительнымъ зарядомъ“ (стр. 191).

Приведенная нами цитата показываетъ, что зарядъ коллоида не является признакомъ безусловно неизмѣннымъ. Въ частности, что касается коллоидальнаго гидрата окиси желѣза, то въ литературѣ имѣются діаметрально-противоположныя указанія ¹⁾, чѣмъ и обуславливается нерѣшительность въ приложеніи къ химіи почвы.

§ 7. Разсмотрѣніе почвенныхъ процессовъ съ точки зрѣнія коллоидальной химіи выдвигаетъ на первую очередь вопросъ о количествѣ въ почвѣ коллоидальныхъ веществъ. Фанъ-Беммеленъ отличалъ въ почвѣ два продукта вывѣтриванія: одинъ изъ нихъ растворимъ въ горячей концентрированной соляной кислотѣ, а второй растворимъ въ кислотѣ сѣрной. Имѣется весьма много возраженій противъ того, чтобы продукты вывѣтриванія фанъ-Беммелена отождествлять съ коллоидальной частью почвеннаго образованія. Согласно Штреммъ (Dr. H. Stremme. Die Bestimmung des Kolloidgehaltes im Boden. Почвовѣдѣніе т. XIII, 1911 г. стр. 25), соляная кислота, которую примѣнялъ фанъ-Беммеленъ, слишкомъ крѣпка, ибо она очень скоро коагулируетъ выдѣлившуюся кремневою кислоту послѣ растворенія. Мы произвели опытъ съ діализаторомъ, примѣнивъ толстый свѣжій свиной пузырь, какъ полупроницаемую перепонку, такъ какъ остальные перепонки не годились. Оказалось, что больше четверти растворенной окиси желѣза прошло сквозь перепонку, такъ что, вѣроятно, только остатокъ, но во всякомъ случаѣ не все, находилось въ коллоидальномъ растворѣ. Авторъ указываетъ далѣе, что, примѣняя укусунокъ кислоты въ нормальномъ растворѣ, точно такъ же не удастся опредѣ-

¹⁾ По Шпрингу коллоидальный гидратъ окиси желѣза перемѣщается къ катоду, а по Лотермозеру къ аноду. (См. Arthuz Müller. Allgemeine Chemie der Kolloide 1907, стр. 43).

лить этимъ способомъ количество коллоидовъ. Можно утверждать à priori, что нѣтъ возможности найти такого растворителя, который бы исключительно ихъ переводилъ въ растворъ и не растворялъ бы составныхъ частей почвы, находящихся въ кристаллическомъ состояніи.

Согласно Энделю, коллоидальная часть породы опредѣляется слѣдующимъ образомъ: изъ изслѣдуемой породы готовится шлифъ, который обрабатывается растворомъ кислотнаго фуксина, часть шлифа окрашивается въ красный цвѣтъ. На негативѣ микрофотографіи эти красныя части шлифа выйдутъ свѣтлыми, такъ какъ красныя лучи не дѣйствуютъ на галоидное серебро пластинки; на позитивѣ же эти части будутъ темными. Если изъ бумажнаго позитива темныя мѣста вырѣзать и взвѣсить, то возможно установить примѣрно, сколько окрашеннаго вещества находилось на шлифѣ. Этотъ способъ въ примѣненіи къ опредѣленію коллоидальныхъ частей почвеннаго образования не даетъ надежныхъ результатовъ, такъ какъ, согласно Штреммѣ (*loco cit*), въ интенсивно красный цвѣтъ окрашиваются не только коллоиды, но и кристаллическій каолинъ, а именно каолинъ или каолинообразныя остатки широко распространены въ почвѣ.

Методъ А. Шлея основывался на томъ предположеніи, что краснія вещества всасываются главнымъ образомъ коллоидами и потому количество коллоидовъ будетъ пропорціонально количеству краски. Этотъ изслѣдователь обрабатывалъ глину растворомъ малахитовой зелени и потомъ колориметрически опредѣлялъ количество поглощенной краски. Малахитовая зелень, однако, оказалась неподходящей, такъ какъ кристаллическая углекислая известь, а равно ея водный растворъ обезцвѣчиваютъ эту краску. Штремме обратился къ примѣненію метиленовой сини, при чемъ параллельно всѣ изслѣдованныя породы испытывались на гигроскопичность, понимая подъ послѣдней то количество воды, которое поглощается коллоидомъ, если его предварительно обезводитъ въ пустотѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ. Между количествомъ поглощенной метиленовой сини и гигроскопичностью обнаруженъ былъ нѣкоторый параллелизмъ, затѣмъ подобный же параллелизмъ имѣлъ мѣсто по сравненію съ количествомъ кремнезема въ солянокислой вытяжкѣ, и въ то же время, не замѣчено было никакой правильности по сравненію съ количествомъ окисловъ желѣза и алюминія. Такимъ образомъ и этотъ послѣдній методъ едва ли годится для опредѣленія количества коллоидовъ.

§ 8. Анализируя сказанное по приложенію химіи коллоидовъ къ объясненію почвенныхъ процессовъ, мы логически должны прийти къ

XIV.

заключенію, что нѣтъ возможности дальнѣйшихъ изслѣдованій, оставаясь только на этомъ пути. Если мы согласимся съ тѣмъ, что явленіе поглощенія основаній изъ растворовъ ихъ солей сводится къ поглощенію свернувшимся золемъ, то мы должны будемъ количественно прослѣдить содержаніе золей въ почвѣ. Попытки найти подходящія къ тому методы не даютъ надежныхъ результатовъ. Не менѣе печально положеніе вопроса и съ теоретической стороны. Согласно основному положенію химіи коллоидовъ, мы должны разсматривать коллоидальное *состояніе* вещества, а въ зависимости отъ введенія тѣхъ или иныхъ реактивовъ для опредѣленія количества коллоидовъ, почвенныя образованія могутъ переходить изъ состоянія кристаллическаго въ состояніе коллоидальное. Вся исторія введенія химіи коллоидовъ для объясненія почвенныхъ процессовъ удивительно напоминаетъ исторію такъ называемой „почвенно-цеолитной гипотезы“. Наблюдая, что почва способна обмѣниваться основаніемъ съ притекающими къ ней соляными растворами, и что къ такой же реакціи способны цеолиты, изслѣдователи заключали, что въ почвѣ имѣются именно цеолиты. Д. Глинка (Почвовѣдѣніе, учебникъ, изд. 1908 г., стр. 181 и сл.) рядомъ сопоставленія фактическихъ данныхъ показалъ, что цеолитовъ въ почвѣ нѣтъ. „Непосредственно никто и никогда въ почвахъ цеолитовъ не видалъ; мало того, изучавшіе минералогическій составъ почвы изслѣдователи утверждали даже, что цеолиты представляютъ такую же рѣдкость въ почвенныхъ массахъ, какъ нефелинъ или лейцитъ“. Отъ цеолитной гипотезы сохранился до настоящаго времени терминъ „цеолитная часть почвы“ для обозначенія того количества силикатовъ, алюмо- и ферри-силикатовъ, кальція, магнія, калия и натрія, которое извлекается десятипроцентной соляной кислотой съ послѣдующей обработкой ѣдкой щелочью. Эта цеолитная часть почвы получила у фанъ-Беммелена новый терминъ „продукта вывѣтриванія“ и съ этой же частью стали связывать понятіе о количествѣ золей въ почвѣ. Такимъ образомъ, оставаясь на почвѣ факческаго матеріала, приходится прійти къ заключенію, что термины: „цеолитная часть почвы“, „продуктъ вывѣтриванія“, „абсорціонныя соединенія“ не вносятъ какихъ либо новыхъ фактовъ въ химію почвы. И если цеолиты окончили свое существованіе, то, повидимому, та же участь ожидаетъ и почвенные коллоиды: цеолитовъ никто не видалъ въ почвѣ, количество коллоидовъ въ почвѣ опредѣлить невозможно. Наиболее важнымъ, мнѣ думается, служить фактъ поглощенія основанія изъ растворовъ солей; это поглощеніе совершается въ эквивалентныхъ количествахъ и несомнѣнно избирательной натурой: окись калия, на-

примѣръ, поглощается въ большемъ количествѣ, чѣмъ окись натрія. Этотъ фактъ не можетъ быть объясненъ путемъ механическаго поглощенія. Здѣсь имѣетъ мѣсто избирательность, на первую очередь выступаетъ влияніе химическаго сродства, а отсюда, какъ слѣдствіе, вытекаетъ то положеніе, что химія почвенныхъ процессовъ должна разсматриваться съ точки зрѣнія общей химіи.

§ 9. Органическая часть почвеннаго образованія или гумусъ заключаетъ въ своемъ составѣ такъ называемыя гуминовыя кислоты (§ 3). Эти послѣднія наряду съ углеродомъ, водородомъ и кислородомъ содержатъ азотъ, который не выдѣляется изъ нея тѣми способами, какими выдѣляется амміакъ изъ его солей, откуда можно заключить, что азотъ входитъ въ составъ гуминовыхъ кислотъ; точно также сѣра, входящая въ составъ гуминовой кислоты, не осаждается хлористымъ баріемъ, фосфоръ-молибденово-амміачной солью и т. д. Отсюда слѣдуетъ, что гумусовое вещество чернозема не представляетъ собой типичной кислоты, что на ряду съ карбоксильными группами имѣются б. м. въ составѣ спиртовыя гидроксильныя группы (согласно Густавсону) фенольныя водныя остатки (согласно Генезелю), альдегидныя и фенольныя группы, (согласно Рейминцеру). Можно идти въ этомъ направленіи дальше, допуская, что азотъ гуминовой кислоты по свойствамъ своимъ соотвѣтствуетъ азоту амидовъ (Дояренко) и т. д. Какъ бы то ни было, гуминовая кислота и вообще кислоты гумуса представляются веществами съ опредѣленными химическими функціями. Въ гумусѣ мы имѣмъ соли гуминовыхъ кислотъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ быть можетъ вещества, подобныя сложнымъ эфирамъ, образованнымъ за счетъ гидроксильныхъ остатковъ гуминовыхъ кислотъ и такими кислотами, какъ фосфорная и кремневая кислота. Можно разсматривать гумусъ съ другой стороны, какъ сложное образованіе изъ цѣлыхъ частицъ гуматовъ, силикатовъ и фосфатовъ. Подобныя образованія входятъ въ общую категорію продуктовъ присоединенія.

Минеральная составная часть почвы прежде всего опредѣляется присутствіемъ кремнезема, который въ значительной своей части входитъ въ составъ алюмо- и феррисиликатовъ, алюминій и желѣзо встрѣчаются въ видѣ разнообразнаго состава гидратовъ, образуютъ съ кремнеземомъ упомянутые выше алюмо- и феррисиликаты; кальцій и магній входятъ также въ составъ силикатовъ, а равно углекислыхъ, фосфорнокислыхъ и сѣрнокислыхъ солей; калий и натрій имѣются въ составѣ силикатовъ. Изъ этихъ указаній (подробности см. К. Д. Глинка. Почвовѣдѣніе (учебникъ). Спб. 1908 г., стр. 242 и предисл.) слѣду-

еть, что почва состоитъ изъ цѣлыхъ молекулъ солей различныхъ кислотъ, главнымъ образомъ, кремнезема и глинозема. Ангидридная натура этихъ окисловъ крайне слаба и потому соли этихъ кислотъ легко подвергаются гидролизу подъ влияніемъ воды. За счетъ гидролиза происходятъ новыя образованія, состоящія также изъ цѣлыхъ частицъ компонентовъ; такимъ образомъ, минеральная часть почвы представляетъ также ту категорію химическихъ образованій, которая объединяется общимъ терминомъ продуктовъ присоединенія.

Можно было бы выдѣлить изъ почвы кусочки породы, осколки минераловъ и тому подобныя механическія примѣси и разсматривать затѣмъ болѣе подвижной остатокъ въ качествѣ продукта присоединенія. Но представляется возможнымъ не дѣлать подобнаго выдѣленія, исходя изъ нижеслѣдующихъ сопоставленій. Подъ продуктами присоединенія разумѣются образованія вообще изъ цѣлыхъ частицъ компонентовъ, физическія свойства продукта присоединенія могутъ подвергаться измѣненіямъ, которыя однако выражаются въ различной степени интенсивности. На основаніи такого положенія, съ одной стороны, каждая механическая смѣсь будетъ продуктомъ присоединенія: физическія свойства смѣси будутъ слагаться безъ измѣненія изъ свойствъ компонентовъ, съ другой стороны, къ продуктамъ присоединенія будутъ относиться и такія комбинаціи, въ которыхъ измѣненія физическихъ свойствъ проявятся въ высокой степени интенсивно: удѣльный вѣсъ, на примѣръ, продукта присоединенія будетъ меньше, чѣмъ то соотвѣтствуетъ удѣльнымъ вѣсамъ компонентовъ, продуктъ присоединенія получитъ опредѣленную и отличную отъ компонентовъ окраску и т. п.

Что касается химическихъ свойствъ продукта присоединенія, то такыя будутъ проявляться также въ различной степени интенсивности. И въ длинномъ ряду представителей продуктовъ присоединенія найдутся и такія вещества, химическія свойства которыхъ абсолютно не будутъ отличаться отъ химическихъ свойствъ компонентовъ. Въ этомъ смыслѣ, всякая механическая смѣсь можетъ быть отнесена къ продуктамъ присоединенія, причемъ, разумѣется, для такой смѣси всѣ признаки химическихъ соединеній характеризуются нулевымъ значеніемъ ихъ интенсивности.

При постепенномъ развитіи химіи на основаніи фактическаго матеріала были установлены опредѣленные основные признаки химическихъ соединеній, которые нашли для себя окончательное выраженіе подъ формой такъ называемыхъ основныхъ законовъ химіи. Каждый изъ такихъ законовъ включаетъ въ себя цѣлую совокупность призна-

ковъ, и подъ названіемъ химическихъ соединеній разумѣются такія вещества, признаки которыхъ соотвѣтствуютъ указаннымъ законамъ, иными словами—интенсивность признаковъ, опредѣляемыхъ основными законами химіи, находитъ полное выраженіе для тѣхъ веществъ, которыя носятъ названіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Въ этомъ смыслѣ, напримѣръ, хлористый натрій, какъ опредѣленное химическое соединеніе, обладаетъ всей совокупностью признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ постоянства состава: каково бы ни было взаимное отношеніе количествъ, взятыхъ въ реакцію натрія и хлора, составъ хлористаго натрія будетъ отвѣчать тому опредѣленному отношенію, которое дается соединительными вѣсами натрія 23 и хлора—35,5. Соотвѣтственно правилу валентности хлористый натрій при реакціяхъ съ другими веществами проявитъ возможность эквивалентной замѣны, а соотвѣтственно закону дѣйствія массъ будетъ обнаруживать при реакціяхъ опредѣленные концентрации натрія и хлора. И, наконецъ, согласно правилу фазъ, хлористый натрій, принимая участіе въ разновѣсіяхъ въ неоднородной средѣ, будетъ являться обособленной фазой и, входя таковой въ учетъ числа фазъ, станетъ обуславливать соотвѣтственное уменьшеніе числа степеней свободы равновѣсной системы. Для случая механической смѣси вся совокупность указанныхъ признаковъ подвергается полному затуханію; въ продуктахъ же присоединенія могутъ подвергаться затуханію нѣкоторые изъ этихъ признаковъ и такимъ образомъ различіе между механической смѣсью и продуктами присоединенія съ одной стороны и между продуктами присоединенія и химическими соединеніями—съ другой не будетъ различіемъ принципиальнаго характера. Подобный взглядъ можно пояснить слѣдующимъ сопоставленіемъ:

а) Механическія смѣси.

Интенсивность
всѣхъ признаковъ
равна нулю.

в) Продукты присоединенія.

Интенсивность нѣ-
которыхъ призна-
ковъ подверглась
затуханію.

с) Химическія соединенія.

Всѣ интенсивности
нашли опредѣлен-
ное выраженіе.

§ 10. Разработка вопросовъ, касающихся признаковъ тѣхъ веществъ, которыя получили общее названіе продуктовъ присоединенія, подвигается сравнительно медленно, но тѣмъ не менѣе уже въ настоящее время имѣется цѣлый рядъ фактовъ, дающихъ возможность приложить ученіе о продуктахъ присоединенія къ объясненію процессовъ, происходящихъ въ почвѣ. По характеру своего образованія съ полной опредѣленностью выдѣляется та группа продуктовъ при-

соединенія, составъ которой подчиняется правилу валентности, причемъ эти вещества могутъ быть получены, по крайней мѣрѣ двумя способами съ сохраненіемъ ихъ состава. Затѣмъ, мы имѣемъ группу продуктовъ присоединенія, образующихся лишь однимъ единственнымъ способомъ, при чемъ, однако, составъ образования подчиняется правилу валентности. Если, на примѣръ, хлористый цинкъ образуетъ продукты присоединенія — амміакаты съ двумя и шестью частицами NH_3 , составъ которыхъ подчиняется правилу валентности, то тѣмъ не менѣе эти два амміаката будутъ принадлежать къ разнымъ группамъ: біамміакатъ можетъ быть полученъ двумя способами — непосредственнымъ насыщеніемъ сухой соли амміакомъ, и при пропусканіи газообразнаго амміака черезъ спиртовой растворъ хлористаго цинка, что же касается гексамміаката, то онъ получается единственнымъ способомъ — насыщеніемъ сухой соли газообразнымъ амміакомъ. Такимъ образомъ гексамміакатъ по сравненію съ біамміакомъ будетъ характеризоваться затуханіемъ интенсивности тѣхъ признаковъ, которые объединяются подъ формулой закона постоянства состава.

При установленіи индивидуальности химическаго соединенія, оказываетъ незамѣнимую услугу приложеніе закона дѣйствія массъ. Химическое соединеніе посылаетъ въ однородную газообразную и жидкую среду опредѣленное количество продуктовъ своего распада. Углекальціевая соль даетъ при данной температурѣ опредѣленную упругость углекислаго газа и окиси кальція. Упругость послѣдняго, какъ твердаго тѣла очень мала и практически приходится считаться съ упругостью выдѣляющагося углекислаго газа. Эта послѣдняя величина остается постоянной, независимо отъ количества углекальціевой соли, оставшейся неразложенной. Точно также химическое соединеніе посылаетъ въ растворъ опредѣленныя концентраціи своихъ компонентовъ, и до тѣхъ поръ, пока въ присутствіи раствора будетъ оставаться хотя бы самое малое количество нерастворившагося вещества, концентраціи компонентовъ въ растворѣ будутъ имѣть опредѣленныя величины, характеризующія растворимость даннаго вещества. Эта опредѣленная величина растворимости характеризуетъ, въ свою очередь, тѣ системы, которыя носятъ названіе истинныхъ растворовъ.

Если мы возьмемъ продуктъ присоединенія сѣрнокадміевой соли и воды составъ $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, то составъ этого гидрата не подчиняется правилу валентности, причемъ однако индивидуальность этого соединенія устанавливается соотвѣтственно постоянной упругости выдѣляющагося водянаго пара и, такимъ образомъ, если совокупность признаковъ, опредѣляемыхъ правиломъ валентности подверглась для

этого вещества затуханію, то тѣ признаки, которые опредѣляются закономъ дѣйствія массъ, находятъ для себя полное выраженіе. Въ случаѣ такого продукта присоединенія какъ шабазитъ—представитель цеолитовъ, мы наблюдаемъ и затуханіе признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ дѣйствія массъ: упругость диссоціаціи этого гидрата при данной температурѣ не остается постоянной¹⁾.

Если мы будемъ разсматривать соотношеніе концентрацій компонентовъ въ растворахъ, то здѣсь также обнаружимъ не мало примѣровъ постепеннаго затуханія признаковъ. Если на хлористый цинкъ въ водномъ растворѣ подѣйствовать амміакомъ, то вмѣстѣ съ ростомъ концентраціи амміака будетъ увеличиваться количество выпадающаго осадка. Въ этой области возрастающаго осадка на днѣ будетъ лежать продуктъ присоединенія, образованный молекулами хлористаго цинка и гидрата окиси цинка. Растворъ надъ этимъ веществомъ будетъ обладать признаками истиннаго раствора въ томъ смыслѣ, что концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ будутъ подчиняться закону дѣйствія массъ (В. Куриловъ. Ж. Р.-Ф. X. O. т. 38, стр. 820).

Съ дальнѣйшимъ увеличеніемъ концентраціи амміака на данное количество цинковой соли наступитъ такой моментъ, когда мы перейдемъ къ области убывающихъ осадковъ. Въ этой послѣдней области на днѣ мы имѣемъ попрежнему продуктъ присоединенія изъ молекулъ хлористаго цинка и гидрата окиси цинка, но этотъ продуктъ присоединенія уже будетъ характеризоваться признаками, отличными отъ продукта присоединенія въ области возрастающаго осадка. Въ послѣднемъ случаѣ, продуктъ присоединенія сохранялъ свой составъ, несмотря на измѣненіе концентрацій вводимаго амміака. Въ области убывающихъ осадковъ съ измѣненіемъ концентрацій измѣняется также и составъ продукта присоединенія. Для него подверглись затуханію какъ совокупность признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ постоянства состава, такъ и совокупность признаковъ, опредѣляемыхъ правиломъ валентности. Мало того—концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ въ растворѣ показываютъ, что затухли признаки, опредѣляемые закономъ дѣйствія массъ: мы имѣемъ предъ собою уже не истинный растворъ, а ложный или псевдо-растворъ.

1) Подробности см. *Куриловъ* „Классификація продуктовъ присоединенія по принципу интенсивности“. Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества, т. 44, стр. 281 (1912 г.), часть химическая и другія статьи того же автора.

Происхождение таких ложных растворов можно было свести к тому, что тѣло, лежащее на днѣ, посылаетъ въ растворъ не молекулы, а гранулы, и въ этомъ смыслѣ, все наблюдаемое мною явленіе перехода изъ области возрастающаго въ область убывающаго осадка трактуется какъ переходъ отъ кристаллоидовъ къ коллоидамъ.

Что жидкая фаза въ области убывающихъ осадковъ являлось разнородной подтверждалось наблюдениемъ опалесценціи, а впоследствии съ примѣненіемъ ультрамикроскопа, можно было непосредственнымъ глазомъ наблюдать неоднородность псевдораствора.

Новый рядъ изслѣдованій изъ этой области, (Зубковская Ж. Р. Ф. X. О. т. 38, стр. 820, Стасевичъ, т. 43 стр. 354) показалъ съ несомнѣнностью, что явленія подобныя наблюдаемымъ носятъ общій характеръ и, что въ той группѣ продуктовъ присоединенія, для которыхъ подверглась затуханію совокупность признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ дѣйствія массъ, въ равновѣсной съ продуктомъ присоединенія жидкости мы имѣемъ ничто иное, какъ дисперсную фазу коллоида. Такимъ образомъ рѣшенъ былъ вопросъ о непрерывности перехода отъ кристаллическихъ тѣлъ къ коллоидальнымъ, установлена была цѣлая категорія продуктовъ присоединенія, которая посылала въ жидкую среду надъ ней не молекулы, а гранулы.

Интересно было прослѣдить далѣе судьбу этихъ гранулъ. Тѣ наблюденія, которыя имѣются въ моемъ распоряженіи показываютъ, что гранулы псевдорастворовъ претерпѣваютъ измѣненіе во времени, что онѣ способны отлагаться на дно, причемъ однако обнаруживаютъ въ дальнѣйшемъ измѣнчивость, даютъ продукты распада и тѣмъ—начало къ образованію новыхъ продуктовъ присоединенія.

Здѣсь снова отмѣчается различіе въ отношеніяхъ истинныхъ растворовъ къ псевдорастворамъ. Въ случаѣ истиннаго раствора достиженіе состоянія равновѣсія можетъ также требовать значительнаго промежутка времени, однако же тѣло, лежащее на днѣ, будетъ во все время достиженія состоянія равновѣсія сохранять свой составъ. Въ томъ случаѣ, когда будетъ лежать на днѣ продуктъ присоединенія съ затухшими интенсивностями, съ теченіемъ времени составъ этого продукта будетъ подвергаться измѣненіямъ.

Указанная категорія явленій поставила вопросъ по изученію продуктовъ присоединенія на очень широкую и прочную базу: обобщеніями, полученными исходя изъ такого взгляда, объединились въ одно цѣлое обширныя категоріи превращеній, сюда вошли всѣ тѣ

случаи, когда осадокъ растворяется въ избыткѣ реактива, далѣе, случай гидролиза, наконецъ разнообразныя случаи пептизации, подобной пептизации сѣрнистаго кадмія въ зависимости отъ сѣрово-дорода. Однимъ словомъ, въ эту область вошли очень многіе способы образованія коллоидовъ.

Казалось бы логически необходимо сдѣлать было общій выводъ именно въ томъ смыслѣ, что золи или псевдорастворы суть ничто иное, какъ дисперсныя фазы, находящіяся въ равновѣсїи съ продуктами присоединенія затухшихъ интенсивностей, но такому логическому заключенію стоялъ на пути неоднократно отмѣченный фактъ, что гели коллоидовъ обладаютъ сотовой структурой. Съ нашей точки зрѣнія, гели коллоидовъ суть ничто иное, какъ продукты присоединенія той категорїи, для которой подверглись затуханію интенсивности признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ постоянства состава, правиломъ валентности и закономъ дѣйствія массъ и какъ таковые продукты присоединенія они не могли являться какъ бы нѣкоторыми особями съ характернымъ морфологическимъ сложеніемъ.

§ 11. Въ декабрѣ прошлаго года вышла работа В. Бахманна по изслѣдованію ультрамикроскопической структуры желатины (Wilhelm Bachmann. Zeitchr für anorganische Chemie, Band 73, Heft 2, страница 125). Въ выводахъ своей работы, авторъ говоритъ слѣдующее: „1) процессъ желатинированія для желатины, агаръ-агара и кремневой кислоты, который приводитъ къ образованію видимыхъ элементовъ студня, протекалъ подобнымъ образомъ для этихъ трехъ веществъ; 2) желатинированіе обнаруживаетъ сходство съ отслаиваніемъ и кристаллизацией; ультрамикроскопическій видъ застывшаго студня позволяетъ предположить родъ кристаллизаціи въ то время, какъ типическія явленія застыванія говорятъ какъ бы за родъ отслаиванія (Entmischung); 3) ультрамикроскопическое теченіе процессовъ комкованія при старѣющихъ, слабо концентрированныхъ растворахъ желатины, обнаружило сначала увеличеніе роста субмикронныхъ до величины элементовъ студня, которые въ концѣ концовъ соединились въ хлопья. Большею частью микроскопическая натура элементовъ студня при этихъ процессахъ была рѣзко выражена; 4) масса студня желатины, агаръ-агара и кремневой кислоты дифференцируется на ультрамикроскопическіе и микроскопическіе элементы, которые, по порядку ихъ величины, лежатъ на предѣлѣ разрѣшающей силы микроскопа. Структура студня имѣетъ *зернистый видъ* и, наконецъ, 5) „сотовая структура“, которую наблюдалъ Бютчли въ обыкно-

венномъ микроскопѣ, можетъ объясняться различно, во всякомъ случаѣ, это не есть та структура, которая присуща неизмѣнному студню; 6) структура студней является значительно болѣе тонкой, тѣмъ то соотвѣтствуетъ сотовой теоріи Бютчли; 7) при помощи ультрамикроскопа были изслѣдованы твердые гели кремневой кислоты; изслѣдованіе показало, что структура твердыхъ гелей крайне тонкая и большею частью амикроскопическая. Замѣченныя Бютчли сотовыя структуры суть явленіе кажущееся и скоропреходящее и не представляетъ истиннаго характера структуры геля кремнезема".

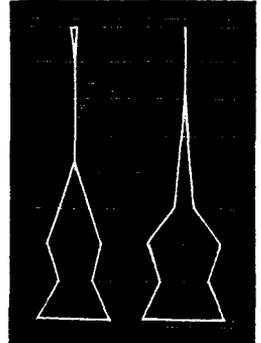
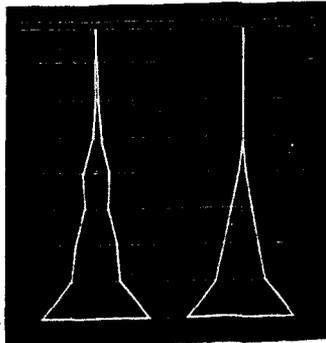
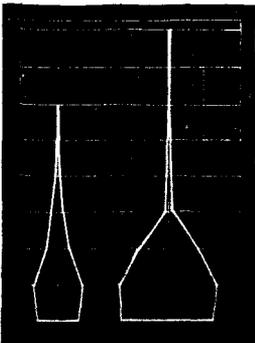
Указанная работа Бахманна произведена въ лабораторіи проф. Джигмонди въ Геттингенѣ и носитъ точный характеръ работъ присущихъ Джигмонди, какъ одному изъ создателей ультрамикроскопическаго метода. Выводами этой работы уничтожается послѣдняя нерѣшимость въ общемъ заключеніи о природѣ коллоидальныхъ растворовъ. Въ очень большомъ числѣ случаевъ (а быть можетъ и всегда), гели суть ничто иное, какъ продукты присоединенія съ затухшими интенсивностями признаковъ химическихъ соединений, а золи суть дисперсныя фазы, равновѣсныя съ такими продуктами присоединенія.

§ 12. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ („Почвовѣдѣніе“, 1908) мною было показано, что почва, по характеру своего образованія и свойствамъ, должна занимать промежуточное положеніе между продуктами присоединенія и коллоидами. Опираясь я тогда на эволюціонный принципъ въ приложеніи его къ химіи, согласно которому почвенныя образованія, будучи промежуточнымъ членомъ эволюціоннаго ряда, должны были проявлять признаки ближайшихъ сосѣднихъ членовъ, а такими сосѣдями съ одной стороны были продукты присоединенія вообще, а съ другой—вещества коллоидальныя. За истекшіи со времени упомянутаго доклада промежутокъ времени въ моей лабораторіи ставились опыты съ цѣлью прецизирования свойствъ продуктовъ присоединенія. Эти изслѣдованія, какъ мы видѣли (§ 10) конечнымъ своимъ выраженіемъ дали возможность произвести классификацію продуктовъ присоединенія и, что особенно важно по отношенію къ химіи почвы привели къ выводу о томъ, что почвенные гели въ минеральной и органической своей части суть ничто иное, какъ продукты присоединенія, а золи почвы представляются псевдорастворами, происшедшими за счетъ распыленія въ водѣ грануль продуктовъ присоединенія почвеннаго образованія.

Указанная точка зрѣнія позволяетъ дать объясненіе не только состава почвеннаго образованія, но и процессовъ вывѣтриванія и по-

глощенія, а эти процессы являются особенно характерными для химіи почвы.

Валовой химическій составъ (§ 3) свидѣтельствуесть, что почва не представляетъ какого нибудь опредѣленнаго химическаго соединенія. Это есть сложное образование, происшедшее комбинаціей силикатовъ, алюмосиликатовъ, гуматовъ, гидратовъ полуторныхъ окисловъ переменнаго состава,—однимъ словомъ, передъ нами имѣется продуктъ присоединенія, образованный изъ цѣлыхъ частицъ разнообразныхъ компонентовъ. Такой продуктъ присоединенія очень близокъ по переменному составу своему къ механическимъ смѣсямъ порошковыхъ тѣлъ, по химическимъ же отношеніямъ такая смѣсь проявляетъ замѣтное отличіе отъ свойствъ компонентовъ. При дѣйствіи такого реактива, напримѣръ, какъ соляная кислота, въ растворъ переходятъ переменныя количества компонентовъ и при томъ такъ, что количества эти не соотвѣтствуютъ ихъ нормальной растворимости, что доказывается измѣнчивыми количествами составныхъ частей целитной части почвы (§ 4). Нижеслѣдующія діаграммы иллюстрируютъ разнообразіе состава соляно-кислой вытяжки. Въ этихъ діаграммахъ представлены послѣдовательно количества кремнезема, глинозема, окиси желѣза, окиси кальція, окиси магнія, окиси калия, окиси натрія, фосфорнаго ангидрида и сѣрнаго ангидрида. Начало счета ведется отъ ординаты, дѣлящей фигуру на двѣ симметричныя части. Вправо и влѣво отъ этой оси откладываются по оси абсциссъ количества указанныхъ веществъ такъ, что сумма ихъ составляетъ количество даннаго вещества; по оси ординатъ—линіи, представляющія количества компонентовъ, находятся на равныхъ разстояніяхъ; концы этихъ линій соединяются между собой и получаются весьма характерныя фигуры (см. „Матерьялы“, уѣздъ Бахмутскій, равно статья А. И. Хаинскаго: „Опытъ химической систематики черноземныхъ почвъ по принципу интенсивности свойствъ“, отд. оттиски изъ „Варшавскихъ Университетскихъ извѣстій“ 1911 г. стр. 49 и 50).



Приведенныя шесть діаграммъ для черноземныхъ почвъ одного и того же происхожденія обнаруживаютъ съ полной опредѣленностью, что раствореніе въ соляной кислотѣ даетъ переменныя количества компонентовъ при близкомъ валовомъ составѣ почвеннаго образованія.

Къ тому-же выводу пришли бы мы и въ томъ случаѣ, если бы стали сравнивать количество, напримѣръ, кремнезема въ валовомъ составѣ и количество его въ солянокислой вытяжкѣ.

Процессы вывѣтриванія, за счетъ которыхъ проходитъ почвообразовательный процессъ, находятъ для себя также полную интерпретацію, базируясь на изложенной точкѣ зрѣнія. Минералы по сложному своему составу изъ цѣлыхъ частицъ компонентовъ также относятся къ продуктамъ присоединенія. Въ виду этого обстоятельства надо ожидать, что при дѣйствіи на силикаты водой или водой, насыщенной углекислотой, первая стадія процесса будетъ состоять въ томъ, что продукты присоединенія станутъ посылать въ растворъ гранулы, а не молекулы, что имѣло бы мѣсто, если бы на днѣ лежали химическія соединенія. Эти гранулы будутъ образовываться за счетъ сочетанія воды съ продуктами присоединенія. Опыты показываютъ, что минералы дѣйствительно поглощаютъ сначала воду—гидратируются, и затѣмъ уже начинаются реакціи распада, сопровождающіяся отщепленіемъ щелочей (см. напр. „Почвовѣдѣніе“ К. Д. Глинки, стр. 122 и слѣд.). Изученіе механическаго состава породъ послѣ ихъ вывѣтриванія показываетъ постепенное накопленіе иловатыхъ частицъ, въ которыхъ скопляются и мельчайшіе продукты механическаго вывѣтриванія и продукты химическаго разложенія.

Если почву привести въ соприкосновеніе съ какимъ либо растворомъ, или пропустить черезъ нее какой либо газъ, то она удерживаетъ въ себѣ нѣкоторе количество раствореннаго вещества или газа. Такая способность почвы носить названіе поглотительной способности. Опытныя изслѣдованія показываютъ, что силикаты почвы способны къ обмѣну основаній и при томъ въ эквивалентныхъ количествахъ. Обнаружилось далѣе, что природные силикаты, а равно гуминовая кислота обладаютъ высокой поглотительной способностью по отношенію къ растворамъ хлористыхъ солей щелочныхъ металловъ. Различныя вещества поглощаются неодинаково: изъ металловъ калий поглощается сильнѣе натрія, кальцій сильнѣе магнія; изъ кислотъ наиболѣе энергично поглощается фосфорная кислота, затѣмъ угле-

кислота, кремнекислота. Поглощенные вещества съ трудомъ выщелачиваются дистиллированной водой (см. К. Д. Глинка „Почвовѣдѣніе“ стр. 309 и слѣд. Сибирцевъ стр. 379 и слѣд.), въ частности весьма сильными поглотителями являются гидраты желѣза и гидраты глинозема.

Такимъ образомъ — поглотительной способностью выдвигается на первый планъ характеръ реакціи двойного обмѣна между почвой и растворомъ, причемъ реакціи эти происходятъ въ эквивалентныхъ количествахъ. Несомнѣнно также и влияніе природы реагирующихъ веществъ, такъ сказать — избирательный характеръ поглощенія. Эти опытные факты интерпретируются вполне удовлетворительно съ установленной нами точки зрѣнія. Продукты присоединенія представляютъ собою систему, которую образуютъ псевдорастворы. Что продукты присоединенія характеризуются особой способностью перехода отъ истинныхъ растворовъ къ псевдорастворамъ, видно изъ тѣхъ многочисленныхъ примѣровъ равновѣсій, когда одно измѣненіе концентрацій реагирующихъ родовъ молекулъ, вызываетъ подобный переходъ (§ 10). Единственнымъ возраженіемъ противъ такого взгляда можетъ быть слѣдующее. Продукты присоединенія могутъ дать истинные растворы, могутъ образовать при перемѣнѣ концентраціи, на примѣръ, при увеличеніи количества воды изъ тѣхъ же растворовъ псевдорастворы. Благодаря этому послѣднему обстоятельству могутъ быть задержаны реакціи двойного обмѣна, такъ какъ гранулы псевдораствора способны къ реакціямъ гидрадаціи и къ дальнѣйшимъ реакціямъ распада, но не къ реакціямъ двойного обмѣна. Слѣдовательно для того, чтобы теорія продуктовъ присоединенія была приложима къ объясненію почвенныхъ процессовъ, долженъ имѣть мѣсто обратный переходъ отъ псевдорастворовъ къ истиннымъ растворамъ, дающимъ возможность протекать нормально реакціямъ двойного обмѣна (въ эквивалентныхъ количествахъ основаній съ характеромъ избирательности).

Нижеслѣдующіе опыты, произведенные надъ гидратомъ окиси желѣза, именно, надъ однимъ изъ тѣхъ веществъ, которыя обладаютъ наибольшею поглотительной способностью, даютъ матеріалъ для сужденія о возможности перехода отъ псевдорастворовъ къ истиннымъ растворамъ.

§ 13. Коллоидальный гидратъ окиси подъ формою золя приготовленъ былъ діализомъ раствора хлорнаго желѣза. Діализъ происходилъ черезъ перепонку изъ свиного пузыря, очищенную отъ жира кипяченіемъ съ водой, обработкой спиртомъ и повторнымъ кипяченіемъ и отмываніемъ жира водой; діализъ продолжался въ теченіи

двухъ мѣсяцевъ съ 11 января по 12 марта 1912 года; примѣнялась для діализа все время дистиллированная вода, причемъ содержимое діализатора время отъ времени испытывалось на содержаніе хлора, діализъ былъ законченъ, когда обнаруживались лишь слѣды этого элемента въ растворѣ. По мѣрѣ діализа растворъ хлорнаго желѣза терялъ свою характерную красновато-желтую окраску, становился все темнѣе, пока не сдѣлался настолько темнымъ, что въ толстомъ слоѣ уже вовсе не пропускалъ лучей, въ слояхъ тонкихъ представлялся вполне прозрачнымъ съ окраской портвейна, въ отраженномъ свѣтѣ обнаруживалъ полную опалесценцію. Въ одномъ литрѣ такого раствора содержаніе окиси желѣза достигло до трехъ граммовъ Fe_2O_3 .

Поставлена слѣдующая серія опытовъ качественного характера. На одинъ кубическій сантиметръ псевдораствора вводилось переменное количество соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,155 (въ одномъ литрѣ до 350 грам. HCl) послѣдовательно кубическихъ сант.: 1) 0,1; 2) 0,25; 3) 0,5; 4) 1; 5) 2; 6) 3; 7) 4; 8) 9; объемъ смѣси разбавлялся водой до 10 куб. сант.

№№ 1 и 2—мало прозрачны, красновато-желтаго цвѣта; № 3 значительно темнѣе, съ № 4 начинается постепенное исчезновеніе муты и наконецъ № 8 вполне прозраченъ съ зеленоватою окраской. Смѣси, оставленныя до слѣдующаго дня, подверглись измѣненію въ томъ смыслѣ, что осадокъ при спокойномъ стояніи сохранился лишь въ №№ 1, 2, 3, 4, въ остальныхъ смѣсяхъ осадокъ исчезъ; при нагрѣваніи осадокъ исчезаетъ во всѣхъ смѣсяхъ.

Непосредственно послѣ приготовления смѣси онѣ отфильтровывались и фильтратъ подвергался ультрамикроскопическому изслѣдованію, наблюдалась слѣдующая картина:

Растворъ № 1—свѣтовой конусъ выраженъ вполне опредѣленно, субмикроны въ большомъ количествѣ обнаруживаютъ Броуновское движеніе.

№ 2—картина предыдущаго опыта.

№ 3—конусъ ясенъ, болѣе синей окраски, появились болѣе крупныя частички, окруженныя радужными кольцами.

№ 4—субмикроновъ мало, радужныя кольца усилились.

№ 5—субмикроновъ почти вовсе не имѣется, радужныя кольца заполняютъ поле зрѣнія.

№ 6—картина предшествующаго опыта.

№ 7—примѣрно тоже самое.

№ 8—оптическая постота.

При разведеніи смѣси водой подъ ультрамикроскопомъ наблюдалась послѣдовательно нижеслѣдующая картина:

№ 1—въ конусѣ появились крупныя свѣтлыя точки.

№ 2—конусъ болѣе синяго цвѣта и блестящія точки.

№ 3—конусъ исчезъ, отдѣльныя свѣтящіяся точки съ радужными кольцами.

№ 4—картина № 3.

№ 5—появился вновь рѣзко выраженный конусъ и субмикроны.

№ 6—картина № 5.

№ 7—конусъ едва замѣтенъ, снова свѣтлыя точки съ радужными кольцами.

№ 8—оптическая пустота.

Указанныя наблюденія обнаруживаютъ, что въ первыхъ трехъ или четырехъ смѣсяхъ имѣется псевдорастворъ съ субмикронами и амикронами, съ разведеніемъ происходитъ, повидимому образованіе хлопьевъ или гранулъ большихъ размѣровъ; начиная съ пятой смѣси, мы имѣемъ уже молекулярный растворъ съ примѣсью болѣе крупныхъ частичекъ быть можетъ случайнаго происхожденія, (пыли и тому подобнаго); при разведеніи смѣсей 5, 6, 7 въ силу гидролиза молекулярные растворы переходяхъ въ псевдорастворы, чѣмъ и объясняется появленіе свѣтового конуса и субмикронновъ; № 8 представляетъ оптическую пустоту, т. е. мы перешли уже въ область такого молекулярнаго раствора, который при разведеніи не обнаруживаетъ перехода въ псевдорастворъ.

Новая серія опытовъ подтвердила обнаруженный выше переходъ отъ псевдораствора къ истинному раствору.

На 25 куб. сант. псевдораствора окиси желѣза введены послѣдовательно 5, 10, 25 и 50 куб. сант. соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,15; смѣси дополнены водой до 250 куб. сант. Непосредственно послѣ приготовления первыя три смѣси обладаютъ красновато-желтой окраской, мутны, причемъ вторая смѣсь представляется болѣе мутной, чѣмъ первая. Всѣ три смѣси сильно опалесцируютъ. Въ четвертой смѣси осадка почти нѣтъ и растворъ надъ осадкомъ зеленоватаго цвѣта.

Черезъ 24 часа спокойнаго стоянія указанныхъ четырехъ смѣсей обнаружена слѣдующая картина. Въ первой смѣси имѣется красновато-желтая муть, во второй и третьей на днѣ лежатъ осадки красновато-желтаго цвѣта и надъ ними прозрачный растворъ желтоватаго цвѣта. Въ четвертой смѣси—осадокъ исчезъ и растворъ получилъ зеленую окраску.

XXVIII

Титрование соляной кислоты растворов надъ осадкомъ въ условіяхъ непосредственно послѣ приготовленія показало, что если имѣется поглощеніе соляной кислоты осадкомъ, то оно лежитъ въ предѣлахъ 1⁰/₀—2⁰/₀. Что касается содержанія окиси желѣза въ растворѣ, то ниже слѣдующая таблица показываетъ количество сотыхъ куб. сант. полухлористаго олова (1 куб. сант. полухлористаго олова соотвѣтствуетъ 0,00494 Fe₂O₃), идущихъ на возстановленіе 10 куб. сант. раствора надъ осадкомъ.

Смѣси.	1	2	3	4 ¹⁾
	42	27	30	40

Титрованіе полухлористымъ оловомъ можетъ производиться безъ осложняющаго вліянія индикаторовъ, такъ какъ исчезновеніе окраски хлорнаго желѣза отмѣчается вполне рѣзко, если при титрованіи прибавлять къ изслѣдуемому раствору крѣпкой соляной кислоты и титруемую жидкость нагрѣвать почти до кипѣнія; растворъ пріобрѣтаетъ тогда интенсивно зеленую окраску, исчезающую при прибавленіи надлежащаго количества полухлористаго олова.

Числа приведенной выше таблицы показываютъ, что максимумъ осадка соотвѣтствуетъ второй смѣси, и что общая картина взаимодѣйствія такова: количество осадка растетъ съ постепеннымъ возрастаніемъ реактива и исчезаетъ при избыткѣ реактива; въ области возрастающаго осадка имѣются псевдорастворы, а въ области убывающихъ осадковъ имѣемъ истинные растворы.

Реализованный нами примѣръ перехода отъ псевдораствора къ истинному раствору является особенно доказательнымъ въ томъ отношеніи, что при указанныхъ выше концентраціяхъ различіе областей возрастающаго и убывающаго осадка наблюдается рѣзко и въ условіяхъ макроскопическаго изслѣдованія: въ № 1 муть не отстаивается въ теченіе 24 часовъ, цвѣтъ раствора № 4 рѣзко отличается отъ цвѣта остальныхъ смѣсей.

§ 14. На основаніи вышеизложеннаго матеріала, мы приходимъ къ нижеслѣдующему общему заключенію по вопросу о химіи почвъ: 1) Почва есть продуктъ присоединенія, образованный цѣлыми частицами гуматовъ, силикатовъ, алюмосиликатовъ, гидратовъ съ перемѣннымъ содержаніемъ воды и т. п. веществъ.

¹⁾ Когда послѣ 24 часоваго спокойнаго стоянія осадокъ исчезъ, то на 10 куб. сант. раствора потребовалось для возстановленія 0,92 куб. сант. полухлористаго олова.

2) Наряду съ продуктами присоединенія, принадлежащими къ категоріямъ веществъ съ незатухшими интенсивностями признаковъ, имѣются и такіе представители, для которыхъ подверглись затуханію интенсивности признаковъ, опредѣляемыхъ закономъ постоянства состава, правиломъ валентности, закономъ дѣйствія массъ.

3) Эти послѣдніе представители посылаютъ въ почвенную воду не молекулы или іоны, но гранулы размѣровъ ультрамикроскопическаго наблюденія—субмикроны и амикроны.

4) Это послѣднее обстоятельство придаетъ почвеннымъ вытяжкамъ характеръ зелей коллоидовъ и даетъ начало къ объясненію различныхъ почвенныхъ процессовъ на основаніи общихъ признаковъ зелей.

5) Гранулы псевдораствора способны комковаться и седиментироваться, возвращаясь благодаря этому въ осадокъ, въ которомъ имѣются продукты присоединенія, и тѣмъ дается начало къ образованію новыхъ представителей продуктовъ присоединенія.

6) Измѣненіе концентраціи можетъ вызывать не только переходъ отъ истинныхъ растворовъ къ псевдорастворамъ или золямъ, но и наоборотъ, золи могутъ переходить въ истинные растворы.

7) Этотъ послѣдній фактъ служитъ къ интерпретаціи того обстоятельства, что поглощеніе основаній почвеннымъ образованіемъ совершается въ эквимолекулярныхъ количествахъ и при проявленіи избирательности химическаго сродства, каковыя явленія возможны лишь для случая истинныхъ растворовъ.

Апрѣль 1912 г.
Варшава.

Т Р У Д Ы А В Т О Р А

можно получать отъ слѣдующихъ учреждений и книжныхъ складовъ.

Отъ комиссіонеровъ Академіи Наукъ.

1. Разложеніе (диссоціація) химическихъ соединеній, образованныхъ поглощеніемъ амміака солями. Записки Императорской Академіи Наукъ, 1895, цѣна 1 р. 50 к.
2. Опытное изученіе химическихъ равновѣсій въ системахъ изъ двухъ и трехъ веществъ. 1899, цѣна 2 р. 40 к.

Отъ канцеляріи Екатеринославскаго Высшаго Горнаго Училища.

3. Къ ученію объ амміакатахъ въ связи съ общей классификаціонной проблемой химіи. 1905 г., цѣна 1 р.
4. Учебникъ химіи, начальныя свѣдѣнія изъ химіи неорганической, органической и физической, 1909 г., цѣна 3 р.
5. Теоретическая электрохимія, пособие для студентовъ Е. В. Г. У. при изученіи общей химіи. Цѣна 40 коп.
6. О переходѣ отъ кристаллическихъ къ коллоидальнымъ тѣламъ. Цѣна 25 коп.

Отъ Екатеринославскаго Научнаго О-ва.

7. Сборникъ статей Екатеринославскаго Научнаго О-ва по изученію края. 1905 г. (редакція В. В. Курилова), цѣна 5 р.

Отъ О-ва им. Михаила Качковскаго въ г. Львовѣ (Лембергѣ).

8. Наука о почвѣ и о ей удобреніи. Короткое практическое руководство (на галицко-русскомъ языкѣ). 1906 г., цѣна—

Отъ О-ва „Галицко-русская Матица” въ г. Львовѣ.

9. Двѣ лекціи В. В. Курилова: 1) О катализаторахъ; 2) Задачи современной химіи. 1906 г., цѣна —

Отъ Екатеринославскаго Губернскаго Земства.

10. Матеріалы по оцѣнкѣ земель Екатеринославской губерніи. Естественно-историческая часть. Текстъ и почвенныя карты. Выпускъ 1. Маріупольскій уѣздъ. 1904 года, цѣна 2 руб.

11. Тоже, выпускъ 2. Славяносербскій уѣздъ. 1906 года, цѣна 2 руб.
12. Тоже, выпускъ 3. Новомосковскій уѣздъ. 1909 года цѣна 2 рубля.
13. Тоже, выпускъ 4. Павлоградскій уѣздъ. 1910 г., цѣна 2 р.
14. Тоже, выпускъ 5. Бахмутскій уѣздъ. 1911 г., цѣна 2 руб.
15. Тоже, выпускъ 6. Верхнеднепровскій уѣздъ. 1913, ц. 2 р.

Отъ книгопродавца Шафермана въ Екатеринославѣ.

16. Начальный учебникъ химіи для гимназій и реальныхъ училищъ, изданіе третье. 1904. г., цѣна 50 коп.

Изъ химической лабораторіи Императорскаго Варшавскаго Университета.

17. Дѣйствіе перекиси водорода на соединенія двухатомныхъ металловъ, перекиси которыхъ неизвѣстны. Казань. 1889 года, цѣна 50 коп.
18. Основныя начала химіи. Двѣнадцать лекцій для народныхъ учителей и учительницъ. 1903 г., цѣна 65 коп.
19. Классификація и бонитировка почвъ вообще и почвъ Славяносербскаго уѣзда въ частности. Цѣна 15 коп.
20. Общій курсъ химіи на современныхъ основахъ. 1910 г., цѣна 2 р. 25 коп.
21. Курсъ органической химіи по лекціямъ В. В. Курилова (литограф.) 1910 г., цѣна 2 р. 50 коп.

Здѣсь же имѣются нѣсколько экземпляровъ № № 2, 3, 5 и 8.

Отъ Книгопродавца Knapp in Halle a/S.

22. Prof. Dr. B. Kuriloff. Einleitung in das Studium der Naturwissenschaften, deutsch bearbeitet v. Margarete Ladenburg. 1906 г., цѣна 2 марки.

