

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК.

## НЕПРЕРЫВНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВА.

*Н. С. Курнаков.*

Первые десятилетия двадцатого века характеризуются глубокими изменениями во взглядах на основные понятия о строении вещества. Громадное количество фактического материала, накапливаемого новыми методами исследования физики и химии, заставляет критически относиться к представлениям, которые казались установленными совершенно неизменно.

Но при таких условиях для надлежащей оценки достижений настоящего полезно оглянуться и на историю прошлого.

6 ноября 1922 года исполнилось сто лет со времени смерти знаменитого основателя химической механики и учения о равновесиях Клода-Луи-Бертолле (1748 — 1822). Весьма интересно проследить развитие идей Бертолле, которые имели такое громадное значение для изучения химических превращений вообще. Несомненно, нужно признать, что большое количество фактических данных для суждения о сущности химических равновесий было получено им при исследованиях над различными техническими вопросами, например, над извлечением селитры из почвы и над образованием соды в натронных озерах Египта, которые он изучал, как участник блестящей, но эфемерной экспедиции Бонапарта в страну фараонов. Происхождение соды в природе доставило Бертолле наглядное подтверждение его основной мысли о том, что обменное разложение, в данном случае — углекальциевых солей с хлористым или сернокислым натрием, есть результат подвижного равновесия двух взаимных реакций, протекающих в двух противоположных направлениях<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Работа о взаимном обмене солей доложена Египетскому Институту в Каире в июле 1799 года (Messidor VII года) и позднее напечатана в третьем томе: *Mémoires de l'Institut National*. Одновременно она была издана отдельной книгой „*Recherches*

Из идеи подвижного равновесия вытекают два основных положения химической механики: 1) существование предела обменного разложения или равновесия между двумя обратимыми превращениями и 2) закон действия масс веществ, реагирующих между собою.

В своих воззрениях Бертолле значительно опередил свое время; научная почва тогда не была еще достаточно подготовлена. Некоторые из его положений получили свою дальнейшую разработку лишь много десятилетий спустя. Так например, математическая формулировка закона действия масс была дана лишь в 1867 г. в классической работе норвежских ученых Гульберга и Вааге.

Тем более мы должны удивляться гениальному предвидению Бертолле; каким образом этот врач по профессии, не получивший специального математического образования, мог так глубоко проникнуть в сущность и свойства равновесий механики и перенести их на химические системы.

Конечно, в этом направлении действовала прежде всего та вдохновенная атмосфера лаборатории Лавуазье (в Арсенале), в которой находился молодой Бертолле с первых лет его пребывания в Париже. Здесь собирався цвет ученого мира Франции и всей Европы, здесь же Бертолле встретился с двумя гениальными математиками — Монжем и Лапласом, сделавшимися потом его ближайшими друзьями и товарищами по научной и общественной работе.

Творец начертательной геометрии — Гаспар Монж занимался сам довольно усиленно химией и ее приложениями. Об этом свидетельствует ряд его трудов, например, самостоятельное экспериментальное исследование над разложением воды на составные части (1783), и изучение способов извлечения селитры для выделки пороха. Совместно с Бертолле он открыл взрывчатое серебро и опубликовал наставление рабочим-металлистам о приготовлении стали (*Avis aux ouvriers en fer sur la fabrication de l'acier*, 1794).

Монж, вместе с Лавуазье, Гитон де Морво, Бертолле, Фуркруа, входил в состав редакции первого химического журнала «*Annales de Chimie*», который явился родоначальником известных «*Annales de Chimie et de Physique*»<sup>1)</sup>.

Дружба Бертолле с Монжем началась еще в 1780 году, со времени их избрания в Академию, и продолжалась, несмотря на страшные испытания той бурной эпохи, более трети века. Наполеон поручил Монжу и Бертолле организацию научной части его экспе-

sur les lois de l'affinité», par le citoyen Berthollet, an IX (1801); см. немецкий перевод в *Ostwald's Klassiker d. exakten Wissenschaften* (1896). № 74.

Данные Бертолле относительно образования соды в природе получили подтверждение в последующих наблюдениях Хильгарда (*Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* 25, 3226), Меликова (*Журн. Р. Хим. Общ.* 28, 307, 551) и Танагара (*ibid.* 28, 327, 376).

<sup>1)</sup> В последние годы „*Annales de Chimie*“ снова издаются отдельно.

диции в Египет. В этом походе имена двух ученых были постоянно связаны друг с другом; Монж-Бертолле, казалось, обозначали одну и ту же личность. Араго, в своей биографии Монжа <sup>1)</sup>, сообщает, что солдаты, участвовавшие в египетской экспедиции, сильно спорили между собою: одни выдавшие Бертолле, говорили, что у Монж-Бертолле белокурые, развевающиеся волосы, между тем как другие — знавшие только Монжа, утверждали с неменьшею достоверностью, что Монж-Бертолле — сильный брюнет и носит парик с длинною косою.

Не менее тесные отношения существовали между Бертолле и Лапласом. В превосходном очерке Дюгема: «Une science nouvelle — la chimie physique» <sup>2)</sup>, мы находим следующую картину научного движения в начале прошлого века: «То было время, когда новая химия, выросшая из опытов Лавуазье, распространяла повсюду свои основные идеи и терминологию, а система молекулярных сил — притягательной и отталкивательной — имела своим законодателем Лапласа, применявшего в этой области точные математические приемы. Между химией Лавуазье и физической механикой Лапласа установилось плодотворное сближение. Это сочетание двух различных доктрин есть дело Бертолле. В Аркейле близ Парижа, в лаборатории, расположенной в саду рядом с домом Лапласа, Бертолле продолжал свои исследования над сродством. Под влиянием и при сотрудничестве Лапласа, Бертолле писал свой «Опыт химической статики», а Лаплас, в свою очередь, когда подготавливал «Изложение системы мира», широко пользовался сочинением Бертолле».

Нужно заметить, что, также в Аркейле, каждые две недели происходили заседания первого Физико-Химического Общества «Société d'Arcueil», имевшего в числе своих членов Лапласа, Бертолле, Био, Гэ-Люссака, Тенара, Де-Кандолля и др. ученых, пользовавшихся широкою известностью. В течение десятилетия своего существования (1807—1817 гг.) это общество опубликовало 3 тома оригинальных мемуаров.

Подобное сотрудничество химиков с геометрами нужно считать в высшей степени знаменательным. Таким образом создавалась благоприятная среда для проникновения математических и физико-механических методов мышления в химическую область.

Подвижное равновесие Бертолле есть не что иное, как применение геометрической идеи непрерывности к химическим превращениям. Непрерывность изменений геометрических фигур характеризует самые общие преобразования пространства, которыми занимается геометрия положения (Analysis situs или топология).

<sup>1)</sup> François Arago: Oeuvres complètes, t. II, p. 532.

<sup>2)</sup> P. Duhem. Revue philomatique de Bordeaux et au Sud-Ouest, 2 année № 5--6 (1899).

Введение идеи непрерывности (continuum) в науку восходит к Лейбницу (1684—1686). Монж и его школа подразумевали ее при геометрических исследованиях, но сознательное и систематическое приложение принципа непрерывности (principe de continuité) было сделано с большим успехом учеником Монжа — знаменитым Понселе в его капитальном труде о проективных свойствах фигур<sup>1)</sup>. Сущность этого названного принципа, по представлению Понселе, заключается в том, что при непрерывном изменении параметров, обуславливающих преобразования геометрических фигур, могут существовать такие их свойства, которые сохраняются постоянными и вещественными даже в тех случаях, когда самые фигуры теряют свой вещественный образ и становятся мнимыми. Характерным примером может служить общая хорда пересечения двух кругов, или их так называемая радикальная ось, которая остается вещественной прямой, при всех вещественных значениях параметров в уравнениях кругов, даже и тогда, когда эти круги становятся мнимыми.

В применении к химическим равновесиям принцип непрерывности может быть сформулирован следующим образом. В функциях, определяющих состояния равновесной системы, существуют непрерывные соотношения между переменными значениями различных факторов равновесия — температурой, давлением, концентрацией слагающих систему веществ или компонентов и измеримыми свойствами однородных тел или фаз, участвующих в равновесии — электропроводностью, упругостью паров и т. д. Так, например, последовательным изменением состава жидких и твердых растворов отвечают непрерывные изменения их свойств — удельного веса, электропроводности и т. д.

Бертолле не делал по существу различия между физическими и химическими процессами; исходя из общих воззрений о равновесии, он перенес понятие непрерывности также и на химические превращения вещества и утверждал, что отношения, в которых тела вступают в химические соединения, не представляются постоянными, а изменяются вместе с условиями, определяющими акт взаимодействия.

В подтверждение своего взгляда Бертолле приводил существование однородных жидких растворов, стекол, шлаков, минеральных соединений и т. п.

Против этих логических выводов теории восстал известный французский ученый Пру (J. L. Proust), который на основании точных аналитических данных доказал, что веса составных частей, образующих соединение, находятся в строго постоянном отношении, независимом от условий взаимодействия тел. Этот признак Пру считал характерным свойством истинных химических соединений (combinaisons réelles). В истории химии принято обыкновенно считать, что спор между двумя

<sup>1)</sup> I. V. Poncelet: Traité des propriétés projectives des figures. Paris. 1822.

противниками закончился победой Пру. В науке был установлен закон постоянства состава, предопределивший главное направление работ химиков почти на целое столетие. Химия отделилась от физики, обратилась к изучению прерывных (дискретных) превращений вещества и пошла по самостоятельному пути, где достигла тех блестящих результатов в области атомистической теории, которые характеризуют ее современное состояние.

Но несомненно, что победа Пру была лишь временной. В начале прошлого века способы изучения веществ переменного состава не были еще разработаны. Теперь, столетие спустя, мы занимаемся разрешением тех же вопросов, которые волновали современников Пру и Бертолле, но вооруженные усовершенствованными методами теоретического и экспериментального исследования. Новый отдел общей химии — физико-химический анализ доставляет нам возможность систематически изучать те области, которые уже были указаны Бертолле, но оставались в течение долгого времени совершенно недоступными для обычных приемов химического наблюдения.

Основная задача физико-химического анализа — это измерение свойств при последовательном изменении состава равновесной системы результатом чего является графическое построение диаграммы «состав-свойство». Таким образом возникает геометрический метод исследования химических превращений. Мы получаем точную геометрическую модель той сложной функции, которая должна изображать зависимость между температурой, объемом, концентрацией и другими физическими и химическими факторами, определяющими состояние системы.

Диаграмма «состав-свойство» является замкнутым комплексом поверхностей, линий и точек. Таким названием в геометрии положения (*Analysis situs*) или топологии обозначаются фигуры, ограничивающие часть пространства или плоскости. Топология имеет своим предметом рассмотрение геометрических фигур, независимо от вида кривых или поверхности. Она отыскивает такие отношения этих фигур, которые остаются неизменными или инвариантными при самых общих непрерывных преобразованиях пространства.

Точно также и физико-химический анализ, который можно назвать топологической химией, не делает различия между физическими и химическими изменениями состояний и устанавливает те свойства элементов геометрического комплекса диаграммы, которым отвечают постоянные или инвариантные отношения состава при всех превращениях данной системы.

Несмотря на то, что химия в девятнадцатом столетии, казалось, превратилась в науку о разрывах сплошности вещества, многие исследователи химических равновесий инстинктивно пользовались идеей Бертолле о непрерывности. С полной определенностью высказался в этом направлении академик Д. П. Коновалов в своей речи

«О химическом сродстве», произнесенной на общем собрании X съезда русских естествоиспытателей и врачей в 1898 году<sup>1)</sup>).

Он говорит: «Акт химического превращения вызывается взаимодействиями, подчиненными закону непрерывности. Мы неизбежно впадаем в противоречие, если в наших представлениях о сродстве замыкаемся в область неизменных пропорций... Несомненно, что унаследованные от прошлого границы химии, заключавшие ее в область постоянных величин, оказываются узкими».

В то время, когда произносились эти слова, уже зародились и совершенствовались новые способы исследования, которые позволили в значительной мере расширить границы нашего химического кругозора.

Методы физико-химического анализа, хотя и принадлежат к последнему времени, но в отдельных случаях применялись в глубокой древности. Так, первое приложение одного из способов физико-химического анализа — именно измерения удельного веса системы золото-серебро — было сделано великим греческим геометром Архимедом в III веке до начала нашей эры с целью разрешения известной задачи о составе короны сиракузского царя Гиерона младшего. В настоящее время мы можем сказать, что правильное решение этой задачи Архимедом основывается на существовании линейной зависимости между удельными объемами и составом непрерывного ряда твердых растворов или изоморных смесей, из которых состоят затвердевшие сплавы золота и серебра. Нужно заметить, что точное определение указанной линейной зависимости, предвиденной гением Архимеда, было сделано Матиссеном лишь в конце пятидесятих годов прошлого столетия.

Тем не менее современный период в развитии физико-химического анализа начинается только с 1873—1878 гг., когда были напечатаны в трудах Коннектикутской Академии (в Северной Америке) классические мемуары Гиббса (W. Gibbs) относительно равновесий химических систем.

Здесь были установлены впервые новые понятия о фазах и компонентах, которые оказали большое влияние на изучение химических равновесий. Эти понятия внесли простоту и единство в сложную область химических превращений и послужили основанием для рациональной классификации равновесных систем. Идеи Гиббса долгое время не находили себе применения, пока Ван дер-Ваальс и Розебум со своими учениками не доказали их плодотворности на целом ряде экспериментально разработанных примеров.

Но все эти отвлеченные исследования оставались бы достоянием немногих физико-химических лабораторий, если бы потребности металлургической техники не заставили обратить внимание более широких кругов на молодую научную дисциплину.

<sup>1)</sup> Журнал Р. Хим. Общ. 30 (2), 225—232.

Современное учение о металлических сплавах зародилось в атмосфере сталелитейных заводов — Златоустовского, Обуховского и Крзено, благодаря трудам Аносова, Чернова и Осмонда.

«Если Сорби был пионером металлографий, а Чернов ее отцом, то Осмонд нес ее факел, потому что он, более чем кто-либо, являлся нашей путеводной звездой», — пишет американец Совер в предисловии к своему курсу «Металлография железа и стали».

К этой характеристике следует прибавить, что первым исследователем, применившим еще в 1831 году микроскоп для изучения структуры полированной и протравленной кислотами стали, был русский горный инженер Павел Петрович Аносов, начальник Златоустовских заводов на Урале. По изысканиям Н. Т. Беляева <sup>1)</sup> этот исторический факт нужно считать вполне установленным. П. П. Аносов впервые употребил то последовательное сочетание приемов, которое в настоящее время носит название микрографического метода и составляет основу металлографии. Употребление микроскопа Аносовым на Златоустовском заводе для определения свойств булатных стальных клинков было сделано более, чем на 30 лет раньше англичанина Сорби, который в 1863 году начал систематическое изучение шлифов горных пород и металлов в проходящем и отраженном свете посредством микроскопа.

Хотя и с большим запозданием, но мы обязаны воздать должную честь трудам русского пионера в области металлической микрографии.

Другой наш соотечественник профессор Д. К. Чернов в 1868 г. указал на существование температурных характеристических точек, при которых совершаются взаимные превращения структурных элементов углеродистого железа, а французский инженер Осмонд применил для их точного измерения термоэлектрический пирометр Ле-Шателье. Таким образом было положено начало термическому анализу, получившему дальнейшее развитие в работах Вант-Гоффа, Розебума, Ле-Шателье, Робертс-Остина, Гейкова с Невиллем, Гау (Howe), Таммана и др. исследователей.

Сочетание микроскопа с пирометром оказалось в руках Осмонда весьма плодотворным и быстро открыло для металлографии широкое поле применения. Кривые плавкости (растворимости) термического анализа, указывающие на соотношение между температурой ( $t$ ) и составом ( $x$ ) системы, явились типическим образцом диаграмм «состав-свойство».

Начиная с 1906 г. в химических лабораториях Горного и Политехнического Институты в Петербурге был последовательно введен в круг наблюдения ряд новых свойств — электропроводность, твердость,

<sup>1)</sup> M. Belaiev: Les précurseurs de la métallographie. Réunion des membres français et belges de l'Association internationale pour l'essai des matériaux de construction. Section des métaux, 1912, p. 30; Горный Журнал, 1914, № 3, 313.—Н. Я. Нестеровский: Материалы к биографии П. П. Аносова, Петроград, 1919.

вязкость — давших возможность установить необычайно тонкие различия в превращениях веществ самого разнообразного происхождения.

Теперь мы имеем более двадцати измеримых свойств, которые могут служить для соответствующих геометрических построений. Эти разнообразные свойства можно распределить по их взаимным отношениям на несколько категорий, указывающих главные отделы методики физико-химического анализа: термический, электрический, волюметрический анализы, определение вязкости, упругости паров и т. д.

Из материалов специальной области металлографии постепенно созидалось громадное здание физико-химического анализа. При большом количестве числового материала, обязательного для построения диаграммы «состав-свойство», систематические наблюдения часто становятся уже не под силу одному лицу, а требуют участия нескольких экспериментаторов, работающих по определенному плану. Необходимость перехода к коллективной работе являлась все более и более ощутительной.

Поэтому, понятно, что в различных странах начали создаваться особые учреждения с целью приложения новой методики в отдельных отраслях знания; из них следует указать на Комитет сплавов в Англии (Alloys Research Committee), Геофизическую лабораторию Карнеги в Вашингтоне (Сев. Америка), Союз для научного изучения немецких месторождений калиевых солей. У нас по инициативе Комиссии по изучению естественных производительных сил при Академии Наук (КЕПС) в 1916 году возник Карабугазский Комитет, слившийся впоследствии с Институтом физико-химического анализа.

Для суждения о виде химических диаграмм могут служить рис. 1 и 2, изображающие горизонтальные проекции Монжа для пространственных комплексов, относящихся к различным родам равновесия.

На рис. 1 представлена диаграмма плавкости тройной системы, где компонентами являются три самых распространенных в природе вещества: известь, глинозем и кремнезем. Эта большая работа сотрудников Геофизической лаборатории в Вашингтоне — Шефферда, Рэнкина и Райта <sup>1)</sup> потребовала многих лет упорного труда; здесь были приложены все новейшие усовершенствования при определении высоких температур и для оптической характеристики минеральных веществ. Для составления диаграммы потребовалось измерение более 500 точек и до 5000 отдельных термических и оптических определений.

Компоненты или слагающие вещества системы помещены в вершинах равностороннего треугольника, предложенного Гиббсом для подобных изображений. Три стороны треугольника отвечают двойным системам, образованным сочетаниями слагающих веществ по два.

<sup>1)</sup> E. S. Shepherd, G. A. Rankin u. F. E. Wright. Zeitschrift anorg. Chem., 71 (1911), 19; Rankin, Wright. *ibid.*, 92 (1915), 213; Neues Jahrb. f. Mineralogie, 1916, II, 26.



Точки внутри треугольника принадлежат тройным сплавам, при чем содержание компонентов определяется длиной трех линий, проведенных из данной точки параллельно сторонам треугольника. Сумма их является постоянной величиной; принимая последнюю за 100, получается геометрическое представление координат процентного состава тройной системы.

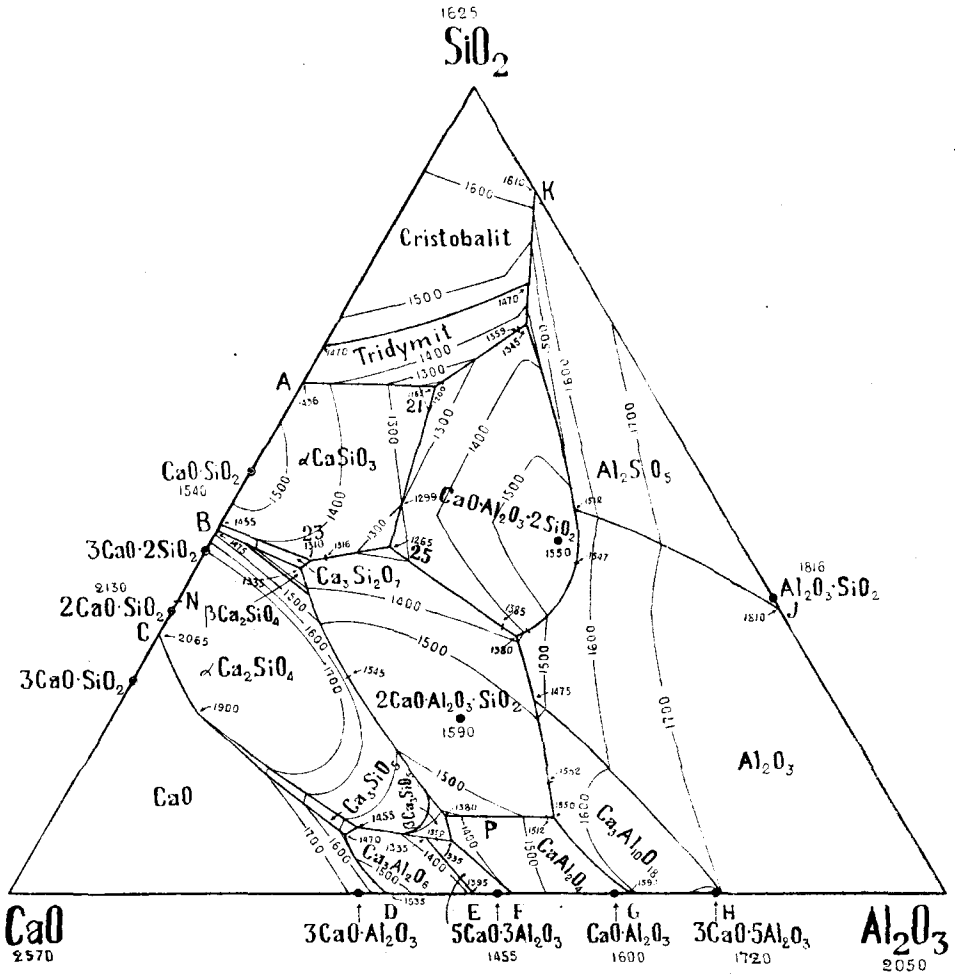


Рис. 1.

Каждому веществу, кристаллизующемуся при охлаждении расплавленной массы, отвечает определенное поле кристаллизации, ограниченное линиями, которые пересекаются в точках, где происходит совместное выделение соответствующего числа твердых тел. Подобных полей найдено в изучаемой системе до пятнадцати. Из них многие принадлежат минералам, встречающимся в природе — анортиту, силлиманиту, корунду и различным разновидностям кремнезема.

Уже простой взгляд на эту диаграмму указывает на ее сходство с географической картой. Действительно, широтам и долготам точек земной поверхности отвечают на химической карте координаты состава, высотам географической съемки — температуры равновесных систем. Топографические горизонталы или линии равных высот находят себе аналогов в изотермах химической нивелировки, представленных на рис. 1 тонкими кривыми. Аналогия в конечных результатах измерения довольно полная, но как различны приборы геодезической и химической съемки! Роль теодолита исполняет пирометр, а нивелиру отвечает термостат.

Большой интерес возбуждают формы рельефа химической поверхности. Прежде всего мы замечаем вершины гор и плоскогорий; эти высшие или сингулярные точки, обозначенные черными кружками, характеризуют определенные соединения, подчиняющиеся закону кратных пропорций и плавящиеся без разложения. К числу таких веществ принадлежит один из важнейших полевошпатовых минералов — анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), плавящийся без разложения при  $1550^\circ$ . Если принять во внимание количество энергии и труда, то достижение химических вершин представляет, пожалуй, не менее сложную и трудную задачу, чем восхождение на высочайшие горы земной поверхности.

Громадное значение имеют впадины или муьды химической страны. Здесь, на пересечении трех пограничных линий полей, находятся так называемые эвтектические точки, напр. №№ 21, 23, 25, принадлежащие тройным сплавам с наименьшими температурами плавления. Подобные тела образуют главную массу шлаков, которые получают при добывании чугуна из железных руд в доменных печах, ежегодно в количестве нескольких миллиардов пудов. Отыскание состава наиболее легкоплавких шлаков, для уменьшения расхода тепловой энергии при доменном процессе, составляло с давних пор насущную задачу металлургии. Диаграмма Геофизической Лаборатории дает нам совершенно точные указания в этом отношении.

Зона наиболее низких температур плавления примерно отвечает линии, соединяющей двойную эвтектику  $A$  ( $1436^\circ$ ) с шпинелевой эвтектикой  $P$  (т. пл.  $1335^\circ$ ). Весьма важны тройные легкоплавкие эвтектические точки, обозначенные на рис. 1 номерами 21 и 23. Первая из них, с температурой плавления  $1165^\circ$ , определяет совместное выделение трех минералов: тридимита, анортита и псевдоволластонита. Она принадлежит кислым шлакам древесноугольных доменных печей.

Вторая точка (№ 23), характеризующаяся одновременной кристаллизацией псевдоволластанита ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ), окерманитового и ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и геленитового ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) силикатов, имеет более высокую температуру плавления  $= 1310^\circ$  и свойственна основным доменным шлакам печей, идущих на коксе. Положение точки № 23 согласуется с данными

заводской практики и определениями известного шведского металлурга Окермана, произведенными совершенно другим методом.

Немало времени и труда было потрачено на детальное изучение строения области, прилегающей к полям кристаллизации ортосиликата кальция ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) и свободной извести ( $\text{CaO}$ ). Добытые здесь результаты в значительной мере разъясняют способы фабрикации такого важного строительного материала, каким представляется порландский цемент. Не подлежит сомнению, что вашингтонская картограмма на долгое время останется ценнейшим пособием для химиков, минералогов и металлургов при рассмотрении различных процессов природы и техники, в которых принимают участие силикаты кальция и алюминия.

Другой чертеж (рис. 2) относится к реакциям в водных растворах. Эта диаграмма является одним из звеньев в цепи исследований, предпринятых нашей Комиссией Производительных Сил (КЕПС) для изучения соляных озер и лиманов, рассеянных на громадной территории Арало-Каспийского и Черноморского бассейнов.

Известными работами Вант-Гоффа и его сотрудников над образованием стассфуртских залежей был уже проложен путь для определения сложных соляных равновесий. Для познания соляных озер было необходимо произвести планомерное исследование выделения твердых солей, образующихся при обменном разложении взаимной системы: хлористый натрий-серномагниева соль. Такие наблюдения произведены при участии С. Ф. Жемчужного в химических лабораториях Политехнического Института и Академии Наук.

Рис. 2 изображает результаты наших определений растворимости при  $25^\circ$  посредством так называемой четырехосной диаграммы, которая представляет горизонтальную проекцию (по системе Монжа) нижней половины правильного октаэдра, поставленного на вершину. По двум взаимно перпендикулярным линиям (пунктир — на чертеже), являющимся горизонтальными проекциями ребер октаэдра, отложены от нулевой точки содержания четырех солей — хлористого и сернокислого натрия, хлористого и сернокислого магния — составляющих взаимную систему. Для определения состава определенного раствора достаточно нанести содержания трех солей; количество четвертой находится в зависимости от первых трех. Принятый масштаб координат выражает число молекул соли на 1000 молекул воды в растворе.

В данном случае изотерма при  $25^\circ$  (рис. 2) представляет замкнутый топологический комплекс, ограниченный 11 поверхностями, из которых семь принадлежат полям равновесия, указывающим границы кристаллизации соответствующего числа солей. Все эти вещества выделяются при испарении морской воды и находятся в русских соляных озерах. Наибольшее значение принадлежит, конечно, полю кристаллизации самого типического и распространенного солеобразного вещества — хлористого натрия или поваренной соли. Испарению каждого

рассола, находящегося в области этого поля, отвечает особый путь кристаллизации, указываемый лучом, который исходит из полюса поля. Так, например, называется краевая точка XVI, представляющая состав раствора чистого хлористого натрия, насыщенного при 25°. На диа-

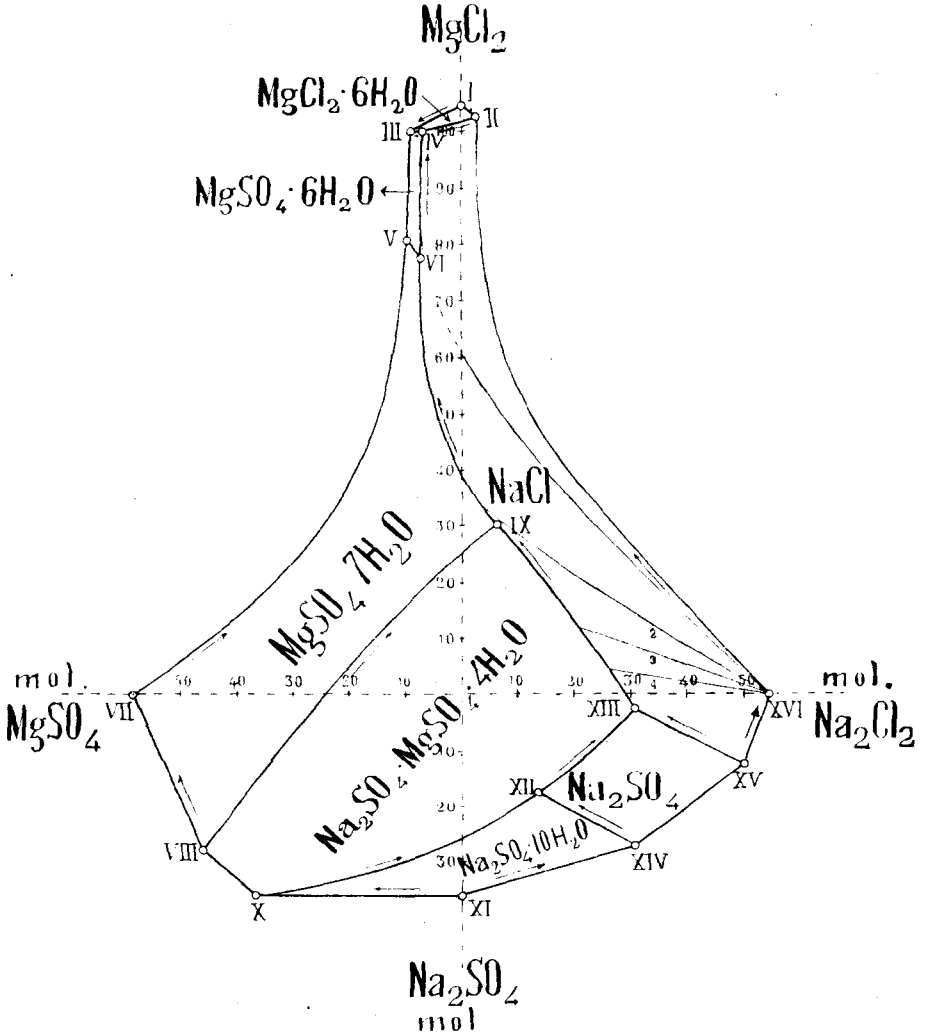


Рис. 2.

грамме рис. 2 изображен пучок подобных лучей, принадлежащих четырем, характерным для России рассолам<sup>1)</sup>. Таким образом мы имеем возможность определить точно строение поля хлористого натрия и предугадать явления, связанные с получением этого вещества при испарении морской воды и рассолов различных озер.

<sup>1)</sup> Именно: Керлеутскому озеру (Перекопской группы) в Крыму, Черному морю, Кара-Бугазу и Каспийскому морю.

Химические экспедиции, пославшиеся в 1916—1917 гг. Академией Наук на Крымские озера, дали материал, вполне согласный с изучением равновесной диаграммы. Например, характерные стадии рассолов Перекопских магниевых озер хорошо выражаются краевой линией (II—XVI) контура поля хлористого натрия.

Для горьких озер Арало-Каспийского бассейна весьма характерны области кристаллизации десятиводной и безводной сернонатриевой соли. Типическим представителем подобных образований является Карабугазский залив, представляющий, без сомнения, величайшее месторождение глауберовой соли в свете. Изучению и использованию этого природного богатства должны быть посвящены силы русских исследователей и промышленников. Если поместить поверхностный рассол Карабугаза на диаграмму растворимости (фиг. 2), то он оказывается ненасыщенным как по отношению к хлористому, так и сернокислому натрию. Из геометрического построения выходит, что при изотермическом испарении состав такого рассола попадает в поле поваренной соли, отложения которой мы в действительности наблюдаем на многих самосадочных озерах, когда-то бывших в соединении с Карабугазом, но впоследствии отделившихся от него. В самом заливе, вследствие постоянного притока воды, рассол никогда не выделяет хлористого натрия, но с понижением температуры до  $0^{\circ}$  происходит перемещение равновесия в поле кристаллизации глауберовой соли.

Лабораторные измерения показали, что выпадение последнего вещества из верхних слоев рассола Карабугаза начинает происходить около  $5,5^{\circ}$ . С глубоким удовлетворением нужно признать, что эти выводы лабораторного эксперимента получили полное подтверждение при работах в самом заливе. В прошлом году Академией Наук и Главным Горным Управлением была организована Карабугазская экспедиция, под начальством Н. И. Подкопаева, для производства годичного цикла гидрометеорологических и химических наблюдений. Измерения показали для начала выделения и растворения глауберовой соли температуру воды в заливе =  $5,4-6,0^{\circ}$  (20 ноября 1921 г. — 10 марта 1922 г.), отличающуюся очень мало от наблюдаемой в лаборатории величины.

Таким образом, получается возможность изобразить общую картину соляных превращений, точно определить условия кристаллизации различных солей и найти границы их устойчивого состояния. Диаграмма рис. 2 указывает правильный путь к познанию генезиса соляных отложений в природе и дает технику надежное средство для выделения отдельных веществ в чистом состоянии.

Без графических построений начертательной геометрии изучение химических равновесных систем, особенно при большом числе компонентов становится невозможным. Можно сказать, что тени Монжа и Бертолле невидимо присутствуют при современной работе химиков и поощряют их к дальнейшему движению вперед.

Интерес к равновесиям взаимной системы хлористый натрий-серноокислый магний указывается еще следующим обстоятельством. За последние годы (в промежутке 1915 — 1921 г.), период перерыва в научных сношениях, названная система была подвергнута совершенно самостоятельно экспериментальному изучению кроме СССР <sup>1)</sup> еще в трех других местах земного шара: д'Ансом в Германии <sup>2)</sup>, Блэсдэлем в Северной Америке <sup>3)</sup> и Такегами в Японии <sup>4)</sup>. Насколько можно судить по кратким рефератам, полученные результаты в общем сходны между собою, но есть и разногласия. Это зависит, по всей вероятности, от замедлений в превращениях, свойственных серноокислым соединениям магния. Ближайшее будущее должно решить, чьи результаты окажутся более точными.

Приведенные примеры дают представления о приложениях физико-химического анализа. Число этих приложений в различных отраслях естествознания и техники весьма велико и быстро возрастает с течением времени.

С первого взгляда может показаться, что новая дисциплина имеет главным образом прикладной, практический характер. Но ее методы проникают далеко за пределы обычных приемов химических исследований и открывают неизвестные, девственные области. Здесь создаются новые понятия и подготавливаются пути для разрешения основных вопросов о превращениях вещества.

К числу таких важных научных приобретений несомненно принадлежит понятие о твердом растворе, как однородном твердом комплексе переменного состава, введенное Вант-Гоффом в девяностых годах прошлого столетия. Само название уже указывает на аналогию между явлениями растворения в твердом и жидком состояниях. Мы должны заключить, что способность к взаимной растворимости является общим свойством твердых кристаллических тел, а не ограничивается, как было принято думать, веществами аналогичного состава.

Еще в 1884 году Малляр утверждал, что кристаллическая решетка всех тел — кубическая или близкая к кубической, а по Федорову все кристаллы могут быть сведены к двум предельным типам — псевдогексагональному или псевдотетрагональному. Поэтому, возможность взаимного изменения и подчинения решеток при акте растворения

<sup>1)</sup> Исследование Н. Курнакова и С. Жемчужного доложено Отделению Химии Р. Физ.-Химического Общества 23 ноября 1917 г. и напечатано в Известиях Института Физ.-Химического Анализа, т. 1 (1919), стр. 185 — 244.

<sup>2)</sup> d'Ans, Zeitschrift «Kali». 1915. Работа произведена по поручению Союза для научного изучения немецких месторождений калиевых солей.

<sup>3)</sup> Blasdale. Journ. Ind. Eng. Chemistry (1920), 164; J. Chem. Soc. Abstracts. 1920, 227.

<sup>4)</sup> Shiro Takegami. J. Tokyo Chem. Soc. 41 (1920). 831; J. Chem. Soc. Abstracts. 1921, 30.

обуславливает совместную кристаллизацию веществ неодинаковой химической природы.

В сущности, твердые фазы с переменным составом известны уже давно. Названия: «бронзовая эпоха», «век железа и стали» отвечают твердым растворам олова в меди, никеля и углерода в железе. Но экспериментальные доказательства широкого распространения явлений взаимной растворимости в твердом состоянии принадлежат последнему времени и тесно связаны с применением чувствительных методов металлографии и физико-химического анализа — электропроводности, твердости, кривых охлаждения и т. д.

Твердые вещества переменного состава особенно характерны для металлических сплавов, силикатов и многих минеральных и органических тел. Сюда относятся диссоционные системы Вернадского, мутабельные соединения Ферсмана, пеолиты, кристаллические белки. Если расширить условия понятия однородности введением различных степеней измельчения вещества, то молекулярно-дисперсные твердые растворы переходят постепенно в необозримую область более крупнодисперсных коллоидов различного происхождения.

Опыт устанавливает с полной очевидностью, что многие определенные соединения металлов, например, аргентиды и кадмиды магния,

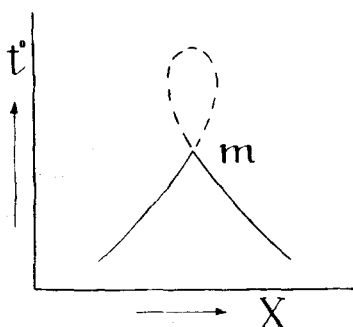


Рис. 3.

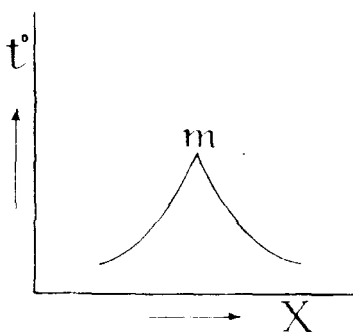


Рис. 4.

аргиды цинка и кадмия, способны образовать твердые растворы с избытком своих компонентов. Состав твердой фазы подобных веществ изменяется в широких пределах при сохранении полной однородности вещества, но на диаграмме «состав-свойство» данной фазы появляется особая или сингулярная точка, которая лежит на пересечении отдельных ветвей диаграммы, изображенной на рис. 3 и 4. Состав сингулярной точки остается неизменным или инвариантным для всех свойств и служит характеристикой определенного соединения, подчиняющегося закону кратных пропорций Дальтона.

Изменяемость состава твердых растворов в зависимости от температуры и других факторов равновесия дает нам полное подтверждение

правильности воззрений Бертолле на химические превращения. Диаграммы физико-химического анализа устанавливают с несомненностью существование тесной связи между изменениями положения или геометрическими преобразованиями пространства, с одной стороны, и изменениями состояний или химическими превращениями вещества, с другой. Вместе с этим принцип непрерывности снова возрождается в химии и становится нашим верным руководителем.

Он позволяет находить связь и взаимные переходы в тех случаях, когда наблюдаются кажущиеся разрывы в сплошности геометрической диаграммы.

Как показано на рис. 5, две отдельных ветви (*a* и *b*) оказываются принадлежащими одной и той же кривой плавкости (*t* — температура, *X* — состав), даже при тех условиях, когда эти ветви соединяются при

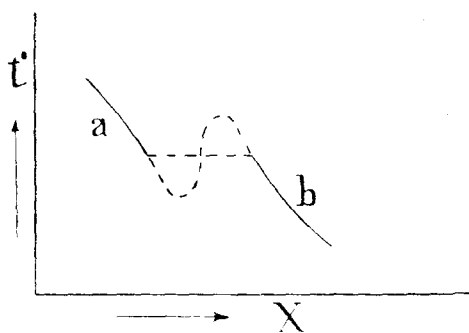


Рис. 5.

посредстве (пунктирного) участка, который не может быть осуществлен в действительности. Такие змееобразные участки — серпантинны — свойственны образованию поверхностей раздела в однородной среде, например, при разделении жидкости на два слоя (рис. 5).

Классическими работами Вандер-Ваальса и его школы установлена непрерывность газо-

образного и жидкого состояний для систем, составленных из одного или двух компонентов. Благодаря этому целый ряд таких явлений, как взаимная растворимость жидкостей, объединяются под одной общей точкой зрения и становятся вполне понятными.

В настоящее время мы можем идти далее. С одной стороны, Пойтинг, Шланк, Оствальд, Камерлинг-Оннес и др. исследователи сделали вероятным существование отношений непрерывности при переходе жидкого однородного тела в кристаллическое и обратно, т. е. для процессов плавления и кристаллизации. С другой стороны, доказанная на опыте аналогия между свойствами жидких и твердых растворов создает возможность приложения принципа непрерывности к химическим превращениям всяких веществ, независимо от их физического состояния. Переменный состав твердой фазы, благодаря существованию твердых растворов, представляется лишь следствием названного принципа.

Нужно заметить, что твердые тела постоянного состава, применяемые при химическом анализе, считаются главной опорой закона кратных пропорций и атомистических воззрений. Поэтому изменяемость состава, как общее свойство твердых однородных веществ, невольно



вызывало тревогу за точность и за судьбу основного закона химии со всеми вытекающими отсюда последствиями. Идея непрерывности Бертолле казалась несовместимой с представлениями Пру-Дальтона. Но эти опасения не отвечают действительному положению вещей. В настоящее время совокупность данных физико-химического анализа позволяет утверждать с полной уверенностью, что обе стороны правы в своих утверждениях, но точка зрения Бертолле является более общей.

Мы должны считать растворы и вещества переменного состава или сольваты основным типом химических превращений. Как ни странно на первый взгляд, но именно принципу непрерывности отныне суждено защищать незыблемость закона постоянства состава и дать точную геометрическую характеристику разрывов при образовании определенных химических соединений. Действительно, не состав твердого вещества характеризует определенное соединение, так как он является вообще переменным, а постоянный состав сингулярной или инвариантной точки на диаграммах свойств твердого вещества. По этой причине свойства сингулярных точек приобретают особо важное значение. В таких точках однородность твердого или жидкого вещества не претерпевает никаких нарушений, но на диаграмме «состав-свойство» наблюдается характерное пересечение двух ветвей под углом, как это видно на рис. 3 и 4.

Исходя из параллелизма между химическими превращениями и геометрическими преобразованиями, мы можем допустить в сингулярных точках существование неустойчивого вещественного узла (рис. 3), свойственного алгебраическим кривым 3-го и высших порядков или *многочленного узла* (*point anguleux* французских геометров), который встречается в показательных и логарифмических кривых. Подобная узловая точка представлена на рис. 4. При таких допущениях обе ветви оказываются принадлежащими одной и той же непрерывной кривой, которая характеризует данную твердую или жидкую фазу.

Любопытный вид сингулярных точек установлен в последнее время в химической лаборатории Академии Наук исследованиями Т. Ф. Генке, на изотермах растворимости 25° и 80° хлористого натрия в тройной системе: соляная кислота — окись натрия — вода. Сингулярная изотерма, изображенная на рис. 6, состоит из двух пересекающихся ветвей, которые, несомненно, принадлежат одной кривой. Ряд таких кривых, отвечающих различным температурам, дает нам впервые представление о сингулярной складке в химическом пространстве диаграммы — складке, сопровождающей образование типической недиссоциированной соли при реакции нейтрализации кислоты основанием.

В аналитической геометрии доказывается, что необходимым условием нахождения сингулярной точки является равенство нулю дискриминанта или функции, составленной из коэффициентов

уравнения кривой. Эта функция остается неизменной при геометрических преобразованиях и, поэтому, называется также инвариантом кривой. Таким образом сингулярные точки или геометрические инварианты характеризуют состав определенных соединений, которые, в свою очередь, представляют химические инварианты, так как они являются неизменными при превращениях равновесной системы.

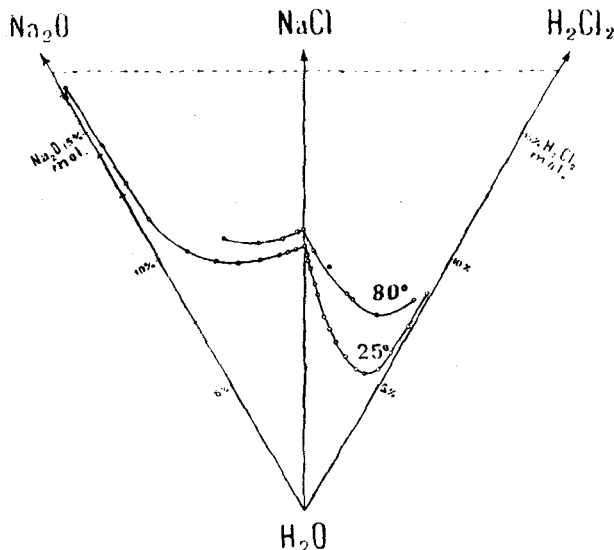


Рис. 6.

Соответствие между геометрическими и химическими инвариантами нужно считать замечательным; оно лежит в основе химической диаграммы и определяет весь ее строй. При таких условиях вещество и пространство, можно сказать, взаимно проникают друг друга, они кажутся неотделимыми.

Соответствие между геометрическими и химическими инвариантами нужно считать замечательным; оно лежит в основе химической диаграммы и определяет весь ее строй. При таких условиях вещество и пространство, можно сказать, взаимно проникают друг друга, они кажутся неотделимыми.

Среди непрерывно протекающих превращении типа растворов процесс образования определенных соединений является прообразом создания новых, неизменных форм вещества. При виде сингулярных узлов и складок химической диаграммы невольно вспоминается глубокая мысль, высказанная известным английским математиком и философом Клиффордом<sup>1)</sup>: «вещество есть складка в нашем пространстве». Повидимому, Платон и Декарт были правы, отождествляя оба основные понятия. Этот вопрос относится к теории познания и ждет своего рассмотрения. Химия идет здесь навстречу грандиозной эволюции современных представлений о веществе и пространстве, и ей будет принадлежать решающее слово.

Дружбу Монжа и Бертолле можно считать символической. В лице их геометрия и химия заключили союз, который оказался плодотворным и с течением времени все более крепнет и развивается. Он не только помогает нам в борьбе за обладание природой, но и указывает новые пути для разрешения основных задач о природе вещества.

<sup>1)</sup> К. Пирсон, Грамматика науки, стр. 316. — В. Клиффорд, Здравый смысл точных наук, стр. 256 — 258.