

О ВІДОІЗМѢНЕНІЯХЪ

(АЛЛОТРОПИИ)

РОСЫХЪ ТЪХЪ И СЕЛЕНІОХЪ.

Рѣчь, произнесенная въ годишномъ собраніи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института 26-го Сентября 1899 года профессоромъ **М. М. Коноваловымъ**.



МОСКВА.

Университетская типографія, Страстной бульварь.

1899

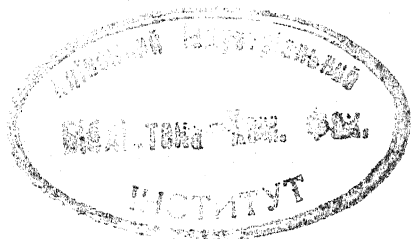
193007

О ВИДОИЗМѢНЕНІЯХЪ

(АЛЛОТРОПИИ)

ПРОСТЫХЪ ТѢЛЪ ИЛИ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

Рѣчь, произнесенная, въ годовичномъ собраніи Московскаго Сельскохозяйственнаго Института 26-го Сентября 1899 года профессоромъ **М. И. Коноваловымъ.**



МОСКВА.

Университетская типографія, Страстной бульварь.

1899

Изъ „Рѣчи и Отчета Московскаго Сельскохозяйственнаго Института“ за 1899 годъ.

О ВИДОИЗМѢНЕНІЯХЪ

(АЛЛОТРОПИИ)

ПРОСТЫХЪ ТѢЛЪ ИЛИ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

РѢЧЬ,

произнесенная въ годичномъ собраніи Московскаго Сельско-
хозяйственнаго Института 26 Сентября 1899 г. профессо-
ромъ **М. И. Коноваловымъ.**

О видоизмѣненіяхъ (аллотропіи) простыхъ тѣлъ или элементовъ.

„Nous métamorphosons la matière tous les jours et de toutes manières. Mais nous avons précisé en même temps les limites auxquelles s'arrêtent ces métamorphoses: elles n'ont jamais dépassé jusqu'à présent nos corps simples ou éléments chimiques. Cette limite n'est pas imposée par quelque théorie philosophique; c'est une barrière de fait, que notre puissance expérimentale n'a pas réussie à renverser...

„Est-ce à dire cependant que telle soit la limite définitive de nos conceptions. Non, sans doute: en réalité cette limite n'a jamais été acceptée par les chimistes, que comme un fait actuel, qu'ils ont toujours conservé l'espoir de dépasser“⁴⁾.
M. Berthelot. Les origines de l'Alchimie. 1885 г.

Прошло столѣтіе съ того времени, какъ безсмертный Лавуазье въ основу химіи положилъ понятіе объ химическихъ элементахъ. Дѣйствительные химическіе элементы замѣнили собою метафизическія стихіи древнихъ греческихъ философовъ. При старыхъ воззрѣніяхъ можно было считать элементомъ то, чего никто никогда не видалъ, не видѣлялъ, не вводилъ; на самомъ дѣлѣ это могла быть метафизическая сущность, помогавшая связывать между собою тѣла и явленія, дававшая перѣдко очень наглядное объясненіе послѣднихъ (напр. флогистонъ и теорія горѣнія связанная съ нимъ). Подъ именемъ элемента-стихіи подразумѣвалось скорѣе *свойство*, чѣмъ вещество, входящее въ составъ тѣла. По воззрѣніямъ алхимиковъ—матерія одна: сообщая этой первичной матеріи тѣ или иные свойства, взятыя отъ другихъ тѣлъ, можно приготовить изъ нея какія угодно тѣла. Въ мѣди, напр., основная матерія таже, что въ золотѣ; а потому стоитъ лишь удалить характерныя свой-

⁴⁾ Мы повседневно и всячески превращаемъ вещество. Но мы точно опредѣлили въ то же время границы, у коихъ останавливаются эти превращенія: они до сихъ поръ никогда не переходили за наши простые тѣла или химическіе элементы. Эта граница не поставлена какой-либо философской теоріей. Это — фактический барьеръ, который не смогли опрокинуть наши экспериментальныя силы...

Можно-ли однако сказать, что таковъ предѣлъ нашихъ воззрѣній? Безъ сомнѣнія—нѣтъ: въ дѣйствительности этотъ предѣлъ химіи всегда принимали лишь какъ временный, постоянно сохраняя надежду перешагнуть его...

ства мѣди и придать новыя, присущія золоту, и мѣдь будетъ обращена въ золото. Можно поступать и обратно: предѣла превращеніямъ тѣлъ пѣтъ для умѣлаго алхимика ни въ мысляхъ, ни въ опытѣ..., если не обращать вниманія, скажемъ мы, на одно мало важное съ точки зрѣнія алхимика свойство тѣла—на его вѣсъ и на связанное съ нимъ понятіе о массѣ...

Какъ только Лавуазье опытнымъ путемъ установилъ принципы сохраненія массы при химическихъ взаимодействіяхъ, строгое, новое понятіе, объ элементахъ является само собою ¹⁾. Со времени Лавуазье мы называемъ элементами вещества, которыя на самомъ дѣлѣ входятъ своею *массою* въ составъ сложнаго тѣла, которыя на самомъ дѣлѣ могутъ быть въ *опредѣленной массѣ* выдѣлены изъ сложнаго тѣла. Въ свою очередь, эти дѣйствительныя составныя части сложныхъ тѣлъ не разлагаются никакими иными извѣстными способами на болѣе простыя составныя части, не слагаются изъ какихъ либо другихъ тѣлъ. Слѣдовательно, съ этой точки зрѣнія превращеніе тѣлъ не безконечно: оно ограничивается элементами; можно превращать какое-либо *сложное* тѣло въ другія тѣла, но только въ такія, въ которыя входятъ тѣ же (вмѣстѣ или въ отдѣльности) элементы, что и въ исходное тѣло.

Наименьшую массу, которою элементъ входитъ въ химическія соединенія мы называемъ атомомъ.—Понятіе объ атомѣ беретъ начало въ глубокой древности, но введено въ химическій обиходъ Далътономъ въ началѣ нашего столѣтія.

Когда элементъ выдѣленъ изъ сложнаго тѣла—какъ говорятъ, находится въ свободномъ состояніи,—то онъ носитъ названіе простаго тѣла.

Рядъ весьма важныхъ вопросовъ въ современной химіи связанъ съ ученіемъ о простыхъ тѣлахъ—этой реальной формѣ существованія свободныхъ элементовъ.

Для настоящей рѣчи я избралъ одинъ изъ такихъ вопросовъ: о видоизмѣненіяхъ или аллотропіи простыхъ тѣлъ.

Насчитывается въ настоящее время около 70. элементовъ, если принимать во вниманіе лишь тѣ изъ нихъ, которые признаны всѣми и для которыхъ опредѣленъ атомный вѣсъ.

При обыкновенной температурѣ большинство простыхъ тѣлъ—тѣла твердыя (61 простое тѣло), немного газообразныхъ (семь: Н, О,

¹⁾ Современные взгляды на химическіе элементы высказывались и раньше Лавуазье (напр. Войлемъ), но не привились, пока не были связаны съ закономъ сохраненія массы.

N, H, Cl, Ag, He), еще меньше — жидких: только два (ртуть и бромь).

Значительное число лучше изслѣдованныхъ простыхъ тѣлъ уже въ настоящее время извѣстно въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ. Быть можетъ, даже большинство твердыхъ простыхъ тѣлъ (если не всё вообще элементы) окажутся способными существовать въ нѣсколькихъ формахъ, если будутъ ближе изслѣдованы въ этомъ отношеніи: среди элементовъ до сихъ поръ много еще мало изученныхъ въ свободномъ видѣ.

1. Наибольшею извѣстностью пользуются издавна видоизмѣненія **металлоидныхъ** элементовъ, находящихся въ центральныхъ группахъ периодической системы; таковы напр., углеродъ, фосфоръ, кислородъ, сѣра. Только кислородъ изъ нихъ имѣетъ двѣ формы, — остальные большее число формъ. Остановимся сначала на наиболѣе простомъ случаѣ: разберемъ видоизмѣненія кислорода.

Обычная форма — кислородный газъ—безъ запаха, безъ цвѣта, кипитъ при -181° , устойчивъ при низкихъ и высокихъ температурахъ, соединяется со множествомъ простыхъ тѣлъ, образуя окислы; но для этого часто требуется возвышенная температура; не окисляетъ серебра при обыкновенной температурѣ ни въ сухомъ ни во влажномъ видѣ ¹⁾ не обезцвѣчиваетъ лакмуса, индиго, не выдѣляетъ іода изъ іодистаго калия и т. д.

Вторая форма — озонъ—газъ, съ характернымъ сильнымъ запахомъ, въ большемъ слѣбѣ—синяго цвѣта, удѣльно въ $1\frac{1}{2}$ раза тяжелѣе кислороднаго газа, легче сгущается въ синюю жидкость; темпер. его кипѣнія— 105° , постояненъ только при невысокихъ температурахъ ²⁾; сильный окислитель многихъ простыхъ тѣлъ уже при обыкновенной температурѣ: влажный быстро реагируетъ даже съ серебромъ, обезцвѣчиваетъ лакмусъ и индиго, выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калия и даже окисляетъ его въ іодноватую соль. Во всѣхъ случаяхъ при реакціяхъ окисленія озономъ выдѣляется больше тепла, при прочихъ равныхъ условіяхъ, чѣмъ при реакціяхъ съ обыкновеннымъ кислороднымъ газомъ.

На столько рѣзка разница между этими двумя тѣлами, что долгое время озонъ, ставшій извѣстнымъ еще въ прошедшемъ столѣтіи ³⁾ (Van Marum 1785 г.), принимали даже не за видоизмѣненіе одного и то-

¹⁾ Замѣчена, впрочемъ, потеря способности амальгамироваться у серебряной пластинки, погруженной на нѣсколько часовъ въ дистиллированную воду. (Skey, Chem. News, 35, 203).

²⁾ Относительно этого пункта смотри: Brunck, Berl. Ber. 1893 г., 1790 стр.

³⁾ Впервые свойства озона были изучены, впрочемъ, въ 1840 г. Шенбейномъ.

го же элемента, кислорода, а за какое нибудь его соединеніе: например, Вильямсонъ и Баумертъ давали озону составъ H_2O_3 . Лишь, когда удалось получить озонъ изъ абсолютно чистаго кислороднаго газа, приготовленнаго разными способами (Мариньякъ и Деляривъ, Фреми и Беккерель), его стали принимать за видоизмѣненіе кислорода и это окончательно было установлено изслѣдованіемъ надъ измѣненіемъ объема при превращеніи кислорода въ озонъ и обратно (Андрюсю¹⁾. Какимъ образомъ одинъ и тотъ же элементъ можетъ имѣть столь различныя свойства. На этотъ вопросъ въ данномъ случаѣ не трудно отвѣтить. Носительницей химическихъ свойствъ всякаго тѣла по атомно-молекулярной теоріи является молекула: отъ ея состава и внутренняго строения зависятъ свойства тѣла. Для тѣлъ газообразныхъ, каковы въ данномъ случаѣ кислородный газъ и озонъ, по закону Авогадро-Ампера легко находится вѣсъ молекулы относительно вѣса атома водорода. Онъ равенъ удвоенному удѣльному вѣсу, по отношенію къ водороду. Удѣльный вѣсъ кислороднаго газа по отнош. къ водороду равенъ 16, слѣдовательно молекула $= 16 \times 2 = 32$. А такъ какъ озонъ въ $1\frac{1}{2}$ раза тяжелѣе кислорода, по прежнимъ и самымъ недавнимъ опредѣленіямъ²⁾, то его молекула вѣситъ $32 \times 1,5 = 48$. Такимъ образомъ, въ молекулѣ кислороднаго газа содержится два атома³⁾, а въ молекулѣ озона—3, что и выражается формулами: O_2 и O_3 .

Для того чтобы заставить кислородный газъ помѣстить въ своей частицѣ еще новый атомъ кислорода, приходится затратить количество энергіи, соответствующее 29,6 калоріямъ тепла на каждую частицу, образовавшагося озона (на 48 гр). Самый процессъ превращенія кислорода въ озонъ выражается уравненіемъ: $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$. Затратой энергіи при этой реакціи объясняется значительно бѣльшая способность озона къ реакціямъ, чѣмъ у кислорода; ею же объясняется и легкая способность озона къ обратному переходу въ кислородъ при различныхъ условіяхъ—при повышеніи температуры, давленія, подъ вліяніемъ рядомъ совершающейся химической реакціи и пр.

Этимъ же опредѣляются и условія, при которыхъ озонъ можетъ образоваться изъ кислорода. Это происходитъ тогда, когда совершается въ какой-либо формѣ выдѣленіе энергіи, при низкой относительно тем-

¹⁾ Исторія озона интересна, какъ исторія установки понятія объ аллотропнхъ элементахъ. Свѣдѣнія по ней имѣются у Leds'a, Ch. News, 50, 215; въ брошюрѣ Д. Бергло— „De l'Allotropie des corps simples“, 1894 г.

²⁾ Ladenburg. Ber. 31, 2508 (1898 г.). Soret. An. ch. phys. (4), 13, 257 и т. д.

³⁾ Даже молекулы жидкаго кислороднаго газа по Вобелю состоятъ преимущественно изъ двухъ атомовъ. Journ. für pr. Chem. 57 стр. 337 (1898 г.).

пературѣ и не высокомъ давленіи, или при возможности быстрого охлажденія частицъ озона, образовавшихся при высокой температурѣ,—напримѣръ, при медленномъ окисленіи фосфора, при темномъ электрическомъ разрядѣ, при пропусканіи кислорода въ пространство между двумя трубками, изъ коихъ одна нагрѣта до очень высокой температуры, а другая охлаждена ¹⁾ и т. д.

Итакъ—существованіе двухъ формъ кислорода съ ихъ отличительными свойствами объясняется молекулярной теоріей: озонъ есть полимеръ кислороднаго газа.

Перейдемъ теперь къ болѣе сложнымъ случаямъ аллотропіи.

Ближайшій къ кислороду членъ шестой группы періодич. системы элементовъ—*сфра* въ свободномъ видѣ является во многихъ формахъ. Прежде всего, аналогично кислороду, въ видѣ пара она извѣстна по крайней мѣрѣ въ двухъ формахъ: при температурахъ, недалеко отстоящихъ отъ температуры кипѣнія, ²⁾ и при понижен. давленіи (напр. при 440° и при 104 мм. Трустѣ) ³⁾ плотность пара ея соотвѣтствуетъ вѣсу молекулы 192, т. е. молекула сфры содержитъ шесть атомовъ (ат. вѣсъ S—32),—S₆; а при температурахъ выше 800° плотность пара сильно падаетъ и соотвѣтствуетъ уже молекулѣ, состоящей изъ двухъ атомовъ, т. е. S₂. Плотность пара, между 440° и 800° соотвѣтствуютъ цѣлому ряду молекулярныхъ вѣсовъ между S₆ и S₂. Существуютъ ли на самомъ дѣлѣ молекулы S₅, S₄, S₃ или нѣтъ, сказать трудно: фиксировать ни одной изъ нихъ не удается, такъ какъ плотность пара измѣняется непрерывно по мѣрѣ поднятія температуры. Вѣроятноже, что при температурахъ между 440° 800°—содержится смѣсь молекулъ S₆ и S₂—больше тѣхъ или иныхъ частицъ, смотря по температурѣ ⁴⁾.

Какихъ-либо иныхъ характерныхъ химическихъ или физическихъ свойствъ, для S₆ и S₂,—которые-бы ихъ отличали, до сихъ поръ не отыскивали: имѣются лишь краткія указанія (отъ 1870 г.) Сале и Жернеца о спектрахъ паровъ сфры.

По мѣрѣ повышенія температуры полосатый спектръ сфры переходитъ въ линейный по Сале ⁵⁾. Спектръ поглощенія по Жернецу имѣетъ

¹⁾ Compt. rend. 84, 946. Трустѣ и Готефейль.

²⁾ 448°, при 760 мм.

³⁾ С. г. 86, 1490.

⁴⁾ Слѣдуетъ замѣтить, что плотность пара при очень высокихъ температурахъ не опредѣляется такъ легко, какъ при невысокихъ (напр. до 200°). Бильцъ (В. 21, 2013 и 2018 (1888 г.), болѣе новыми изслѣдованіями не подтверждаетъ существованія S₆: онъ получилъ плотности, постепенно измѣняющіяся отъ S₇ до S₂. Съ другой стороны при t выше 1500° плотность пара сфры начинаетъ слабо уменьшаться противъ S₂.

⁵⁾ An. Ch. Phys. [4] 28, 37;

такой видъ.—При началѣ образованія пара пропущенный чрезъ него спектръ гаснетъ отъ фіолетовой части до красной (линія ¹⁾). Асорбціон. полосъ нѣтъ. При дальнѣйшемъ назрѣваніи появляется желтая, зеленая, синяя и фіолетовая часть съ групами линій.

По плотности пара можно сказать: формы сѣры съ бѣльшимъ числомъ атомовъ въ частицѣ мало устойчивы противъ дѣйствія высокой температуры: тепло и здѣсь производитъ диссоціацію сложной частицы до болѣе простой.

Затѣмъ, слѣдуетъ цѣлый рядъ формъ сѣры при обыкновенной температурѣ въ твердомъ состояніи и полужидкомъ; указана даже форма—жидкая ²⁾. Последняя форма совершенно не изслѣдована, какъ и полужидкія формы, растворимыя въ водѣ ³⁾. Твердыя формы или кристалличны, или аморфны ⁴⁾. Вообще ихъ дѣлятъ на растворимыя въ сѣрнистомъ углеродѣ и нерастворимыя въ немъ. Къ числу первыхъ принадлежатъ прежде всего четыре кристаллическія формы ⁵⁾:

- | | | | | | |
|--------------------|----------------|-------|---------|-------------|--------|
| a) ромбическая | сѣра съ уд. в. | 2,07 | уд. об. | (Петерсенъ) | 15,69. |
| b) моноклиническая | » съ уд. в. | 1,97 | » | » | 16,4. |
| c) ромбоэдрическая | » съ уд. в. | 2,135 | » | | — |
| d) триклинная | » | | | | |

Затѣмъ, сюда же относится аморфная мягкая сѣра, получающаяся изъ сѣрнистыхъ щелочей дѣйствіемъ соляной кислоты. Она (съ водой) извѣстна подъ именемъ сѣрнаго молока.

Нерастворимыхъ въ сѣрнистомъ углеродѣ формъ весьма много. Онѣ всѣ аморфны, варьируютъ отъ твердыхъ хрупкихъ до мягкихъ каучукообразныхъ. Удѣльный объемъ наиболѣе чистой изъ нихъ 17,1 (Петерсенъ). Объ образованіи ихъ извѣстно слѣдующее.

Растворимыя формы могутъ быть переведены въ нерастворимыя формы при содѣйствіи физическихъ или химическихъ дѣятелей.

¹⁾ С. г. 711, 803.

²⁾ Получена Портеромъ при возгонкѣ сѣры въ пустотѣ при температурѣ не выше 100°. Капли возгона не закристаллизовались въ теченіе 10 дней. Chem. Cent.-Blatt, 69, 916 (1898).

³⁾ Дебусъ, Ch. News, 57, 87; Енгель, С. г. 112, 866.

⁴⁾ Что представляютъ вообще аморфныя тѣла — жидкости-ли съ большимъ внутреннимъ треніемъ, сильно переохлажденные, или что иное,—вопросъ не выясненъ. Мы будемъ по старому говорить о нихъ при твердыхъ тѣлахъ.

⁵⁾ Двѣ первыя формы давно извѣстны и легко получаютъ каждый; 4-я форма была получена Фриделемъ въ 1879 при опредѣленіи плотности пара сѣры въ аппаратѣ В. Мейера (Bul. [2] 32, 114); весьма непостоянна. 3-ю форму получили въ 1891 г. Енгель изъ сѣрноватисто-натріевой соли дѣйствіемъ соляной кислоты (С. г. 112, 866); быстро переходитъ въ нерастворимую аморфную сѣру.

Первое мѣсто между физическими дѣятелями занимаетъ тепло. Расплавленная сѣра около 170° и выше переходитъ въ аморфную, не растворимую, и эта форма закрѣпляется быстрымъ охлажденіемъ. Общеизвѣстное полученіе каучукообразной сѣры основано на этомъ обстоятельстве, какъ и образование аморфнаго сѣрнаго цвѣта. Расплавленная сѣра переходитъ въ аморфную нерастворимую и значительно ниже 170° подъ вліаніемъ свѣта.

Изъ химическихъ реагентовъ — сѣрнистая и азотная кислоты способны расплавленную сѣру переводить въ аморфную нерастворимую. Процессъ превращенія растворимой сѣры въ нерастворимую форму сопровождается небольшимъ поглощеніемъ тепла (около 0,91 к. ') на атомъ сѣры). Этимъ объясняются условія превращенія.

Изъ всѣхъ формъ сѣры—1-я кристаллическая—ромбическая, или какъ ее называютъ—октаэдрическая,—съ наименьшимъ удѣльнымъ объемомъ самая постоянная при обыкновенной температурѣ; въ этой формѣ обычно сѣра встрѣчается въ природѣ; въ нее съ большею или меньшею легкостью превращаются всѣ другія формы, выдѣляя небольшое количество тепла: призматическая сѣра на атомъ выдѣляетъ около 0,6 больш. калор.; нерастворимая—0,91 больш. калорій '). Благодаря малому колорифическому эффекту, процессъ превращенія безъ участія какихъ либо дѣятелей иногда совершается очень медленно — годами. При температурахъ выше 98° (до т. плавленія сѣры, т. е. до 117°) наоборотъ болѣе постоянна сѣра моноклиническая; въ нее тогда и переходятъ другія формы.

Говоря объ образованіи растворимыхъ или нерастворимыхъ формъ сѣры, слѣдуетъ упомянуть объ интересныхъ обобщеніяхъ М. Берглю, хотя они не всегда вполне соотвѣтствуютъ дѣйствительности.

По мнѣнію Берглю, при выдѣленіи сѣры изъ ея соединеній, форма ея зависитъ отъ того, въ какихъ соединеніяхъ была сѣра, какую она роль тамъ играла. Если она играла роль элемента электроотрицательнаго, какъ напр. въ сѣрнистыхъ щелочахъ, тогда она выдѣляется въ формѣ растворимой сѣры; если, наоборотъ, ей принадлежала роль элемента болѣе электроположительнаго, напр. въ кислородныхъ и галогидныхъ ея соединеніяхъ, тогда она выдѣляется въ формѣ нерастворимой ²⁾.

Кромѣ физическихъ свойствъ у различныхъ формъ сѣры замѣчается разница и въ химическихъ отношеніяхъ. Напримѣръ, нераство-

¹⁾ Эти цифры взяты изъ статьи Petersen'a. Ueber allotropen Zustände einiger Elemente. Zeit. für phys. Chemie, 8, 601 (1890 г.).

²⁾ Это наводитъ (въ 1863 г.) Берглю на мысль о томъ, что сѣра въ соединеніяхъ уже аллотропична.

римая сѣра легче реагируетъ съ сѣрнистокислыми щелочами и съ окислителями, а ромбическая сѣра легче соединяется съ ртутью. Эти отношенія, очевидно, связаны съ упомянутыми обобщеніями Бертло.

Таковы вкратцѣ формы твердой сѣры ¹⁾. Посмотримъ: можно-ли это богатство формъ объяснить различіемъ въ составѣ частицъ?

Всѣ формы сѣры при нагреваніи до 448° превращаются въ паръ, обладающій одними и тѣми-же свойствами ²⁾. Слѣдовательно, плотность такого пара не характеризуетъ отдѣльныхъ формъ сѣры. Поэтому весьма важны тѣ способы опредѣленія молекулярнаго вѣса, которыя могутъ примѣняться прямо къ жидкому, или даже твердому состоянію. Такихъ способовъ существуетъ нѣсколько и всѣ они составляютъ весьма цѣбныя научныя приобрѣтенія въ области химіи за послѣдніе годы.

Вопросъ о молекулярномъ вѣсѣ сначала жидкихъ и въ самое послѣднее время и твердыхъ тѣлъ получилъ сильный толчекъ, во 1) благодаря экспериментальнымъ изслѣдованіямъ Рауля, во 2) теоретической разработкѣ Вантгоффа. За ними слѣдуетъ цѣлый рядъ физиковъ и химиковъ; они полиѣ разработали теоретическіе принципы, громаднымъ опытнымъ матеріаломъ подтвердили основныя положенія и довели до большаго совершенства и изящества самыя приемы ³⁾. Прежде всего молекулярный вѣсъ можетъ быть опредѣленъ по Раулю въ растворѣ. Растворенное тѣло повышаетъ температуру кипѣнія растворителя и понижаетъ температуру его замерзанія, пропорціонально своей концентраціи и обратно пропорціонально своему молекулярному вѣсу. Такимъ образомъ, въ каждомъ растворителѣ молекулярное повышение температуры кипѣнія и пониженія температуры плавленія есть величина постоянная. Правило Рауля).

Примѣняя эти приемы къ опредѣленію молекулярнаго вѣса различныхъ формъ сѣры, получили слѣдующіе результаты.

1. Въ различныхъ растворителяхъ (напр. въ нафталинѣ, фосфорѣ у Gloss'a) ⁴⁾ молекулярные вѣса ромбической, моноклинической и аморфной (мягкой) сѣры—другъ отъ друга не отличаются.

¹⁾ Гроссъ въ 1897 и 1898 г. указывалъ еще одно оригинальное видоизмѣненіе сѣры, которое будто бы получается при электролизѣ расплавленныхъ сѣрнистаго и хлористаго серебра. Указаніе это однако не подтвердилось опытами Александра.

²⁾ Превращеніе же въ паръ при низкихъ температурахъ не изучено.

³⁾ Кромѣ общеизвѣстныхъ книгъ Оствальда и Нернста о новыхъ приемахъ (съ изложеніемъ принциповъ) опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ можно найти въ слѣдующихъ трудахъ: Biltz, Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung. 1897 г., I. Traube, Berl. Ber. 30, 265 (1897 г.); Revue generale de Chemie pure et appliquée, 1899 г., стр. 142 (Т. I.), Vaubel, Journ. für prakt. Chemie, 57, 337 (1898) Статьи въ Zeit. für phys. Chemie за послѣдніе годы.

⁴⁾ Chem. Central-Blatt, 1899 г. I, 98.

2. Величина молекулярныхъ вѣсовъ сѣры зависитъ отъ температуры, при которыхъ производится опредѣленіе криоскопическимъ или эбуллиоскопическимъ методомъ. ¹⁾ Криоскопически получаютъ величины колеблющіяся отъ S_{10} (и болѣе даже— $S_{10,5}$) до S_7 . Путемъ вторымъ—при температурахъ нѣсколько болѣе высокихъ (выше и ниже, впрочемъ, температуры превращенія ромбической сѣры въ моноклиническую) чаще получались молекулярные вѣса близкіе къ S_8 . Существуетъ попытка ²⁾ опредѣленія молекулярнаго вѣса сѣры безъ растворителя въ жидкомъ видѣ, при переходѣ ея въ паръ. Попытка принадлежитъ Вобелю; она основана на теплотѣ диссоціи молекулъ жидкихъ при переходѣ въ молекулы пара, если извѣстна теплота испаренія и т. д. Такъ найденъ составъ молекулы жидкой сѣры близкимъ къ S_{11} . Болѣе точными надо считать тѣ цифры, которыя получены эбуллиоскопическимъ приемомъ; такъ какъ криоскопическія данныя могутъ быть не точными, благодаря возможности образованія твердыхъ изоморфныхъ смѣсей; а попытка Вобеля еще недостаточно основана на опытномъ матеріалѣ. Такимъ образомъ, наиболѣе вѣроятный молекулярный вѣсъ различныхъ формъ сѣры въ растворахъ ³⁾ нѣсколько выше молекулярнаго вѣса парообразной сѣры при температурахъ, не превышающихъ 448° . Слѣдовательно, парообразная форма сѣры отлична отъ всѣхъ остальныхъ. Но эти—остальные формы не отличаются другъ отъ друга по величинѣ молекулярнаго вѣса въ растворѣ.

Каковы молекулярные вѣса видоизмѣненій сѣры въ твердомъ видѣ, прямыхъ данныхъ на это пока не имѣется. Если, какъ можно думать по нѣкоторымъ даннымъ, молекулярный вѣсъ всѣхъ твердыхъ, по крайней мѣрѣ растворимыхъ, формъ сѣры — одинаковъ, тогда мы имѣемъ для сѣры аллотропію иного порядка, чѣмъ это было при кислородѣ. Разницы въ свойствахъ отдѣльныхъ формъ здѣсь зависѣли-бы тогда, очевидно, не отъ *состава* молекулъ: онъ одинъ и тотъ-же. Тогда б. м. внутреннее строеніе частицъ у разныхъ формъ различно? Быть можетъ, здѣсь мы имѣемъ случай настоящей химической изомеріи, столь обычной между соединениями углерода? Или, быть можетъ, здѣсь имѣетъ мѣсто аналогичное тому, что называется различнымъ состояніемъ тѣлъ (жидкое, газообразное, твердое) при той же величинѣ молекулы? Вантъ-Гоффъ въ своихъ *Vorlesungen ueber theoretische und physikalische*

¹⁾ Orndorf и Terrasse *Am. Chem. Journ.* 18, 173—207 (1896 г.). Патерно и Навини, Бекманъ, Герцъ и т. д. Aronstein и Meihuizen, *Chem. Central-Blatt*, 1898, II, 1194.

²⁾ Vaubel. *Journ. fur prakt. Ch.* 57, 346 (1898 г.).

³⁾ Здѣсь идетъ дѣло лишь о растворимыхъ формахъ S. Нерастворимыя же формы въ CS_2 —вѣроятно, имѣютъ другой вѣсъ молекулы. Küster. *Z. an. Ch.* 18, 370 (1898 г.).

Chemie ¹⁾), говоря между прочимъ о ромбической и моноклинической сѣрѣ, называетъ такія явленія—*полиморфией*, физической аллотропией—физической изомерией, сравнивая ихъ съ тремя состояніями тѣлъ. Онъ относитъ причину различія этихъ формъ къ различной группировкѣ не *атомовъ въ частицахъ*, а *самыхъ частицъ*. Будущее рѣшить, какъ нужно правильно смотрѣть на эту *физическую изомерию*; но б. м. не бесполезно вспомнить, что такую же физическую изомерию видѣли прежде въ существованіи вращающихся и невращающихся плоскость поляризованнаго луча органическихъ соединений, напимѣръ, винныхъ кислотъ и проч. Въ настоящее время огромное богатство такихъ формъ въ органической химіи послужило причиной тому, что рядомъ съ обычной структурной химіей возникла такъ называемая стереохимія, которая сводитъ различныя случаи «физической» изомеріи къ тому же внутреннему строенію частицъ, представляя его уже не на плоскости, а въ пространствѣ. Не возникнетъ ли нѣчто подобное въ будущемъ и въ области минеральной химіи, которая бѣдна настоящими структурными изомерами и богата полиморфными формами, не сведется ли и въ ней богатство ея физическихъ формъ къ внутреннему строенію ея частицъ, по крайней мѣрѣ на время, пока болѣе широкая и ясная идея не дастъ возможности одинаково глубоко проникать въ явленія «физическія» и «химическія»?

Въ группѣ V періодической системы типическій элементъ—азотъ до сихъ поръ извѣстенъ только въ одной формѣ газообразнаго азота съ молекулярнымъ вѣсомъ N_2 ; въ жидкомъ видѣ при $t. = 193^\circ$ по Вобелю частицы азота также имѣютъ болѣею частью составъ N_2 . Были указанія на существованіе еще другой формы азота—болѣе дѣятельной, но они оказались ошибочными.

Что касается мнѣнія о природѣ аргона, высказаннаго нѣсколькими химиками, вскорѣ послѣ открытія этого элемента, то единственнымъ основаніемъ считать его за уплотненный азотъ—могъ бы служить вѣсъ его молекулы, близкій (но не тождественный) къ N_2 ; все же остальное, что извѣстно теперь объ этомъ элементѣ, въ связи съ гелиемъ, метаргономъ и неомомъ, говоритъ противъ того, чтобы считать это загадочное тѣло за уплотненный азотъ.

Слѣдующій элементъ той же группы—*фосфоръ* богатъ видоизмѣненіями.

Въ твердомъ видѣ въ настоящее время извѣстны двѣ главныя формы.

¹⁾ Braunschweig, 1899 г., 2-ой выпускъ, стр. 124.

1) Обыкновенный безцвѣтный фосфоръ, *октаэдрический*, растворимый во многихъ органическихъ веществахъ и особенно въ сѣроуглеродѣ; плавится при 44° , кип. при 289° , уд. в. 1,826—1,840, уд. об. 17,0 (Петерсенъ).

2) Красный фосфоръ, долго считавшійся аморфнымъ, но оказавшійся мелкокристаллическимъ, гексагональной системы ¹⁾. Плавится при температурѣ размягченія стекла. Уд. в. 1,964—2,293, уд. об. 14,0 (Петерсенъ). Образуется изъ бѣлаго фосфора при продолжительномъ дѣйствіи высокой температуры (близъ 245°), при дѣйствіи свѣта (фіолетовыхъ лучей), при дѣйствіи іода и другихъ реагентовъ. Самъ обратно превращается въ бѣлый фосфоръ при болѣе высокой температурѣ ²⁾, переходя черезъ паръ. Рѣзко отличаются эти двѣ формы фосфора другъ отъ друга химическими свойствами: первый очень энергично, легко воспламеняется, второй—вообще реагируетъ слабѣе; кислородомъ воздуха окисляется лишь крайне медленно и загорается только при высокой температурѣ (начиная отъ 200°); въ сѣроуглеродѣ не растворяется. Превращеніе бѣлаго фосфора въ красный совершается съ выдѣленіемъ около 10 большихъ колорій тепла ³⁾. Различію въ содержаніи энергіи обѣихъ формъ соотвѣтствуютъ ихъ удѣльные объемы.

Такия разницы въ физическихъ и химическихъ свойствахъ двухъ видоизмѣненій, вѣроятно, обусловливаются разницей въ составѣ частицъ. Молекулярный вѣсъ обыкновеннаго фосфора (безцвѣтнаго) опредѣленъ нѣсколькими путями: въ растворѣ (въ сѣрнистомъ углеродѣ и бензолѣ) ⁴⁾ криоскопически и эбуллиоскопически, въ расплавленномъ видѣ по поверхностному натяженію ⁵⁾ при температурѣ около 50° , а также по Вобелю—при температурѣ кипѣнія ⁶⁾.

Во всѣхъ случаяхъ получается согласно P_4 . Замѣчательно, что паръ фосфора обыкновенно, начиная отъ температуры кипѣнія (около 300°) и до температуры далеко за 1000° , состоитъ изъ такихъ же молекулъ, какъ и жидкій, т.-е. P_4 . Это давно доказало плотностью пара а также подтверждено ⁷⁾ опредѣленіемъ отношенія

¹⁾ Pedler, Journ. of the Chem. Soc. 57,599 (1890 г.). Retgers, Zeitschr. für phys. Chemie, 3,399 и 5,210 (1893 г.). Muthmann, Zeitschr. für phys. Chemie, 4,303.

²⁾ Различные изслѣдователи указываютъ различную температуру начала превращенія. По Педлеру (l. c.) не ниже 440° , а по Шретеру (старьяя наблюденія)—около 260° .

³⁾ Различн. изслѣдов. даютъ различныя величины. Это прежде всего зависятъ отъ приготовления препарата. Привед. цифра взята у Петерсена (l. c.). Троостъ и Готейфель указываютъ 870 мал. калор. на 1 гр. фосфора.

⁴⁾ Бекманнъ. Zeitsch. für phys. Chemie, 5, 76; Hertz, Zeit. für phys. Chemie, 6,358.

⁵⁾ Рамсэй и Астонъ, Chem. News, 69,57.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Lucchi, Weibl. Ann. der Phys. 6,221.

теплоемкости при постоянном давлении къ теплоемкости при постоянномъ объемѣ; $\frac{C_p}{C_v}$, оказалось, находится между 1,15 и 1,22, въ среднемъ — 1,175.

По теоретическимъ расчетамъ именно такая величина $\frac{C_p}{C_v}$ должна принадлежать газамъ, содержащимъ 4 атома въ частицѣ.

Каковъ молекулярный вѣсъ краснаго фосфора, къ сожалѣнію, неизвѣстно; въ растворѣ его не опредѣляли, такъ какъ трудно для него найти растворителя. Опредѣлить молекулярный вѣсъ въ твердомъ или расплавленномъ видѣ не сдѣлаю попытокъ.

Парь для краснаго фосфора по мнѣнію Оствальда ¹⁾ тождественъ съ паромъ бѣлаго фосфора. Это, конечно, совершенно вѣрно для высокихъ температуръ, но едва ли справедливо для низкихъ. Повидимому, при низкихъ температурахъ красный фосфоръ имѣетъ собственный парь: въ пустотѣ онъ сублимируется ²⁾ весьма медленно при обыкновенной температурѣ, собираясь вновь въ формѣ краснаго фосфора, тогда какъ смѣсь бѣлаго и краснаго фосфора возгоняется въ тѣхъ же условіяхъ въ формѣ смѣси бѣлаго и краснаго фосфора. Сверхъ того когда парь бѣлаго фосфора находится въ равновѣсіи, стоитъ черезъ него пропускать электрическіе разряды, онъ сгущается въ красный уже фосфоръ ³⁾. А если у краснаго фосфора имѣется свой парь, то онъ долженъ отличаться составомъ молекулъ отъ бѣлаго фосфора; и по аналогіи тоже надо думать и о самомъ красномъ фосфорѣ. Вѣроятно, молекулы краснаго фосфора больше, чѣмъ молекулы безцвѣтнаго фосфора: у краснаго фосфора значительно болѣе высокій удѣльный вѣсъ (2,293—2,089 противъ 1,8367 при 17°—20°); теплоемкость же его меньше, чѣмъ у бѣлаго: атомная теплоемкость бѣлаго = 5,87—6,26, при 7° 36°, а краснаго при 13° = 5,26.

Кромѣ этихъ двухъ главныхъ формъ для фосфора извѣстны и другія: расплавленный и переохлажденный фосфоръ при быстромъ охлажденіи даетъ—бѣлый фосфоръ съ нѣсколько повышенной температурой плавленія; быстро охлажденный парь фосфора, сгущается въ видѣ бѣлыхъ пластинокъ нѣсколько болѣе постоянныхъ, чѣмъ обыкновенный фосфоръ ⁴⁾. Красный фосфоръ, нагрѣтый подъ давленіемъ до

¹⁾ Handb. der allg. Chemie, II, [2] 359.

²⁾ Артювскій, Zeitschr. für anorg. Chemie 12, 225 (1896 г.).

³⁾ Schaum, Lieb. An. 300, 222 (1898).

⁴⁾ Remsen и Kaiser, Am. Chem. Journ. 4, 459.

плавления, получается въ болѣе крупныхъ кристаллахъ,—это такъ называемый металлическій фосфоръ и т. д. Эти формы являются, вѣроятно, физическими (полиморфными) разностями двухъ главныхъ формъ. Наконецъ, при 1677° плотность пара фосфора соотвѣтствуетъ уже молекулярному P_2 . Это—вѣроятно, смѣсь нормальныхъ молекулъ P_2 съ тяжелыми молекулами болѣе низкихъ температуръ— P_4 . И здѣсь, слѣдовательно, высокая температура вызываетъ диссоціацію молекулъ элемента, которыя стремятся стать прежде всего нормальными (т. е. изъ 2 атомовъ).

Перейдемъ теперь къ аллотропіи типическаго элемента 4-й группы періодической системы—*углерода*.

Въ трехъ главныхъ (твердыхъ) видоизмѣненіяхъ извѣстенъ углеродъ: *аморфный уголь*. (обыкновенная сажа, древесн. уголь и проч.), *графитъ*, *алмазъ*. Знали всѣ три формы въ отдѣльности въ древности, но какъ видоизмѣненія одного и того-же элемента ихъ знаютъ только съ начала этого столѣтія, когда Гитонъ-де-Морво впервые доказалъ тождество алмаза съ обыкн. углемъ (1808 г.) по химическому составу (хотя горючесть алмаза предполагалъ еще Ньютонъ, а Лавуазье доказалъ ее, когда еще въ 1773 г. съ другими химиками сжегъ его въ углекислый газъ). На углеродѣ впервые открыта аллотропія элементовъ.

Отличаются другъ отъ друга эти формы прежде всего физическими свойствами: *уголь*—аморфный; удѣльный вѣсъ его въ зависимости отъ приготовления весьма различенъ: древесный уголь, напр., приготовленный при низкой температурѣ легче воды, а ретортный уголь¹⁾—доходитъ по уд. в. до 2,35. Зависятъ эти разницы въ уд. вѣсѣ не только отъ сложения частицъ угля, но еще отъ того, что уголь полученный при низкихъ температурахъ, можетъ содержать большее или меньшее количество въ соединеніи водорода, кислорода и т. д. Словомъ—удѣльный вѣсъ для чистаго аморфнаго угля не установленъ. *Графитъ*—бываетъ и аморфнымъ и кристаллическимъ, жиренъ на ощупь; удѣльный вѣсъ—выше 2,1 (до 2,57). Легко пачкается. *Алмазъ* образуетъ кристаллы правильной системы—черные или безцвѣтные; удѣльный вѣсъ его выше 3 (до 3,5); обладаетъ наибольшую твердостью, сильнымъ свѣтопреломленіемъ и т. д. По способности вступать въ химическія реакціи формы углерода сильно различаются: уголь горитъ на воздухѣ уже нагрѣтый до 360° ²⁾, графитъ—даже въ кислородѣ горитъ трудно—лишь сильно раскаленный; еще труднѣе горитъ алмазъ—только въ кислородѣ и притомъ при постоянномъ на-

¹⁾ При полученіи газа.

²⁾ Температура эта колеблется, притомъ, въ зависимости отъ плотности угля.

каливанин. Уголь выдѣляется при полномъ сгоранин (до CO_2) на 12 гр.— 97,65 К, графитъ—94,81 К, алмазь—94,31 К тепла ¹⁾).

Весьма существенно три формы угля отличаются другъ отъ друга по отношенію къ окислителямъ. Именно, смѣсь азотной кислоты съ бертолетовой солью употребляется даже какъ наиболѣе вѣрный аналитическій реагентъ для отличія ихъ. Отъ этого реагента алмазь не измѣняется, графитъ обращается въ такъ называемую нерастворимую *графитовую окись* ²⁾ и наконецъ—уголь даетъ рядъ растворимыхъ въ водѣ гуминовыхъ кислотъ. Необходимость заставляетъ прибѣгать къ этому реагенту, такъ какъ вышесказанныя свойства (особенно физическія) сильно варьируютъ для различныхъ видовъ углей, графитовъ, алмазовъ и приближаютъ ихъ другъ къ другу.

Въ настоящее время всѣ три формы углерода могутъ быть переведены одна въ другую. Прежде всего, и аморфный уголь и алмазь при достаточно высокой температурѣ, около 2000° , безъ давленія, обращаются въ графитъ, который такимъ образомъ является высоко-температурной устойчивой формой углерода. Далѣе, если уголь или алмазный порошокъ растворить въ расплавленномъ желѣзѣ и медленно охладить, — углеродъ выдѣляется въ видѣ графита. Если, наконецъ, при температурѣ вольтовой дуги уголь обращается въ паръ, то онъ вновь сгущается (безъ давленія) въ формѣ графита. Обратить графитъ и алмазь въ аморфный уголь также не трудно: напр. сжечь ихъ въ углекислый газъ и изъ него обычными путями выдѣлить уголь (напр. сжигая въ немъ калий и т. д.).

Гораздо труднѣе обѣ дешевыя формы углерода—уголь и графитъ превратить въ дорогой алмазь. Издавна опыты этого превращенія связаны со взглядами на происхожденіе алмаза въ природѣ.

Большинство химиковъ до конца почти восьмидесятихъ годовъ полагали, что алмазь въ природѣ—органическаго происхожденія и притомъ едва ли образовался при очень высокой температурѣ, такъ какъ послѣдняя превращаетъ его въ графитъ. Однако постоянное находженіе алмаза вмѣстѣ съ изверженными породами (оливинъ, серпентинъ и вообще породы богатые магнезіальными силикатами) наводило мысль на вулканическое его происхожденіе, а стало быть на наличность при его образованіи высокой температуры и б. м. высокаго давленія. Послѣдняя мысль особенно сильную поддержку нашла въ концѣ 80 и въ началѣ 90 годахъ, когда углеродъ въ формѣ твердаго алмаза на-

¹⁾ Цифры взяты у Берто и Пти, *Ann. ch. phys.* [6], 18, 80 (1889 г.).

²⁾ Подробное описаніе этой реакціи см. у Любавина, *Технич. химія*. 1 т. (1897 г.).

шли въ двухъ метеоритахъ: въ *Урейлитъ* ¹⁾ въ 1888 г. (Ерофеевъ и Лачиновъ) и въ метеоритъ изъ *Canon Diablo* ²⁾ (Фридель, Муассанъ 1893 г.). Муассанъ въ метеоритъ *Canon Diablo* находилъ сжатія про-
зрачныя алмазныя пластинки.

Далѣе, перѣдко алмазники изъ Капской земли и Бразиліи Муас-
сану напоминали какъ бы застывшія капельки безъ всякихъ внѣшнихъ
признаковъ кристаллизаціи. Наконецъ, еще важное указаніе на исторію
происхожденія алмазовъ: въ мѣстностяхъ, гдѣ ихъ находятъ, часто
титанистый желѣзнякъ.

Сопоставивъ всѣ указанныя обстоятельства, Муассанъ пришелъ
къ такому заключенію. Въ глубинѣ нѣдръ земли расплавленное же-
лѣзо содержитъ въ себѣ растворенный углеродъ подъ давленіемъ. При
вулканическомъ изверженіи жидкая масса выбрасывается наверхъ,
снаружи покрывается застывшей корой, подъ которой при дальнѣй-
шемъ затвердѣваніи желѣза образуется громадное давленіе и изъ
желѣзнаго раствора выдѣляется углеродъ, сначала въ видѣ жидкост-
ти, а затѣмъ происходитъ кристаллизація. Въ 1893 г. опыты бле-
стящимъ образомъ подтвердилъ изложенный взглядъ Муассана. Распла-
вленный въ электрич. печи чугуны Муассанъ ³⁾ вливалъ въ воду съ
ртутью, причеиъ получающіеся шарики чугуна покрывались коркой;
они вынимались вонъ и медленно охлаждались. Въ такихъ шарикахъ
оказывались самыя разнообразныя формы угля, близкія къ природнымъ:
аморфный уголь, графитъ, черная алмазная пыль, прозрачныя алмазники,
тождественныя съ природными и т. д. Почти одновременно тоже и почти
также было сдѣлано Фриделемъ ⁴⁾ и Хрущовымъ ⁵⁾, а нѣсколько раньше, не
достаточно доказательно — Марсденомъ ⁶⁾. Въ подтвержденіе взглядовъ
Муассана на условія образованія алмазовъ позднѣе (въ 1896 г.) най-
дена алмазная пыль въ стали ⁷⁾. Рѣшеніе вопроса объ искусствен. при-
готовленіи алмаза путемъ строго научнаго изслѣдованія, весьма логи-
ческаго подбора фактовъ—является однимъ изъ блестящихъ завоева-

¹⁾ Упалъ въ 1886, въ Краснослободскомъ уѣздѣ, Пензенской губерніи, близъ де-
ревни Ново-Урея.

²⁾ Изъ Аризоны, въ Америкѣ.

³⁾ Ann. de Ch. et de Phys. [7], 8, 466.

⁴⁾ С. г. 116, 224.

⁵⁾ Ж. Р. Ф. X. О. 1893 (1), 105.

⁶⁾ Jb. 1882, 1363.

⁷⁾ Rossel, С. г. 123, 113 (1896 г.), Franck. Ch. Cent.-Bl. 1893, I, 235. Указанъ еще
Rousseau въ 1893 случай образованія алмаза при пропусканіи ацетилену въ вольтову
дугу электрич. печи. Въ 1893-же году Вертъ подробно переписываетъ условія образованія
алмаза: С. г. 116, 323.

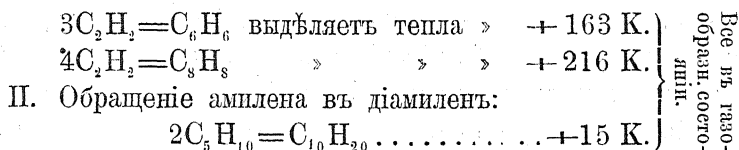
ній химіи въ области искусственнаго приготовленія природныхъ веществъ.

Говоря о превращеніяхъ другъ въ друга твердыхъ формъ углерода, мы замѣтили еще существованіе парообразной и жидкой формы этого простаго тѣла. Твердые формы углерода обрабаются около 3600° ¹⁾ подь обыкновеннымъ давленіемъ въ паръ, минуя жидкое состояніе. Въ жидкой формѣ, какъ таковой, никто не видалъ углеродъ; о существованіи этой формы при высокой температурѣ и подь большимъ давленіемъ лишь догадываются на основаніи аналогій съ другими подобными же тѣлами, летучими безъ обращенія въ жидкость (напр. мышьякъ) и на основаніи формы нѣкоторыхъ алмазовъ, какъ уже было сказано.

Перейдемъ—къ самому важному: какъ объяснить существованіе видоизмѣненій углерода? Къ сожалѣнію, точнаго, вполне опредѣленнаго отвѣта на этотъ вопросъ дать пока нельзя, за неимѣніемъ надежныхъ средствъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса видоизмѣненій углерода. Можно лишь высказать весьма вѣроятныя предположенія на этотъ счетъ. Прежде всего, надо полагать, что молекулярный вѣсъ твердыхъ формъ угля весьма большой и вотъ на какихъ основаніяхъ.

1) Атомы углерода обладаютъ исключительно большою способностью соединяться другъ съ другомъ въ сложные комплексы. Это доказывается тысячами органическихъ соединеній. Соединеніе атомовъ углерода въ группы углеродистыхъ соединеній — процессъ экзотермичный, какъ показываютъ многочисленныя факты ²⁾.

Напр. I. Реакція ушлотненія оцетилена въ бензолъ, въ стироль:



На этой способности углеродныхъ атомовъ зиждется широко разработанный органическій синтезь.

2) Когда изъ какой-либо формы свободнаго угля образуется газообразное соединеніе съ кислородомъ, заключающее въ частицѣ одинъ пай углерода, тогда первый пай кислорода, образующій окись углерода CO, выдѣляетъ только около + 28 К, а слѣдующій пай кислорода, присоединяясь къ CO, выдѣляетъ уже около 68 К. Разница въ 42 К и

¹⁾ Вюль. С. г. 130, 868.

²⁾ Berthelot. Thermochemie T. I, 487, 488. (1897 г.).

идеть на то, чтобы оторвать пай углерода от экзотермичной частицы твердаго угля, согласно первому соображенію.

3) Углеродъ въ частицахъ непредѣльныхъ органическихъ соединеній присоединяетъ водородъ съ выдѣленіемъ тепла ¹⁾). Между тѣмъ, ацетиленъ C₂H₂ изъ угля образуется съ затратой большаго количества энергии, которая тратится на разрушеніе частицъ угля:



4) Когда какое-либо видоизмѣненіе углерода удастся окислить деликатно, безъ раздѣленія на отдѣльныя атомы его частицъ, то получаются соединенія съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ; напр. изъ графита образуется графитовая окись состава: C₁₁H₄O₅. Слѣдовательно, частица графита содержитъ минимумъ 11 атомовъ углерода.

5) Всѣ твердыя соединенія углерода даютъ слишкомъ малую атомную теплоемкость (1,35—2,3 вмѣсто 6,4) при обыкновенной температурѣ, а это, именно, бываетъ при очень сложныхъ частицахъ.

6) Въ пользу большой частицы аморфнаго угля говорятъ и соображенія Вобеля ²⁾, на котораго я ссылался раньше. Принимая температуру кипѣнія углерода 2000° и предполагая, что парообразныя частицы углерода состоятъ изъ одного атома, Вобель находитъ по весьма приблизительному расчету, что частица жидкаго и, вѣроятно, твердаго угля—содержитъ около 39 атомовъ. Я выше привелъ температуру кипѣнія угля—въ 3600°. Если съ этой цифрой сдѣлать подсчетъ, аналогичный Вобелю, тогда получится въ частицѣ угля около 57 атомовъ.

Частицы, слѣдовательно, твердыхъ углей велики; у кого же больше? Принимая во вниманіе способность углеродныхъ паевъ соединяться съ выдѣленіемъ тепла, надо признать что алмазь будетъ обладать наибольшей частицей, такъ какъ онъ меньше всего выдѣляетъ тепла при сгораніи, за нимъ слѣдуетъ графитъ и затѣмъ—обыкновенный уголь. Слѣдовательно, процессъ превращенія аморфнаго угля въ графитъ и алмазь есть процессъ уплотненія, агрегации, аналогично превращенію бѣлаго фосфора въ красный. Этому служатъ подтвержде-

¹⁾ Примеровъ много: C₂H₂ + H₂ = C₂H₄ + 43,5 К.
C₂H₂ + H₂ = C₂H₆ + 37,9 К.
C₃H₂ + H₂ = C₃H₆ + 43,2
C₃H₄ + H₂ = C₃H₆ + 39,9 и т. д.

Berthelot. Thermoch. I, 473.

²⁾ Берглю. Therm. I. 472.

³⁾ l. c.

ніемъ и удѣльные вѣса и теплоемкости трехъ видоизмѣненій углерода при одинаковыхъ температурахъ; напр. при температурѣ близъ 10°:

теплоемкость аморфнаго угля.....	0,1650
» графита.....	0,1604
» алмаза.....	0,1128.

Такого мнѣнія о трехъ видоизмѣненіяхъ угля держатся давно ⁴⁾. Оно хорошо объясняетъ самый процессъ превращенія формъ угля другъ въ друга. Полную аналогію мы видимъ въ условіяхъ превращенія бѣлаго фосфора въ красный, и еще ближе—ацетиленъ въ бензолъ, стироль, нафталинъ, антраценъ и даже еще ближе—въ условіяхъ заводскаго образованія этихъ высоко-пирогенетическихъ веществъ изъ нефти, каменнаго угля, торфа и т. д., вообще при сухихъ перегонкахъ: болѣе богатые углеродомъ частицы образуются при болѣе высокой температурѣ и при повышенномъ давленіи. Когда другіе элементы, благодаря разлагающему дѣйствию жара, постепенно все въ большемъ и большемъ количествѣ удаляются, атомы углерода связываются другъ съ другомъ все больше и больше (конечно до извѣстнаго предѣла, до превращеній самаго углерода въ парь).

Что касается парообразнаго углерода, то его частица, по всей вѣроятности, содержитъ не болѣе двухъ атомовъ. Такъ, по крайней мѣрѣ, можно думать, принимая во вниманіе образованіе ацетиленъ въ вольтовой дугѣ съ угольными электродами, помѣщенными въ атмосферу водорода. Для всѣхъ трехъ видоизмѣненій парь углерода, повидимому, одинъ: при его конденсаціи получается графитъ.

О жидкой формѣ углерода за недостаткомъ какихъ-либо данныхъ сказать нечего.

Все сказанное о соотношеніи формъ углерода весьма вѣроятно, но и только. Не было бы ничего изумительнаго, если бы молекулы алмаза, графита и угля оказались одинаковой величины: органическая химія такъ много даетъ примѣровъ веществъ съ одинаковымъ молекулярнымъ вѣсомъ, но съ рѣзко отличными свойствами. Это—явленія изомеріи отчего бы не быть ей и въ данномъ случаѣ? Полимерія здѣсь лишь болѣе вѣроятна; но она не единственно возможна.

Мы разобрали главные, общезвѣстные случаи аллотропіи элементовъ. Прежде чѣмъ двинуться далѣе къ менѣе извѣстнымъ, вникнемъ

⁴⁾ Наприм. еще Колбе въ 1873 г. приписывалъ углю молекулярный вѣсъ = C₁, а алмазу C₂.

Еще раньше Дальтонъ называлъ алмазъ графитъ и уголь: difference states of aggregation.

еще въ вопросъ, связанный съ изложеннымъ. Намъ удалось показать вѣроятную причину аллотропіи въ нѣсколькихъ случаяхъ: она лежитъ въ полимеріи частицъ. Но отчего вообще различны величины молекулъ? Отчего онѣ имѣютъ такой, а не иной составъ? Отчего существуетъ O_2 и O_3 , а нѣтъ O_4 и т. д.? Отчего болѣе уплотненный кислородъ энергичнѣе, а болѣе уплотненный фосфоръ—менѣе энергиченъ?

Въ какихъ предѣлахъ, по какому закону варьируетъ составъ молекулъ того или другого элемента? Въ области органической химіи найдены законы, по которымъ слагаются даже наиболѣе сложныя изъ ея соединеній. Они подчиняются атомности. Огромное большинство фактовъ говоритъ за постоянную атомность углерода въ этихъ соединеніяхъ, равную четыремъ единицамъ. Наиболѣе простыя соединенія неорганическія: окислы, водородныя соединенія, кислоты и ихъ простыя соли въ значительной степени подчиняются также правиламъ атомности, которая для каждой группы элементовъ колеблется для такихъ соединеній не въ широкихъ и притомъ опредѣленныхъ предѣлахъ. Но кромѣ этихъ простыхъ соединеній въ минеральной химіи (особенно между природными кремневыми соединеніями) существуетъ обширный классъ солей съ кристаллизаціонной водой, двойныхъ солей, комплексныхъ кислотъ, вообще комплексовъ и т. д., которые лишь съ большимъ трудомъ—и то далеко не всегда и съ натяжками—сводятъ къ атомности ¹⁾. Составъ частицъ простыхъ тѣлъ до сихъ поръ въ этомъ направленіи совершенно не изучался, такъ какъ газообразные элементы, для которыхъ давно извѣстенъ вѣсъ молекулы, всѣ, за исключеніемъ недавно выступившихъ на сцену—аргона и гелія и кислорода въ формѣ озона, имѣютъ однообразный составъ, каковъ бы ни былъ элементъ; они содержатъ два атома въ частицѣ. Молекулярный вѣсъ другихъ элементовъ, какъ полагали, можетъ быть при высокой температурѣ приведенъ къ той-же величинѣ. Только для нѣкоторыхъ металловъ, какъ ртуть, напр., найдены были отступленія отъ этой нормы: ихъ частица состоитъ изъ одного атома. А молекулярные вѣса въ твердомъ и жидкомъ видѣ научились опредѣлять недавно и опредѣлений сдѣлано лишь немного. Однако очень немногія попытки привести составъ молекулъ простыхъ тѣлъ къ типамъ извѣстныхъ для нихъ соединеній дѣлались. Напр., для озона составъ O_3 Волковичъ ²⁾ объясняетъ анало-

¹⁾ Рядъ статей на эту тему Ад. Вернера съ 1893 г. въ *Zeitschr. für anorg. Chemie* до самыхъ послѣднихъ дней даетъ понятіе о „возможности“ расширенія или лучше сказать видоизмѣненія принципа атомности для созданія теоріи строенія неорганич. соединеній. Тамъ же ему возражаетъ и даетъ свои формулы Йоргенсенъ.

²⁾ *Zeitschr. für anorg. Chemie* 5, 264 (1893).

іей въ составѣ съ сѣрнистымъ газомъ: сѣра и кислородъ—аналогичны и могутъ замѣщать другъ друга пай за пай; съ этой точки зрѣнія на озонъ можно смотрѣть какъ на сѣрнистый газъ, въ которомъ атомъ сѣры замѣщенъ атомомъ кислорода $S.O_2—O.O_2$. Волковичъ въ подтвержденіе своего взгляда приводитъ рядъ аналогій въ свойствахъ двухъ этихъ веществъ.

Подобныя же соображенія могутъ быть примѣнены къ объясненію существованія двухъ типовъ частицъ іода въ растворахъ: J_2 и J_4 . Эти частицы можно разсматривать, какъ соединенія: JCl и JCl_3 , въ которыхъ хлоръ пай за пай замѣщенъ іодомъ. Насколько далеко можно идти въ такихъ сопоставленіяхъ—вопросъ открытый, тѣмъ болѣе, что и составъ неорганическихъ соединеній не всегда, какъ сказано, строго подчиненъ опредѣленнымъ типамъ атомности.

Больше имѣется попытокъ подчинить формы аллотропическихъ измѣненій элементовъ положенію ихъ среди другихъ, т.-е. въ той или другой группѣ періодической системы. Въ самомъ дѣлѣ, элементы аналогичны, помѣщающіеся въ одной и той же группѣ системы, имѣютъ нерѣдко соотвѣтственно сходныя аллотропическія формы. Напримѣръ, Рагке ¹⁾ сопоставляетъ въ слѣдующей табличкѣ главныя нами указанныя видоизмѣненія сѣры съ видоизмѣненіями селена:

Ромбическая	сѣра у. в.	2,07	соотвѣтствуетъ	черному селену	у. в.	4,76
Моноклиническая	„	1,96	„	кристаллическ. изъ CS_2	„	4,46
Нераствор. въ CS_2	„	1,91—1,96	„	аморф. красн. Раств. въ CS_2	„	4,26

Такое же соотвѣтствіе формъ сѣры и селена находитъ Петерсенъ ²⁾ по удѣльному объему и по количеству энергіи, выдѣляющейся при соединеніи ихъ съ кислородомъ. Конечно, сопоставленія приблизительны, такъ какъ трудно приготовить чистыя формы.

Также точно по Ретгерсу ³⁾ тремъ твердымъ видоизмѣненіямъ фосфора соотвѣтствуютъ три твердыя видоизмѣненія мышьяка:

Безцвѣтный фосфоръ		соотвѣтствуетъ	желтому мышьяку
Свѣтложелтый „	(правильн. сист.).	„	черному „ (правильн. сист.)
Темнокрасный „	(гексаг. крист.).	„	серебрист. „ (гексаг. крист.).

И въ этомъ случаѣ по удѣлн. объему и по энергіи окисленія, Петерсенъ, въ главныхъ чертахъ видоизмѣненія обоихъ элементовъ близки.

¹⁾ Dammer, Handb. der anorg. Ch. I. 675.

²⁾ l. c.

³⁾ Zeitsch. für anorg. Chemie, 6, 317 (1894 г.).

Подобныя же отношенія замѣчаются для углерода съ кремніемъ и т. д.

Отмѣтимъ здѣсь еще, что разница въ содержаніи энергій у двухъ твердыхъ аллотропическихъ формъ достигаетъ иногда гораздо большей величины, чѣмъ у разобранныхъ нами случаевъ. Напримѣръ—между двумя формами теллура эта разница доходитъ до 24 кал.

Такимъ образомъ для аллотропіи элементовъ періодическая система указываетъ аналогіи и намѣчаетъ путь къ сравнительному изученію формъ....

Укажу еще на одну попытку связать кристаллическія формы простыхъ тѣлъ съ *предполагаемой* формой ихъ атомовъ. Попытка принадлежитъ Аддисону ¹⁾. Если атомы углерода имѣютъ форму тетраэдра, тогда его тѣлесные углы можно разсматривать какъ точки, куда направлены притяженія этого атома. Изъ такихъ тетраэдровъ можно сложить весьма твердую (заполненную матеріей—атомами) форму октаэдровъ алмаза и рыхлую форму ромбоэдровъ, гексагональныхъ, графита, гдѣ остаются свободныя мѣста для передвиженія. Подобныя же формы извѣстны для кремнія, германія, свинца, торія. Такъ же точно изъ основной формы атома фосфора Аддисонъ выводитъ аллотропическія формы правильной и гексагональной системы съ отношеніемъ другъ къ другу ихъ удѣльныхъ вѣсовъ и т. д. (разсмотрѣны всѣ группы элементовъ). Конечно, могутъ быть интересны и остроумны подобныя соображенія, но—не будетъ-ли слишкомъ грубо выводить дѣйствительную кристаллическую форму изъ формы такихъ величинъ, которыя не доступны совершенно наблюденію и которыя едвали можно считать элементами кристаллографическими ²⁾. Стереохимическія воззрѣнія—все же даютъ лишь образъ, способъ представленія невидимыхъ для нашего глаза явленій....

Оставимъ эти слишкомъ гипотетическія представленія и приведемъ одну интересную замѣтку о томъ, какія изъ нѣсколькихъ аллотропическихъ формъ элементовъ наиболѣе обычны въ природѣ. Если какое-либо простое тѣло способно существовать въ двухъ формахъ, то наиболѣе обычною бываетъ болѣе симметричная. Она лучше выстаетъ противъ дѣйствія окружающихъ условій, такъ какъ ея поверхность, представленная дѣйствію вышнихъ дѣятелей,—меньше, чѣмъ у формы не столь симметричной. Исключеніе составляютъ—графитъ и алмазь; но исключеніе это понятно: для образованія алмаза требуется высокое давленіе и высо-

¹⁾ Ch. News, 77, 251 (1898 г.).

²⁾ См. по этому вопросу мнѣніе Оствальда въ его Handbuch der Allgemein. Chemie, T. I (2-е изданіе).

кая температура,—условія, которыя на земной поверхности отсутствуют; а въ нѣдрахъ земли, гдѣ эти условія имѣются, алмазь быть можетъ чаще графита.

II. Займемся теперь видоизмѣненіями **металловъ**.

Давно и широко извѣстно измѣненіе свойствъ металловъ подъ вліяніемъ температуры. Приведу нѣсколько такихъ случаевъ. Довольно хрупкій при обыкновенной температурѣ *цинкъ*, напр., при 100° — 150° дѣлается настолько мягокъ, что его палочки легко сгибаются въ кольцо; изъ него можно выковывать тонкіе листы, вытягивать тонкую проволоку, а при 205° цинкъ вновь становится столь хрупокъ, что легко крошится и толчется въ ступкѣ. При 320 — 330° прокатанный цинкъ принимаетъ ясное кристаллическое сложеніе ¹⁾. Кристаллы цинка диморфны: при возгонкѣ онъ кристаллизуется въ гексагональной системѣ, а изъ расплавленной латуни—въ правильной ²⁾. Обыкновенное бѣлое мягкое, ковкое *олово*—при рѣзкихъ пониженіяхъ температуры переходитъ въ крупно кристаллическое сѣрое видоизмѣненіе. Оно же является иногда при сплавленіи олова ³⁾.

Мѣдь въ кристаллическомъ видѣ — правильной системы; она же получается въ видѣ темнокраснаго порошка при редукиці углемѣдной соли водородомъ и при дѣйствіи цинка на мѣдный купоросъ. Этотъ порошокъ трудноѣ окисляется, чѣмъ обычная прокатная мѣдь. Металлъ калий изъ расплавленнаго состоянія получается въ октаэдрахъ тетрагональной системы, а при возгонкѣ въ кубахъ. Желѣзо мелко волокнистое прокатное при рѣзкихъ измѣненіяхъ температуры, а б. м. и отъ сотрясенія, переходитъ въ зернистое кристаллическое сложеніе. Рѣзкое измѣненіе свойствъ желѣза происходитъ при нагрѣваніи до 700° — 750° . Иридій и палладій ⁴⁾ по словамъ Розе кристаллизуются, какъ и цинкъ, въ правильной и трехосной системѣ и т. д. Вообще, такъ часто наблюдается измѣненіе физическихъ свойствъ металловъ съ температурой, что на нихъ неоднократно обращали вниманіе изслѣдователи, не говоря уже о металлургической практикѣ, которая этой особенностью металловъ пользуется въ широкихъ размѣрахъ. По мнѣнію нѣкоторыхъ изслѣдователей (напр. Дигга) для каждаго металла существуетъ безконечное число аллотропическихъ измѣненій, непрерывно переходящихъ

¹⁾ Kalischer, Berl. Ber. 1861, 2747.

²⁾ Густавъ Розе. Pog. An. 107, 443 (1859 г.).

³⁾ Наблюденія Марковникова; Nyelt'a, Ch. Zeit. 16, 1197; Höveler'a, Ch. Z. 16, 1839. Въ Сибири въ складахъ при низкой температурѣ палочки олова разскалываются. Чайники оловянные покрываются какъ-бы лишаями.

⁴⁾ Pog. An. 54, 537.

другъ въ друга съ повышеиёмъ или понижеиёмъ температуры. Вѣроятнѣе однако мнѣнiе другое (Шюшона и Осмуида): существуетъ лишь ограниченное число аллотропическихъ формъ, такъ какъ наблюдается часто внезапное измѣненiе физическихъ свойствъ; а существующее иногда постепенное измѣненiе свойствъ можетъ быть объяснено медленностью въ образованiи новаго аллотропическаго измѣненiя, примѣшивающагося со своими свойствами къ предшествующему видоизмѣненiю. Такое мнѣнiе между прочимъ наиболѣе ясно подтверждаетъ Ле-Шателье ¹⁾, который изслѣдовалъ измѣненiе электропроводности металловъ съ температурой: тамъ, гдѣ не существуетъ аллотропическихъ измѣненiй, сопротивление правильно возрастаетъ съ температурой; напротивъ, гдѣ есть такiя измѣненiя, въ точкахъ перехода одной формы въ другую наблюдается рѣзкое измѣненiе въ электропроводности. Чѣмъ обуславливаются такого рода аллотропическiя формы? Кроется-ли ихъ причина въ составѣ и строенiи частицъ, или она зависитъ отъ различнаго сложения одинаковыхъ частицъ? Словомъ—есть-ли это по вышесказанному—химическая или физическая изомерiя? Молекулярные вѣса металловъ въ широкихъ предѣлахъ температуръ—низкихъ и высокихъ только еще начали изучать. Результаты, къ которымъ пока пришли слѣдующiе.

Въ видѣ пара металлы, оказалось, состоятъ изъ одного атома; таковы Hg, Cd, Zn, Na; Это найдено по плотности пара; а для ртути еще и по величинѣ отношенiя $\frac{C_p}{C_v}$; По Кундту и Варбургу ²⁾ оно равно 1,66. Это—какъ разъ та величина, которая теоретически вычисляется для частицъ, внутренняя работа коихъ (идущая на диссоциацию частицы) при нагреванiи = 0. Это—одноатомныя частицы.

Далѣе, методъ Рауля былъ примѣненъ для опредѣленiя молекулярнаго вѣса многихъ металловъ. Самыми первыми были въ этомъ случаѣ изслѣдованiя Рамсэя ³⁾ и Таммана ⁴⁾ въ 1889 г. Оба изслѣдователя производили опредѣленiя въ ртутныхъ растворахъ,—первый по повышеию температуры кипѣнiя ртути, второй по понижеию температуры ея замерзанiя. Результаты оказались почти тождественными: большинство металловъ, оказалось, какъ и въ видѣ пара, имѣютъ частицу изъ одного атома, таковы: Li, Ba, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, Bi, Mn, Ag, Au. Оказались исключенiя для Al и Sb, у которыхъ частица найдена въ нѣсколько атомовъ,

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie. 8, 183. (1891 г.).

²⁾ Pogg. Ann. 127, 497; 135, 337, 527.

³⁾ Zeit. phys. Chemie. 3, 351.

⁴⁾ „ „ 3, 441.

а также для Na, K и Ca, для которых по Рамсею молекулы оказались равны половине атомнаго вѣса. Позднѣ подобныя же изслѣдованія Неусок'а и Neville'я ¹⁾ произведены были съ растворами металловъ въ оловѣ, кадмѣ, висмутѣ и свинцѣ. Въ оловѣ все металлы, кромѣ Al и In, опять показали молекулярный вѣсъ равный атомному. Въ висмутѣ, кадмѣ и свинцѣ оказалось отступленій больше отъ одноатомныхъ молекулъ. Вѣроятно, для настоящихъ металловъ—эти отступленія зависятъ отъ образованія изоморфныхъ смѣсей, б. м. даже отъ образованія прочныхъ химическихъ соединеній растворяемаго металла съ растворителемъ, а можетъ быть и отъ наклонности нѣкоторыхъ металловъ образовывать болѣе сложныя частицы при нѣкоторыхъ температурахъ. Такую наклонность къ болѣе сложнымъ частицамъ подмѣчаетъ у Bi, Sn, Pb, Na, Mg Вобель ²⁾, опредѣляя ихъ молекулярный вѣсъ при температурахъ ихъ кипѣнія въ жидкомъ видѣ. Данныя Вобеля въ этомъ случаѣ мало надежны: они расходятся съ предыдущими опредѣленіями въ растворахъ и въ видѣ пара. Напротивъ, молекулярный вѣсъ жидкой ртути, при температурѣ кипѣнія, вычисляется по формулѣ Трутона $\frac{M\sigma}{T} = 20$, равнымъ одному атому, какъ и въ ея парѣ.

Тожже находить для жидк. ртути частицу изъ одного атома Seyler ³⁾ на основаніи разницы плотности ртути непосредственно до и послѣ плавленія. А по электропроводности Либенау считаетъ жидкую ртуть за сплавъ одноатомныхъ частицъ съ многоатомными ⁴⁾. Наконецъ есть попытка вычислить вѣсъ молекулы твердыхъ металловъ при точкѣ плавленія ихъ. Это дѣлаетъ Бевериджъ ⁵⁾ на основаніи теоретическихъ соображеній о скрытой теплотѣ плавленія, вычисляя ее, гдѣ она не извѣстна, изъ закона Дирра ⁶⁾. Для твердыхъ Ag, Cd, Hg, Pt, Pb, Pd, Na, K, Cu, Ti, Al, Au число атомовъ въ ихъ частицахъ по видимому одинаково.

Вотъ все, что извѣстно о вѣсѣ частицъ металловъ. Большинство тѣхъ металловъ, модификаціи конхъ въ твердомъ видѣ я указалъ въ видѣ примѣра, въ растворенномъ видѣ (и въ газообразномъ) имѣ-

¹⁾ Ch. N. 1893, 68, 304; Chem. Central.-Blatt, 1897, I, 786.

²⁾ l. c.

³⁾ Ch. N. 49, 31.

⁴⁾ Zeit. für Elektrochemie 4, 515.

⁵⁾ Beveridge. Ch. N. 76, 264 (1897 г.).

⁶⁾ Deerr, Ch. N. 76, 234. Законъ: $\frac{T S}{L} = \text{const.}$ (для опредѣл. рядовъ элементовъ).

T—температура плавленія (отъ—273°), S—средняя теплоемкость между—273° и T, L—скрытая теплота плавленія.

ють простѣйшую молекулу—изъ одного атома. Но едва ли такова же частица и въ твердомъ видѣ. Если она полимеризована, то возможно, что эта полимеризація была бы различна для различныхъ температуръ, а это и опредѣлило бы собою причину физическихъ видоизмѣненій металловъ. Обычно, однако, склонны приписывать физическія видоизмѣненія металловъ не составу молекулы, а физическому ихъ размѣщенію ¹⁾ въ большія или меньшія кристаллы, въ той или другой кристаллографической системѣ. Словомъ—вопросъ остается открытымъ.

Говоря о видоизмѣненіяхъ металловъ, до сихъ поръ я имѣлъ въ виду лишь чисто вѣшнія ихъ формы, не касающіяся химическихъ свойствъ металловъ. Есть однакоже видоизмѣненія, именно, отличающіяся и по химическимъ отношеніямъ. Нѣкоторые изъ нихъ заслуживаютъ особеннаго вниманія.

Прежде всего нельзя обойти молчаніемъ порошковатыя, губчатаяя формы благородныхъ металловъ—серебра, платины, иридія, палладія. Порошки эти получаютъ разложеніемъ соединенийъ элементовъ лучше въ присутствіи органическихъ веществъ и при возможно невысокой температурѣ. Они совершенно аморфны. Способны очень часто въ себѣ сгущать газы (кислородъ, водородъ) и передавать эти сгущенныя газы другимъ тѣламъ. Весьма вѣроятно, что это сгущеніе не есть лишь физическій процессъ; б. м. металлы съ газами образуютъ весьма неустойчивыя формы соединенийъ, способныя передавать присоединенный кислородъ другимъ тѣламъ. Губчатая платина, напр., заставляетъ на воздухѣ вспыхивать водородъ; губчатый иридій (зеркало изъ него на стеклѣ) заставляетъ на своей поверхности на воздухѣ вспыхивать спиртъ; губчатый палладій употребляется для передачи водорода органическимъ веществамъ.

Подобныя же «порошки» представляютъ собою такъ-называемые шпрофорическіе металлы, какъ желѣзо, марганецъ, никель, кобальтъ, свинецъ и проч. Они приготовляются возстановленіемъ окисловъ металловъ при возможно низкой температурѣ водородомъ. Такіе металлы вспыхиваютъ на воздухѣ и вообще очень легко окисляются. Таковы же металлы, выдѣляемые изъ амальгамъ при низкой температурѣ; нѣкоторые изъ нихъ сгораютъ легко (напр. марганецъ) въ окиси углерода, углекислотѣ, сѣрнистомъ газѣ. Къ числу такихъ же «порошковъ» металлическихъ, аморфныхъ принадлежатъ видоизмѣненія мѣди и сурьмы, получающіяся при электролизѣ ихъ соединенийъ въ особыхъ условіяхъ (мѣдь—изъ уксусномѣдной соли въ 10% растворѣ,

¹⁾ Ле-Шателье. Zeit. für phys. Ch. 8, 187.

сурьма — из треххлористой сурьмы съ соляной кислотой, въ обоихъ случаяхъ — съ платиновымъ катодомъ, на которомъ выдѣляется металлъ). Такая мѣдь — крайне легко окисляется, а сурьма — при надавливании взрываетъ. Все эти порошкообразныя формы иногда при долгомъ лежаніи, гораздо скорѣе — при высокой температурѣ переходятъ въ обыкновенныя формы металловъ. Были высказываемы предположенія, что наиболѣе энергичныя свойства ихъ обуславливаются именно большимъ измельченіемъ, слѣдовательно — болшею доступностью для реагента; но едва ли это одно опредѣляетъ ихъ особенность. Напр., сѣра въ видѣ сѣрнаго цвѣта, или въ видѣ сѣрнаго молока очень мелека, но однако не вспыхиваетъ, тоже — цинковая пыль, получаемая при перегонкѣ цинка. Другое высказывалось предположеніе: въ пиррофитическихъ металахъ сгущается водородъ, который самъ вспыхиваетъ и зажигаетъ металлъ. Однако и этого не оказывается въ хорошо изслѣдованныхъ случаяхъ (съ мѣдью, сурьмой). Высказывается, наконецъ, мнѣніе ¹⁾, что металлы здѣсь находятся въ «атомномъ» состояніи, т. е. молекулы ихъ состоятъ изъ одного атома. Это мнѣніе весьма вѣроятно, но не доказано дѣйствительнымъ опредѣленіемъ вѣса молекулы. За это мнѣніе, между прочимъ, говоритъ то обстоятельство, что пиррофитическій порошокъ марганца переходитъ въ обыкновенный марганецъ со значительнымъ выдѣленіемъ тепла; тоже демонстрируется и взрывчатой сурьмой: матерія сгущается, разсѣвая тепло.

Отъ такихъ легко раздробленныхъ порошковъ металловъ перейдемъ къ новѣйшимъ видоизмѣненіямъ металловъ — *коллоидальнымъ* — растворимымъ.

Коллоидальныя формы прежде всего были получены для благородныхъ металловъ — серебра и золота.

Это уже не новость, что начало чуть не всѣхъ интересныхъ и важныхъ открытій связано съ великими мастерами науки.

Впервые ²⁾ имѣлъ въ рукахъ коллоидальное серебро въ 1818 г. Фарадей, но только онъ его имѣлъ не чистымъ — въ смѣси съ окисломъ серебра и счелъ эту смѣсь за особый низшій окисель серебра ³⁾. Въ 1839 году, затѣмъ, Велеръ ⁴⁾ опять имѣлъ въ растворѣ коллоидальное серебро, получивъ его редукией лимоннокислой соли во-

¹⁾ Guntz. С. г. 122, 465.

²⁾ Кассіевъ пурпуръ, въ который входитъ коллоидальное золото, впрочемъ, извѣстенъ былъ еще Глауберу, Вазилію Валентину и Кункелю. А первый опубликовалъ объ его приготовленіи Cassiuss въ 1685 году.

³⁾ Ann. de Ch. et de Phys. 9, 107.

⁴⁾ Lieb. Ann. 30, 1

дородомъ при 100°; но и Велеръ не имѣлъ чистаго вещества: въ растворѣ была смѣсь серебра съ лимонной солью, лимонной кислотой и другими органическими веществами. Эту смѣсь онъ приписалъ за закисную (подокисную) серебряную соль лимонной кислоты. Въ 1857 г. Фарадей ¹⁾ описалъ подробно полученіе золота въ мелко раздробленномъ состояніи—такъ онъ назвалъ красный коллоидальный растворъ его въ водѣ. Онъ примѣнилъ дѣйствіе фосфора на хлорное золото. Въ этихъ трехъ работахъ, собственно, заключается вся существенная часть тѣхъ экспериментальныхъ и теоретическихъ работъ, которыя въ рукахъ многихъ химиковъ привели въ настоящее время къ цѣлой серіи такъ-называемыхъ коллоидальныхъ металловъ.

Работы Фарадея (1-я) и Велера ²⁾ оставались почти безъ вниманія до восьмидесятыхъ годовъ, когда поднялся вопросъ о томъ, существуютъ ли и могутъ ли существовать закисъ серебра (подокисъ) Ag_2O и соотвѣтствующія ей соли. Рядъ работъ на эту тему то склонялся въ пользу взглядовъ Фарадея и Велера, то былъ противъ нихъ ³⁾. Въ 1884 г. Мюллеръ ⁴⁾ въ своей работѣ надъ кассіевымъ пурпуромъ обстоятельно доказалъ существованіе краснаго мелко раздробленнаго золота, какое имѣлъ Фарадей. Мюллеръ, хотя получилъ окрашенные растворы золота, но не считалъ такое золото за особую модификацію, не придавалъ этому факту существеннаго значенія помимо своего «пурпура». Въ 1887 г., наконецъ, ясно Мутманъ ⁵⁾ доказалъ несостоятельность взглядовъ на существованіе подокислыхъ солей Велера и друг., и выяснилъ у нихъ присутствіе именно коллоидальнаго серебра, сравнилъ его съ коллоидальнымъ селеномъ и золотомъ пурпура.

Разработка приѣмовъ полученія въ возможно чистомъ видѣ коллоидальнаго серебра и подробное изученіе его свойствъ принадлежатъ, затѣмъ, прежде всего Carey Lea (Кэрею Ли), рядъ работъ котораго начинается въ 1889 г. и продолжается до сихъ поръ ⁶⁾. За нимъ

¹⁾ Experiment. Relations of Gold (and others Metals) to light. Philos. Transactions. 1857, 145.

²⁾ Работа аналогичная работѣ Велера была сдѣлана въ 1866 г. Раутенбергомъ, который описалъ рядъ подокисныхъ солей серебра. Lieb. Ann. 114, 119.

³⁾ Вотъ эти работы: Pillitz, Zeitschr. für anal. Chemie, 21, 27 п 496; Von Bibra., Journ. für pract. Chemie, 1875, 120; Newbury, Am. Ch. Journ. 8, 196; Bayley и Fowler, Journ. of th. Chem. Socety, 1887, 416. Pfordten, Berl. Ber. 1885 г., 1407; Debray, C. r. 66, 735.

⁴⁾ Journ. für pract. Chemie 30, 252, (1884 г.).

⁵⁾ Berl. Ber. 1887, 983.

⁶⁾ Sil. An. [3] 37, 476; 38, 47, 241; 41, 179; 48, 343; [4] 3, 64; Phil. Mag. [5] 32, 337. Тоже рядъ статей въ Chem News съ 1889 г.

идуть Шнейдеръ¹⁾, Барусъ и Шнейдеръ²⁾, Лоттермозеръ³⁾, Зигмонди⁴⁾, Шотлендеръ⁵⁾, Вашино и Трейбертъ⁶⁾, Овербекъ⁷⁾, Барусъ⁸⁾.

Благодаря этимъ изслѣдователямъ теперъ извѣстенъ рядъ коллоидальныхъ металловъ: серебра, золота, ртути, висмута.

Въ общемъ — во всѣхъ случаяхъ коллоидальный металлъ получается дѣйствіемъ какого либо возстановителя при температурѣ не выше 100° на растворимую соль металла, т.-е. тѣмъ же приемомъ, какъ указали Велеръ, Фарадей. Весьма вѣроятно, что въ первую фазу реакціи получаютъ тѣ самыя подокисныя соли, о которыхъ говорилъ Велеръ. Существованіе такихъ солей вообще для серебра несомнѣнно послѣ работы Гюнца, который получилъ ихъ цѣлый рядъ⁹⁾. Въ качествѣ возстановителя для разныхъ металловъ и даже для разныхъ коллоидальныхъ формъ берутъ различныя вещества. Напр., для полученія растворимаго серебра Ли рекомендуетъ брать лимоннокислую закись желѣза (т.-е. смѣсь раствора желѣзнаго купороса съ лимоннокислымъ натріемъ)¹⁰⁾ или танинъ, или еще — декстринъ. Для приготовленія нерастворимой формы золотистаго цвѣта (въ сухомъ видѣ) Ли рекомендуетъ виннокислое желѣзо¹¹⁾.

Для возстановленія золота лучше всего Зигмонди рекомендуетъ растворъ муравьиного альдегида¹²⁾. Коллоидальную ртуть по Лоттермозеру готовятъ, возстановляя азотнокислую закись ртути азотнокислой закисью олова¹³⁾. Растворы обычно берутся щелочныя¹⁴⁾. Чтобы очистить кол-

¹⁾ Berl. Ber. 24, 3370 (1891); 25, 1164, 1281, 1440; Zeitsch. für anorg. Ch. 3, 78; 7, 339 (1894 г.).

²⁾ Zeit. für phys. Chemie 8, 278 (1895 г.), Chem. Centr.-Blatt, 1893, I, 513.

³⁾ Journ. für. pr. Chemie [2] 56, 241 (1897); 57, 540.

⁴⁾ Lieb. An. 301, 361 и 29 (Zsigmondy).

⁵⁾ Schottländer, Ch. Cent.-Blatt, 1894, II, 409.

⁶⁾ Berl. Ber. 32, 1072 (1899 г.); Vanino, Ch. Central-Blatt. 1899, I, 1235.

⁷⁾ Ch. Central-Bl. 1892, II, 152; 1893, I, 1007. (Overbeck).

⁸⁾ Sil. An. (3), 48, 451.

⁹⁾ Comp. rend. 112, 861; 1262.

¹⁰⁾ Рецептъ. Два раствора: А) 200 к. с. 10% раств. AgNO_3 ; В) смѣсь 200 к. с. 30% желѣзнаго купороса + 290 к. с. 40% лимоннокислаго натрія + 50 к. с. 10% ѣдкаго натра. Растворы А и В сливаются вмѣстѣ и образующійся осадокъ промывается азотнокислымъ аммоніемъ.

¹¹⁾ Рецептъ: А 200 к. с. 10% раств. AgNO_3 и 200 к. с. 20% раствора септеновой соли разбавляются 800 к. с. воды. В) 107 к. с. 30% желѣзнаго купороса + 200 к. с. 20% септеновой соли разбавляются 800 к. с. воды. Растворы А и В сливаются при постоянномъ помѣшываніи. Осадокъ на фильтрѣ промывается водой.

¹²⁾ Рецептъ: I 25 к. с. раствора $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ (0,6 гр. на литръ) + 100—150 к. с. воды + 2—4 к. с. раств. K_2CO_3 (0,2 нормального); II 4 к. с. раствора CH_2O (1 ч. въ

¹³⁾ Рецептъ: Поуравненію $2\text{HgNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Sn}(\text{NO}_2)_2$ — съ избыткомъ оловянной соли. Изъ раствора ртуть отсаливается лимоннокислымъ аммоніемъ.

коллоидальный металл от примѣсей тѣхъ солей, которыя брались въ реакцію, металл осаждаютъ тѣми или другими щелочными солями, или спиртомъ, отсасываютъ осадокъ и растворяютъ въ водѣ; а водный растворъ еще подвергаютъ діализу (для золота)¹⁾.

Все приготовленные коллоидальные металлы даютъ коллоидальнаго типа растворъ болѣе или менѣе сильно окрашенный, чаще всего въ красный цвѣтъ (серебро, золото), съ цѣлымъ рядомъ оттѣнковъ — фіолетовымъ, синимъ, бурымъ до чернаго. Разбавленные растворы совершенно прозрачны на проходящій свѣтъ, но опализуютъ въ отраженномъ свѣтѣ, какъ и другіе коллоидальные растворы. Правильно приготовленные растворы весьма долго сохраняются, особенно въ темнотѣ (напр. серебрян. растворы сохраняются по нѣсколько мѣсяцевъ и даже лѣтъ безъ потери своей окраски, лишь понемногу выдѣляя металл). Для серебра между прочимъ приготовлены растворы въ органическихъ веществахъ («органозоли» — Шнейдеръ) — въ спирту, глицеринѣ, фенолѣ и т. д.

Растворы эти обладаютъ вполне свойствами коллоидальныхъ растворовъ (напр., бѣлка, кремневой кислоты и т.): свертываются при сильномъ охлажденіи и при высокой температурѣ; производятъ ничтожное измѣненіе температуры кипѣнія растворителя, обладаютъ ничтожнымъ осмотическимъ давленіемъ. Быть можетъ даже все это производится примѣсями, которыя всегда присутствуютъ въ такихъ растворахъ²⁾.

Кислоты, соли и вообще различные кристаллоиды, свертываютъ также эти растворы; напротивъ коллоидальныя вещества (напр. желатина, бѣлокъ) задерживаютъ ихъ свертываніе³⁾. Сила свертывающаго

100 воды). Первый растворъ вскипятить и въ него постепенно, но быстро влить растворъ II. Должна быть хорошая дистиллированная вода и свѣжеперегнаный $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

¹⁾ Такимъ образомъ можно себя представить во второй фазѣ реакціи образованіе подокиси металла (Фарадей).

²⁾ Все-таки абсолютной чистыхъ коллоидальныхъ формъ металловъ еще никто не имѣлъ въ рукахъ. Золото серебро Кэрея Ли — самое чистое — содержало 93,75% серебра; у Мутмана — 93,81%. Это подавало поводъ сомнѣваться въ существованіи настоящей аллотропич. формы чистаго металла (Meldola). Бертло и до сихъ поръ выражаетъ мнѣніе (въ 1898 г.), что у Кэрея Ли получается можетъ быть какой-нибудь очень бѣдный кислородомъ окисель или смѣсь его съ металломъ. Такое мнѣніе Бертло вообще связано съ его взглядами на образованіе свободныхъ элементовъ изъ соединений (Примѣры: угль, фосфоръ).

³⁾ Linneberger, Ch. Centr.-Bl. 1892, I, 843.

⁴⁾ Любопытно весьма наблюденіе Zsigmondy и Бредига (Z. für angew. Chemie 1898, 953) надъ микроорганизмами (Penicillium, бактеріи и пр.) въ коллоидальныхъ растворахъ золота. Они отлично жили, а растворъ обезцвѣчивался: золото, оказывалось, все выдѣлялось въ ихъ оболочкахъ. Не также ли образуются раковины слизняковъ изъ коллоидальныхъ растворовъ солей? (Бредигъ).

дѣйствія тѣхъ или другихъ веществъ, напр. кислотъ, слѣдуетъ въ томъ же порядкѣ, какъ и сила кислотъ по электропроводности, напр. ¹⁾ Одни изъ солей — какъ это испытано для серебра ⁴⁾—осаждаютъ нерастворимый уже въ водѣ металлъ, другія—растворимый.

Къ первымъ принадлежатъ соли тяжелыхъ металловъ и соли щелочныхъ металловъ съ кислотами, дающими нерастворимую соль съ серебромъ; ко вторымъ — другія щелочныя соли. Последнія, очевидно, не свертываютъ, а лишь отсаливаютъ металлъ, какъ и спиртъ. Окисныя галогидныя соли желѣза и ртути съ растворами серебра даютъ галогидное серебро. Всѣ реагенты на коллоидальные металлы — въ растворѣ или въ твердомъ видѣ—дѣйствуютъ гораздо энергичнѣе. Напр. коллоидальное серебро легко окисляется ²⁾ хамелеономъ, красной кровяной солью, тогда какъ эти вещества не реагируютъ съ обыкновеннымъ серебромъ ³⁾. Галогиды съ серебромъ въ растворѣ быстро реагируютъ, образуя коллоидальныя серебряныя соли.

Коллоидальные растворы металловъ — представляютъ громадное сопротивленіе прохожденію электричества. При его прохожденіи они обычно собираются на анодѣ въ видѣ грязной пѣны; а если этотъ электродъ отдѣленъ перепонкой, то металлы, собираются въ такомъ же видѣ на другой сторонѣ перепонки не будучи въ состояніи пройти чрезъ нее. Спектръ поглощенія коллоидальныхъ растворовъ золота ⁴⁾ близокъ къ спектру поглощенія очень тонкихъ пластинокъ обыкновеннаго металла.

Какъ уже сказано, изъ раствора коллоидальные металлы могутъ быть выдѣлены или въ растворимой или въ нерастворимой формѣ, отличной отъ обыкновеннаго сплавленнаго металла. Иногда такая нерастворимая форма, напр. для серебра ⁵⁾, при дѣйствіи раствора буры и нѣкоторыхъ другихъ солей можетъ быть превращена обратно въ растворимую форму. По мнѣнію Ли существуетъ цѣлый рядъ нерастворимыхъ аморфныхъ формъ (аллотропическихъ) для серебра, отличающихся другъ отъ друга прежде всего цвѣтомъ. Главныхъ формъ—двѣ (нерастворимыхъ). 1) Темнобурокрасное серебро во влажномъ состояніи и синезеленое въ сухомъ, съ красивымъ зеркальнымъ блескомъ.

¹⁾ E. v. Meyer u Lottermoser, l. c.

²⁾ При этомъ на сухихъ препаратахъ получаютъ эффектныя, блестящія разнообразныя цвѣта. (Керей Ли).

³⁾ У Петерсена приведены цифры, указывающія, что золото и серебро въ общемъ видѣ содержатъ меньше энергій, чѣмъ порошковатыя формы. l. c.

⁴⁾ Зигмонди l. c.

⁵⁾ Керей Ли l. c.

2) Золотое серебро—темнобурое съ бронзовымъ отливомъ во влажномъ состояніи и золотистое въ сухомъ съ красивымъ металлическимъ блескомъ. До обманчивости походить на золото. Варьететь его — съ мѣднымъ блескомъ.

Всѣ формы, во всякомъ случаѣ, легко превращаются въ обыкновенный металл. Происходитъ это подѣ влияніемъ свѣта (медленно), тепла, электричества, даже подѣ влияніемъ механическаго давленія, тренія. Также дѣйствуютъ и химическіе реагенты. Напр., кислоты при нагрѣваніи быстро серебряный растворъ обезцвѣчиваютъ, выдѣляя—обыкновенное серебро.

Во многихъ случаяхъ Ли наблюдалъ, особенно при дѣйствіи свѣта, переходную стадію между указанными аллотропическими измѣненіями и обыкновеннымъ серебромъ. Это промежуточное серебро—желтое и, повидимому, кристаллическое. Обратное превращеніе обыкновеннаго металла, судя по вышесказанному, совершается чрезъ химическія соединенія, въ которыхъ, по мнѣнію Ли, серебро той же аллотропической формы какъ и изучаемыя имъ коллоидальныя формы.

Что же представляютъ собою эти формы металловъ? По мнѣнію Ли, всѣ полученныя имъ формы серебра представляютъ собою *химическую* аллотропію серебра, то-есть они имѣютъ иной составъ молекулъ, чѣмъ обыкновенное серебро.

Онъ думаетъ, что растворимое серебро состоитъ изъ одноатомныхъ молекулъ серебра. Различныя другія формы—б. м. имѣютъ нѣсколько болѣе сложную частицу; а обыкновенное серебро — состоитъ изъ сильно полимеризованныхъ частицъ. Свой взглядъ Ли основываетъ на аналогіяхъ, а не на дѣйствительномъ опредѣленіи молекулярныхъ вѣсовъ, такъ какъ ни одинъ изъ существующихъ методовъ не былъ приложенъ ни къ твердому серебру, ни къ раствору его къ водѣ, да едва ли и возможно, строго говоря, приложить упомянутые выше способы опредѣленія молекулярнаго вѣса для коллоидальныхъ веществъ. Попытки воспользоваться способами Рауля для опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ такихъ веществъ дѣлались неоднократно (не для металловъ), но они приводили лишь къ тому, что, или, благодаря весьма малому дѣйствію коллоидовъ на растворителя, полученные числа нерѣдко попадаютъ въ область возможныхъ погрѣшностей, или они указываютъ на громадный молекулярный вѣсъ. Навѣрное, если бы для растворимаго коллоидальнаго серебра и было сдѣлано опредѣленіе его молекулярнаго вѣса по Раулю, онъ оказался бы равнымъ нѣсколькимъ тысячамъ, то-есть далеко оказался бы не одноатомнымъ.

Аналогія, на которую опирается Ли, слѣдующія. Между металлоидами обычно наблюдается (и мы видѣли, на сколько это обычно) тѣмъ большая плотность, чѣмъ болѣе молекулярный вѣсъ формы. Въ самомъ дѣлѣ, по опредѣленіямъ Ли его коллоидальное серебро имѣетъ уд. в. 8,5 вм. 10,5 обикн. серебра. Ссылается онъ между прочимъ на опыты Спринга ¹⁾, показывающія, что простымъ давленіемъ можно одну форму *сыры* перевести въ другую болѣе плотную. Это-же наблюдается какъ будто и Ли, обращая давленіемъ коллоидальную форму серебра въ обыкновенную.

Можно сдѣлать возраженіе: едва ли можно достаточно точно опредѣлить удѣльный вѣсъ столь измѣнчиваго, порошковатаго вещества.

Такъ же въ средѣ металлоидовъ и различныхъ химич. соединений видоизмѣненія съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ болѣе энергичны. Всѣ аллотропическія формы серебра гораздо подвижнѣе, чѣмъ обыкновенное серебро. Не слѣдуетъ однако забывать совершенно противоположнаго для озона и кислорода.

Такъ какъ коллоидальныя формы серебра получаются изъ соединений его, то Ли думаетъ, что въ этихъ формахъ серебро имѣетъ тотъ же порядокъ сложности, какъ и въ соединенияхъ, то-есть частицы его простыя. Этимъ, по мнѣнію Ли, объясняется близость въ способности къ реакціямъ у коллоидальнаго серебра и у серебра въ химическихъ соединенияхъ.

Такое сопоставленіе, дѣйствительно, интересно и по существу не-вполнѣ ново. Когда стали извѣстными первые изомеры въ минеральной химіи, Берцелиусъ предложилъ для нихъ такое объясненіе: изомеръ содержитъ другую аллотропическую форму элементовъ. Съ этой же точки зрѣнія тогда же старались объяснить и существованіе различныхъ степеней окисленія металловъ. Мы видѣли выше, М. Бергло подобный же взглядъ высказывалъ относительно видоизмѣненій сѣры. А въ только что цитированной статьѣ въ 1883 г. Спрингъ еще далѣе идетъ: по его мнѣнію въ организмахъ углеродъ въ иной аллотропической формѣ, чѣмъ въ углеродистыхъ соединенияхъ химика. Химія углеродныхъ соединений по словамъ Спринга — первая степень пониженія живой, біологической формы углерода. Пріоритетъ въ этой мысли Спрингъ уступаетъ Дельбефу ²⁾.

¹⁾ Berl. Ber. 1883, 1002.

²⁾ Въ цитированной выше книжкѣ „Объ аллотропіи“ Д. Бергло также склоненъ думать, что видоизмѣненія элементовъ сохраняются и въ соединенияхъ; онъ приводитъ факты относительно желѣза, которые какъ бы подтверждаютъ такое мнѣніе.

Другое мнѣніе относительно сущности коллоидальныхъ формъ металловъ высказываютъ нѣсколько химиковъ и между прочимъ всего настойчивѣе Барусъ и Шнейдеръ. Коллоидальные металлы, по ихъ воззрѣнію, имѣютъ тотъ же молекулярный составъ, что и обыкновенные металлы, но молекулы обыкновенныхъ металловъ связаны въ крупные агрегаты, а въ коллоидальныхъ металлахъ эти агрегаты измельчены до высшей степени. Такимъ образомъ растворы металловъ не суть настоящіе молекулярные растворы,—а лишь механическія смѣси воды съ сильно измельченнымъ металломъ.

Металлъ, здѣсь не растворенъ въ водѣ, а необычайно тонко взмученъ. Это мнѣніе, очевидно, тождественно съ мнѣніемъ Фарадея относительно того золота, которое онъ получилъ ¹⁾. Подтверждается мнѣніе слѣдующими данными. Коллоидальные растворы металловъ не проводятъ почти тока. Разсѣянный отъ нихъ свѣтъ ²⁾ поляризованъ. Въ присутствіи кристаллоидовъ они отсаживаются (седиментируются), какъ, напр., взмученная глина. Спектръ поглощенія—какъ у тонкихъ пластинокъ металла. Собираются, при пропусканіи тока, къ аноду, какъ несомнѣнно взмученныя вещества. Наконецъ—самое интересное — они могутъ быть получены изъ обыкновенныхъ металловъ именно ихъ распыленіемъ, безъ всякаго содѣйствія химическихъ реагентовъ. Такое ихъ полученіе прекрасно осуществлено Бредигомъ въ прошломъ году. Распыленіе металловъ, до такой степени, что они образовали коллоидальный «растворъ», то-есть тонкую эмульсію, Бредигъ произвелъ при помощи электрической свѣтовой (вольтовой) дуги подъ водой между проволочками изъ того металла, который распыляется. Требуется токъ въ 6—10 амперъ при 30—40 вольтахъ напряженія ³⁾. Распыляется катодъ. И въ этомъ случаѣ приходится вспомнить Фарадея же: какъ извѣстно, первое указаніе на подобное распыленіе металловъ въ воздухѣ находится у него ⁴⁾... Бредигъ такимъ путемъ получилъ коллоидальные растворы серебра, золота, платины, ртути. Первые три оказались вполне тождественны съ приготовленными химическимъ путемъ; а «растворъ» ртути оказался не столь совершененъ, какъ приготовленный химическимъ путемъ у Лоттермозера.

¹⁾ Ph. Trans. 1857.

²⁾ Bredig, Zeitschr. für angewandte Chemie. 1898, 953.

³⁾ Bredig, l. c. Операция весьма помогаетъ прибавка слѣдовъ КОН.

⁴⁾ Другія, позднѣйшія работы на ту же тему указаны у Бредига: Гитторфа, Габера, Вольфа и Ленарда; Тихомирова и Лидова Ж. Р. ф. X. О. 1883, 421. Замѣтки по электролизу (вольтовой дугой).

Насколько «тонко» расплывается въ этомъ случаѣ золото, платина, и серебро, видно изъ микроскопическаго изслѣдованія ихъ «растворовъ», приведеннаго у Бредига. «Растворы» казались совершенно однородными при такомъ увеличеніи, при которомъ видны еще частички въ 0,5 μ . Иначе сказать, при этомъ расплывеніи получаютъ величинны агрегатовъ, превышающія не болѣе, какъ въ тысячу разъ порядокъ величинъ молекулъ¹⁾...

Какое же мнѣніе болѣе вѣроятно?

Если «коллоидальные металлы» дѣйствительно—чистые свободные металлы, а не какія либо ихъ соединенія, очень богатые металломъ, то намъ кажется болѣе вѣроятнымъ второе мнѣніе: «коллоидальные растворы» металловъ необычайно тонкія эмульсія ихъ агрегатовъ. Принадлежность вообще «коллоидальныхъ растворовъ» къ тонкимъ эмульсіямъ все болѣе и болѣе выясняется. Можно найти и постепенные переходы отъ настоящихъ эмульсій къ этимъ коллоидальнымъ «растворамъ» и наконецъ къ настоящимъ растворамъ²⁾, Въ такомъ случаѣ, б. м. не существуютъ громадныя молекулы, а вмѣсто нихъ появляются ихъ большіе агрегаты. Изъ одной области—химической, явленіе перемѣщается такимъ образомъ другую—въ физическую. И только? Я думаю—нѣтъ. Изслѣдованіе промежуточныхъ явленій всегда цѣнно: оно разъясняетъ сущность сразу обѣихъ областей и приводитъ къ болѣе общимъ принципамъ.

Коллоидальные растворы металловъ имѣютъ съ этой точки зрѣнія громадное научное значеніе. А разъ есть научное значеніе,—оно приведетъ и къ практическимъ цѣлямъ. И теперь уже на коллоидальную ртуть взяты патенты: она употребляется въ медицинѣ. Коллоидальное золото имѣетъ громадное значеніе для окрашиванія, какъ основа пурпура и рубиновыхъ стеколъ. Оно же вмѣстѣ съ коллоидальнымъ серебромъ имѣетъ широкое примѣненіе въ фотографіи, а въ будущемъ ихъ значеніе для этой цѣли ожидается громадное (для цвѣтной фотографіи).

3. Металлы, какъ мы видѣли, въ видѣ пара, въ видѣ растворовъ и даже нѣкоторые б. м. въ твердомъ видѣ состоятъ изъ одно-атомныхъ молекулъ; напротивъ общезвѣстные металлоиды содержатъ даже въ газообразномъ состояніи не менѣе двухъ атомовъ въ частицѣ, а нѣкоторые еще больше—4 (фосфоръ, мышьякъ), 6 (сѣбра).

¹⁾ На иныхъ основаніяхъ, но къ подобной же величинѣ приходятъ Барусъ и Шпейдеръ 1. с.

²⁾ Между прочимъ, на этотъ счетъ имѣются данныя у Патерно и Назини, у А. П. Сабанѣва. Ж. Р. Ф. Х. О. 1891, 80(1).

Послѣднія частицы, впрочемъ, постепенно распадаются при высокой температурѣ до нормальной величины (двуатомныя молекулы). Это указано выше для сѣры и фосфора (около 1700°); тоже найдено для мышьяка (В. Мейеръ ¹⁾).

Но можно ли продолжать разложеніе частицъ металлоидовъ до отдѣльныхъ атомовъ?

Исслѣдованія, произведенныя въ 80-хъ годахъ Малларомъ и Лешателле, Сарро и Вьелемъ, Бертло и Вьелемъ ²⁾, показали что теплоемкость постоянныхъ газовъ (водорода, кислорода, азота) при постоянномъ объемѣ при температурахъ выше 1600° сильно возрастаетъ. Она выражается здѣсь такой эмпирической формулой:

$$4,75 + 0,0032 (t - 1600^{\circ}),$$

такъ что при 2000° она = 6,1 (вмѣсто постоянной при низкихъ температурахъ для нормальныхъ газовъ 4,8), а при 3000° около 9 и т. д.

Теплоемкость галоидовъ при постоянномъ объемѣ, въ газообразномъ видѣ, уже при не высокихъ температурахъ равна 6,6 (вмѣсто 4,8). Сравнивая измѣненія теплоемкости при постоянномъ объемѣ съ аналогичными измѣненіями теплоемкости сложныхъ тѣлъ, способныхъ разлагаться при высокихъ температурахъ, какъ напр. CO₂, H₂O и проч., можно думать, что частицы двуатомныхъ простыхъ тѣлъ, при высокой температурѣ способны диссоціировать и всего легче должны распадаться, именно, частицы галоидовъ. На эту диссоціацію б. м. и затрачивается излишнее тепло. Для хлора въ пользу этого предположенія говоритъ и то обстоятельство, что теплота образованія хлористаго водорода изъ хлора и водорода увеличивается по мѣрѣ повышеніи температуры: при обыкновенной температурѣ она равна +22,0 кал., а около 1800° уже возвышается до +26,2 кал.

Въ самомъ дѣлѣ въ 80-хъ же годахъ В. Мейеру удалось доказать, что плотность пара галоидовъ при высокихъ температурахъ (выше 1000°) падаетъ; По мнѣнію В. М. выше 1200° начинаетъ диссоціировать частица хлора, хотя при 1400° она доходитъ лишь до 2,02 в.м. 2,45.

Плотность пара брома при температурѣ печи Перро уже 0,8 противъ нормальной. По другимъ узазаніямъ (Томсенъ) частица брома при пониженномъ давленіи (200—300 мм.) уже при невысокихъ температурахъ отчасти диссоціирована; даже подъ вліяніемъ электрическихъ

¹⁾ Также: Трусть, Девиль и Трусть, Крафтъ и Мейеръ, и проч.

²⁾ Berthelot, Thermochimie, T. I. (1897).

искрѣ происходитъ диссоціація брома. Но всего яснѣе и полнѣе диссоциируетъ іодъ. Его плотность пара при 1570° —5,67 вмѣсто 8,76; а при температурѣ 1700° по В. М. диссоціація іода на отдѣльные атомы полная.

Существованіе одноатомныхъ газовыхъ частицъ даже при обыкновенной температурѣ въ настоящее время не представляетъ чего либо исключительнаго, когда извѣстны аргонъ и гелій.

Но можетъ ли диссоціація пойти дальше? Можно ли измѣнить самый химическій атомъ?

Классическія изслѣдованія Стаса доказывали, что при различныхъ, имъ принятыхъ, условіяхъ составъ тѣлъ остается строго постояннымъ; слѣдовательно паи или атомные вѣсы не измѣняются. Доказать это—было одною изъ основныхъ задачъ его работы. Однако, можно ли заключить, что атомные вѣсы, остающіеся постоянными при условіяхъ выбранныхъ Стасомъ, не измѣнятся при другихъ какихъ либо условіяхъ?

На этотъ вопросъ прямой опытъ до послѣдняго времени не далъ отвѣта; а химики на него отвѣчаютъ различно. Я приведу здѣсь имена нѣсколькихъ изъ нихъ, которые выражали и выражаютъ увѣренность, что и атомы, какъ молекулы, могутъ измѣнить своей вѣсъ: Бутлеровъ, В. Мейеръ, Круксъ, Вант-Гоффъ, Малле, Кларкъ, Бергло (*Thermochimie*, I, 99) и др.

Мнѣніе это стремились и стремятся доказать экспериментально. Такъ А. М. Бутлеровъ 1882 и 1883 г. предпринялъ совмѣстно въ Рицца изслѣдованіе надъ измѣненіемъ атомнаго вѣса ртути и фосфора. Къ глубокому сожалѣнію смерть обоихъ изслѣдователей прервала ихъ опыты въ самомъ началѣ.

Викторъ Мейеръ долгое время готовился начать изслѣдованіе дѣйствія температуръ выше 2000° на галоиды и другіе элементы, положилъ много труда на устройство аппаратовъ, выдерживающихъ такую высокую температуру безъ измѣненія.

Въ 1896 г., полный надеждъ, на съѣздѣ въ Любекѣ онъ въ своей рѣчи «Задачи атомистики» указывалъ на возможность доказать сложность современныхъ элементовъ и даже создать новые элементы. Ему удалось устроить и аппаратъ, но... работать съ нимъ не пришлось: въ 1897 г. онъ скончался.

Круксъ, изслѣдуя рѣдкія земли (итрія и проч.), по его мнѣнію, разбилъ въ восьмидесятыхъ годахъ итрій на цѣлый рядъ элементовъ съ близкими атомными вѣсами—выше и ниже атомнаго вѣса итрія и назвалъ ихъ метаэлементами. Судилъ онъ объ этомъ по спектру фосфоресценціи различныхъ фракцій окиси итрія. Ему удалось, какъ

онъ полагалъ, открыть рядъ новыхъ спектровъ възбѣненъ спектра итрия. Отсюда онъ заключилъ, что и атомы всѣхъ современныхъ элементовъ— лишь среднее арифметическое непрерывнаго ряда атомныхъ вѣсовъ; но Лекокъ-де-Буабодранъ ¹⁾ доказалъ, что мета-элементовъ составляющихъ итрий — нѣтъ, что линіи спектровъ фосфоресценціи принадлежатъ примѣсамъ къ итрию и примѣси эти уже раньше отмѣчены въ таблицахъ спектровъ автора.

Локвіеръ еще въ семидесятыхъ годахъ подмѣтилъ характерное измѣненіе въ спектрахъ металловъ—кальція, магнія желѣза—при высокой температурѣ, именно при температурѣ электрической искры.

Онъ, не переставая, до послѣдняго времени быть занятъ этимъ явленіемъ и теперь ²⁾ ему, по его мнѣнію, удалось разгадать причину явленія и разрѣшить экспериментально величайшую задачу—о сложности элементовъ. Дѣло заключается въ слѣдующемъ. Въ настоящее время доказано, что спектры какого-либо соединенія и составляющихъ его элементовъ различны.

Возьмемъ какую либо летучую соль кальція, обратимъ ее въ паръ, накалимъ его и замѣтимъ спектръ. Будемъ накаливать сильнѣе. Спектръ постепенно измѣняется: прежнія линіи пропадаютъ и появляются новыя, принадлежащія кальцію, напр., въ части спектра съ короткими волнами (синія и фіолетовая) постепенно появляются 3 линіи—съ длинной волны 4226,3 (синія), 3933 и 3968 (фіолетовая). Первая шире всѣхъ. Если теперь пропускать электрическія искры, т. е. накаливать еще до болѣе высокой температуры, то первая линія становится все уже и наконецъ исчезаетъ; остаются лишь двѣ послѣднія, сдѣлавшись ярче.

Тоже самое бываетъ и со спектрами другихъ металловъ: при температурѣ электрическихъ искръ или появляются новыя линіи, или усиливаются нѣкоторыя изъ предыдущихъ, а остальные ослабляются или пропадаютъ. Эти новыя—«усиленные» (enhanced) линіи (линія высшаго порядка, такъ сказать), оказалось совпадаютъ съ нѣкоторыми линіями, солнца и звѣздъ. Спектры нѣкоторыхъ звѣздъ крайне просты и состоятъ изъ немногихъ такихъ линій высшаго порядка. Локвіеръ выражаетъ полную увѣренность, что эти линіи принадлежатъ не современнымъ на нашей землѣ элементамъ, а ихъ составнымъ частямъ. Чтобы разбить на такія составныя части элементы, требуется на землѣ электрическая искра, хотя и она не производитъ полного расщепленія: въ спектрѣ еще

¹⁾ Bul. de la soc. chimique [3], 3, 53.

²⁾ Рядъ статей въ Chem. News, Nature, 1899 г., т. 59, стр. 585. The present Standpoint in Spectrum Analysis; т. 60, 103.

остаются и прежнія линіи. Нѣкоторыя звѣзды, напротивъ, при своей чрезмѣрно-высокой температурѣ и состоятъ только изъ такихъ первоначальныхъ основъ матеріи—прадѣдовъ нашихъ элементовъ. Усиленные линіи желѣза, напр., находится въ α Лебеда и въ солнечной Коронѣ. Линія кальція (H) находится въ α Лиры и Сириуса.

Данныя и сопоставленія Локвіера весьма важны и интересны; но теряютъ въ силѣ своей доказательности разложенія элементовъ, благодаря все болѣе и болѣе увеличивающейся сложности спектральныхъ явленій. Въ настоящее время извѣстно такъ много условій измѣняющихъ величину, число, рѣзкость линій, такъ еще загадочны эти измѣненія. Какъ первый и весьма важный шагъ въ разъясненіи такихъ измѣненій и сдѣлалъ Локвіеромъ. Сильныя измѣненія теплоемкости постоянныхъ газовъ при постоянномъ объемѣ, указанныя выше, находятся въ согласіи съ соображеніями Локвіера.

Для полноты очерка объ измѣнчивости элементовъ остается еще упомянуть проникшіе въ общую прессу слухи о приготовленіи золота изъ американскихъ долларовъ ¹⁾. Что объ этомъ сказать? Пока это открытіе Эмменса не описано подробно ни въ одномъ специальномъ научномъ журналѣ, лучше воздержаться отъ всякаго сужденія.

Мой очеркъ, мѣстами сжатый, мѣстами затянувшійся, скуповато-подробный, оконченъ.

Къ какимъ заключеніямъ приводитъ онъ?

1. Видоизмѣненія простыхъ тѣлъ, особенно, въ твердомъ видѣ—многочисленны и разнообразны. Во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ различная внѣшняя форма видоизмѣненій связана съ различнымъ содержаніемъ въ нихъ энергіи.

2. Частицы простыхъ тѣлъ, какъ и сложныхъ, состоятъ большею частью изъ нѣсколькихъ атомовъ.

Во многихъ случаяхъ то или иное видоизмѣненіе элемента зависитъ, именно, отъ числа атомовъ въ частицѣ. Иначе сказать, часто *аллотропія* элемента—есть результатъ *полимеріи*.

3. Въ тѣхъ случаяхъ, когда полимерія не доказана, можно предполагать настоящую *изомерию* частицъ, т. е. при—одинаковомъ числѣ, атомы въ частицѣ могутъ быть различно связаны другъ съ другомъ. Примѣры такой изомеріи—весьма многочисленны въ ряду органическихъ соединеній. Возможно однако и другое предположеніе: химически одинаковыя частицы могутъ образоватъ различнаго вида и сложности агре-

¹⁾ Chm. News (1897 г.) 76, 61, 117; Nature, (1897) 56, 451.

гаты физическіе. Это будетъ то, что принято называть *физической изомеріей*.

Терминъ этотъ ставится обычно тамъ, гдѣ не достаетъ болѣе точнаго знанія.

4. Нерѣдко типы видоизмѣненій простыхъ тѣлъ, какъ и типы соединений, связаны съ положеніемъ ихъ въ той или другой группѣ періодической системы элементовъ. Болѣе тщательное изученіе различныхъ видоизмѣненій простыхъ тѣлъ, вѣроятно, еще крѣпче свяжетъ ихъ съ системой.

Разъ существуетъ связь между формами простыхъ тѣлъ и принадлежностью ихъ къ той или другой группѣ, то весьма важно при сравненіи свойствъ простыхъ тѣлъ другъ съ другомъ принимать во вниманіе аллотропію. Два простыхъ тѣла могутъ казаться очень не сходными другъ съ другомъ только потому, что они взяты не въ соответствующихъ аллотропическихъ формахъ.

Подробное изученіе видоизмѣненій элементовъ, поэтому, стольже важно, какъ и изученіе ихъ соединений: оно можетъ дать матеріалъ для правильнаго сужденія о положеніи того или другого элемента среди другихъ.

5. Столѣтняя практика обращенія съ химическими элементами показала измѣчивость ихъ—въ формѣ простыхъ тѣлъ. Но значить ли, что основа современной химіи — элементы непостоянны? Пока—нѣтъ. Непостоянны, видоизмѣняются лишь ихъ формы свободнаго существованія, какъ измѣняются и ихъ соединения. Въ основѣ же всѣхъ измѣчивыхъ формъ элементовъ и ихъ соединений до сихъ поръ лежитъ нѣчто одно неизмѣнное, переходящее изъ соединенія въ соединеніе, изъ одной аллотропической формы въ другую ⁴⁾. Это неизмѣнное—*атомъ* элемента съ его постояннымъ вѣсомъ. Элементъ въ формѣ своего атома — до сихъ поръ является предѣльнымъ «барьеромъ» всякому опытному изслѣдованію. Онъ ограничиваетъ возможность безконечныхъ превращеній. Ясному пониманію принципа о неизмѣнныхъ атомахъ элементовъ наше столѣтіе обязано своими выдающимися успѣхами въ области научной и прикладной химіи, а стало быть и въ области всѣхъ вообще наукъ связанныхъ съ нею.

6. Мысль человѣческая однако всегда стремится дальше опыта, ей всегда было сродно желаніе освободиться отъ всякихъ «барьеровъ»,

⁴⁾ Предположеніе о существованіи различныхъ аллотропическихъ элементовъ въ соединеніяхъ не достаточно обосновано и недостаточно ясно. Объ немъ говорилось въ очеркѣ.

свести разнообразіе къ единству, подчинить его одному всеобъемлющему закону. И наше столѣтіе не свободно отъ увлеченій въ сторону единства матеріи.

Мечты о возможности превращенія однихъ металловъ въ другіе (къ сожалѣнію, обыкновенно дешевыхъ въ дорогіе) проявлялись неоднократно въ нашемъ столѣтіи. Въ книгѣ Коппа «Die Alchemie» (1886) не мало приведено именъ и судебныхъ процессовъ, связанныхъ съ мнимымъ превращеніемъ различныхъ веществъ въ золото. Въ послѣдніе даже годы во Франціи ¹⁾ существуетъ нѣсколько любопытныхъ обществъ съ выработаннымъ уставомъ періодическими изданіями, съ университетомъ и т. д., цѣль которыхъ—изучать кабалистику, магію, алхимию! Ученіе о превращаемости элементовъ вмѣстѣ съ философскимъ камнемъ — одно изъ основныхъ положеній въ этихъ обществахъ ²⁾. Въ Америкѣ нѣсколько такихъ алхимиковъ въ послѣдніе же годы пытались взять патентъ на «превращеніе» въ золото другихъ металловъ. При ближайшемъ разслѣдованіи у нихъ оказывалось не «превращеніе»— а выдѣленіе того золота, которое или умышленно, или неумышленно ранѣе присутствовало въ превращаемомъ металлѣ ³⁾.

Оставимъ однако въ сторонѣ этихъ современныхъ алхимиковъ, среди коихъ часто играетъ роль или невѣжественная наивность, или завѣдомая недобросовѣстность, или—психическое расстройство.

Я назвалъ выше имена выдающихся химиковъ, высказывающихъ ту же мысль объ «единствѣ матеріи» и объ возможности измѣненія атомныхъ вѣсовъ. У нихъ эти мысли уживались съ лучшими изслѣдованіями въ химіи 19-го столѣтія. Даже Фарадею не была чужда эта мысль. Онъ говорилъ Круксу: «открыть новый элементъ — прекрасное дѣло; но если бы вы сумѣли разложить элементъ и сказать намъ изъ чего онъ сдѣланъ—вотъ это было бы дѣйствительно открытіе, надъ которымъ стоило потрудиться». Онъ же говорилъ на одной

¹⁾ Carrington Bolton: The revival of Alchemie in France (1897 г.). Выдержки въ Chemical News за 1898 г.

²⁾ Какъ образчикъ ихъ „превращеній“ (ихъ много и всѣ подобны этимъ) приведу превращеніе желѣза въ золото. Желѣзо превращается съ сѣрной кислотой въ сѣрнокислое желѣзо. Если имъ смочить бумажку, то она съ амміакомъ—зеленѣетъ (аллотроп. форма золота). Если затѣмъ высушить эту бумажку надъ курящейся сигарой, то бумажка покроется желтымъ золотомъ. Это—еще „несовершенное“ золото, ибо растворяется въ кислотахъ. А вотъ теоретическое объясненіе „превращенія“ желѣза въ золото: молекулярный вѣсъ $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 392$, т.-е. двумъ атомамъ золота, какъ пишутъ они—частицъ золота Au.

³⁾ По мнѣнію Болтона открытіе Емменса принадлежитъ къ числу такихъ же превращеній... Слѣдуетъ, однако, выждать дальнѣйшихъ разъясненій.

изъ раннихъ лекцій: «Разлагать металлы, передѣлывать ихъ, измѣнять одинъ въ другой и осуществить нѣкогда считавшуюся абсурдомъ мысль о превращеніи—вотъ задачи, представляющіяся нынѣ химикѣ» ¹⁾).

Высказывая увѣренность въ единствѣ матеріи, не рѣдко создавали стройныя системы «эволюціи» элементовъ, которыя ведутъ начало отъ гипотезы Прута о происхожденіи всѣхъ элементовъ изъ водорода. Болѣе точныя опредѣленія атомныхъ вѣсовъ, чѣмъ это было при Прутѣ, особенно принадлежащія Стасу, однако не говорятъ въ пользу гипотезы Прута. Приходилось искать другую первичную основу элементовъ. Именемъ протила Крукса между прочимъ называется такую гипотетическую первичную матерію, изъ которой образовались постепеннымъ сгущеніемъ всѣ нынѣ существующіе элементы. Стройную, красивую систему эволюціи элементовъ во всей вселенной изъ протила представилъ Круксъ въ своей извѣстной изящной рѣчи въ 1886 г. При всемъ этомъ нѣтъ до сихъ поръ ни одного прямого факта, который бы съ несомнѣнностію указывалъ на разложеніе элементовъ или на образованіе ихъ изъ другихъ элементовъ. Даже у Локвіера въ его интересныхъ спектроскопическихъ сопоставленіяхъ доказательства о разложеніи элементовъ висятъ еще и не на воздухѣ, а гораздо выше—на звѣздахъ...

Несмотря, однако на всѣ неудачи, идея объ единствѣ матеріи, какъ и энергіи, о возможности превращенія элементовъ столь родственна человѣческому духу, что невольно вѣрится въ нее, особенно, когда имѣются косвенныя доказательства и аналогіи въ ея пользу, даже при существующихъ свѣдѣніяхъ объ аллотропіи элементовъ.

Слова М. Бергло, которыя я помѣстилъ эпиграфомъ своего очерка, по моему мнѣнію совершенно вѣрно характеризуютъ современное состояніе этого вопроса. Въ самомъ дѣлѣ, у химиковъ всегда сохраняется надежда перейти предѣлъ, положенный элементами.

Барьеръ изъ 70 элементовъ поставленъ не философской теоріей, а опытомъ. Слѣдовательно и перейти черезъ него можно не теоретическими измышленіями, а также опытомъ. Быть можетъ, для этой цѣли достаточно будетъ углубиться и продолжать изслѣдованіе въ тѣхъ же направленіяхъ, какія уже приняты,—быть можетъ необходимы новыя пути опытнаго изслѣдованія.

Мой уважаемый товарищъ въ прошломъ году, съ этой же кафедры, разбирая вопросъ о размноженіи животныхъ, осторожно намекнулъ на возможность постепеннаго развитія двухъ основныхъ органическихъ элементовъ изъ первичныхъ клѣтокъ, «болѣе или менѣе одинаковыхъ

¹⁾ Взято изъ рѣчи В. Крукса.

по формѣ», «хотя, замѣчаетъ онъ, палеонтологія не даетъ на это отвѣта».

И въ основномъ вопросѣ химіи — о происхожденіи элементовъ невольно приходишь къ той же мысли объ эволюціи, хотя также современное состояніе знаній прошлаго химическихъ элементовъ не даетъ на это отвѣта.

Біологъ съ одной стороны счастливѣе химика. Организмы получили начало, развивались и оставляли по себѣ слѣды на поверхности нашей планеты, при условіяхъ не слишкомъ далекихъ отъ современныхъ.

А гдѣ та міровая лабораторія, въ которой формировались наши химическіе элементы?—На разстояніяхъ бесконечно удаленныхъ отъ насъ, если мѣрять эти разстоянія земнымъ масштабомъ. Гдѣ могутъ остаться слѣды формироки элементовъ?—Тамъ же, да еще можетъ быть въ глубинахъ вѣдръ земного шара, которыя для нашего изслѣдованія пока почти недоступны. Только спектроскопъ—этотъ удивительный инструментъ, столько же цѣнный для физика и химика, какъ микроскопъ для біолога—открываетъ намъ неотчетливые еще пока слѣды міровой исторіи элементовъ.

Каковы были условія при формированіи элементовъ?—Объ этомъ существуютъ лишь догадки изъ области астрофизики.

За то съ другой стороны химикъ счастливѣе біолога. У него въ рукахъ по преимуществу могучій научный рычагъ — опытъ, который многое уже рассказалъ изъ исторіи природныхъ веществъ.

Почти истекшее столѣтіе, получивъ въ наслѣдство отъ предыдущаго столѣтія понятіе о готовыхъ элементахъ, съ честью трудилось надъ разработкой научнаго опытнаго метода въ химіи.

Будемъ надѣяться, что свѣжія силы, воспитанныя на этомъ методѣ, рѣшатъ тотъ вопросъ, который 19-е столѣтіе оставляетъ въ наслѣдство 20-му: что такое элементы? какъ они образовались?

М. Коноваловъ.