10. Кристаллическое состояніе—единственное внутреннее состояніе матеріи [1]).

П. П. фонъ-Веймарна.

(Доложено 10 сентября 1907 года).

Изслѣдуя зеленыя гидратныя формы $Mn\ (CNS)_2$ 2) и неоднократно осуществляя реакцію его полученія:

$$Mn\ SO_4 + Ba\ (CNS)_2 + aq = Mn\ (CNS)_2 + \underset{\downarrow}{Ba\ SO_4} + aq,$$

мною было замѣчено, что видъ и строеніе осадка $BaSO_4$, сильно зависятъ отъ концентраціи растворовъ солей, участвующихъ въ двойномъ разложеніи и что при достаточно большой концентраціи, $BaSO_4$ выдѣляется въ формѣ прозрачнаго студня 3), состоящаго изъ совокупности крупныхъ ячеекъ, стѣнки которыхъ образованы прозрачной студенистой пленкой $BaSO_4$; внутри ячеекъ заключенъ одинъ изъ растворовъ, участвующихъ въ двойномъ разложеніи, а внѣ ихъ—другой; при встряхиваніи такой системы наблюдается полное застуднѣваніе.

Я объяснилъ себѣ это явленіе вліяніемъ на кристаллизаціонный процессъ скорости образованія вещества внутри раствора и основныя соображенія, служившія руководящей нитью въ моемъ дальнѣйшемъ изслѣдованіи, были слѣдующія:

Опытъ показываетъ, что мельчайшія массы твердаго кристаллическаго вещества, по своей величинѣ даже лежащія у предѣла микроскопическаго видѣнія, не способны при взаимныхъ столкновеніяхъ образовывать сплошного кристаллическаго цѣлаго; данныя ультрамикроскопіи и сравнительныя измѣренія критической толщины твердыхъ и жидкихъ пленокъ позволяютъ заключить, что въ подавляющемъ большинствѣ случаевъ и ультра микроскопическія массы вещества не въ состояніи своимъ непосредственнымъ соединеніемъ образовать большихъ кристалловъ или, если послѣднее и совершается, то не иначе, какъ очень медленно.

Однако, тотъ же опытъ указываетъ, что при извѣстныхъ условіяхъ въ растворахъ и химически однородныхъ жидкостяхъ возникаютъ и растутъ кристаллы. Отсюда слѣдуетъ, что существуютъ нѣкоторыя подвижныя массы вещества, (элементарныя кристаллическія массы), обнаруживающія при столкновеніяхъ векторіальное сцѣпленіе и величина которыхъ, вообще, лежитъ за предѣлами ультрамикроскопическаго видѣнія и которые, соединяясь или прицѣпляясь къ ранѣе возникшимъ кристалламъ, образуютъ ультрамикро-, микро- и макроскопическія кристаллическія системы.

Изъ этихъ соображеній непосредственно вытекаетъ, что, если въ растворѣ очень быстро образуется вещество, долженствующее по законамъ равновѣсія при данныхъ условіяхъ температуры и давленія, выдѣлиться въ видѣ твердой фазы, то, благодаря взаимному соединенію ближайшихъ другъ къ другу элементарныхъ кристаллическихъ массъ, образуются кристаллики совершенно, или отчасти (съ большой медленностью) неспособные къ дальнѣйшему непосредственному соединенію въ сплошное кристаллическое цѣлое, результатомъ чего и получается или

---

[1]) П. П. ф.-Веймарнъ „Коллоидальное состояніе, какъ общее свойство вещества“ и др. сообщенія: Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества *38*. (1906); стр.: 263, 466, 624, 933, 1087, 1399; *39* (1907); стр: 304, 619, 650, 1153, 1446 и 1641.

„Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide“ Bd. II Heft 3, 6, 7 и слѣдующія.

Болѣе подробное изложеніе читатель найдетъ въ моей статьѣ „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ (Kolloid-Zeitshrift“) и въ моей монографіи, которая появится въ 1908 г. (Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff. Dresden A. 21).

[2]) Н. С. Курнаковъ и П. П. ф.-Веймарнъ. Журналъ Русскаго Физико-Химич. Общества *34* (1902) стр. 518.

[3]) Ibidem *37* (1905) стр. 949.

„золь", если число одновременно возникшихъ въ растворѣ элементарныхъ кристаллическихъ массъ сравнительно невелико и соединеніе ихъ въ различныхъ пунктахъ системы шло независимо, или студень, въ противномъ случаѣ; при затвердѣваніи химически однородныхъ жидкостей въ послѣднихъ условіяхъ образуется, такъ называемое, стекло.

Только-что изложенныя соображенія оказались надежными руководителями въ моей работѣ и вполнѣ подтвердились экспериментально.

Методъ изслѣдованія былъ слѣдующій: приготовлялись серіи нормальныхъ растворовъ солей, участвующихъ въ реакціи образованія даннаго тѣла (напр. $Ba(CNS)_2 \cdot 3H_2O$ и $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ отъ $\frac{1}{20000}$ норм. до $\frac{7}{1}$ норм.) и равные объемы такихъ растворовъ, начиная со слабѣйшихъ, сливались попарно и происходящія при этомъ явленія наблюдались какъ макроскопически, такъ и микро—и ультра—микроскопически при максимальнѣйшихъ увеличеніяхъ современнаго микроскопа.

Результатъ макроскопическихъ наблюденій таковъ: по мѣрѣ увеличенія концентрацій растворовъ, участвующихъ въ двойномъ обмѣнѣ, любое, мало растворимое въ выбранномъ растворителѣ, вещество можетъ быть получено послѣдовательно во всевозможныхъ видахъ крупнокристаллическихъ, мелкозернистыхъ, хлопьевидныхъ и студенистыхъ осадковъ вплоть до вполнѣ прозрачнаго студня, состоящаго изъ замкнутыхъ ячеекъ, которыя представляютъ ничто иное какъ капли и струйки на которые, естественно, разбивается растворъ при вливаніи, покрытые студенистой оболочкой изъ вещества, являющагося мало растворимымъ продуктомъ реакціи обмѣна.

При взбалтываніи такого ячеистаго студня, полученнаго реакціей между очень концентрированными растворами, наблюдается полное застуднѣваніе, образуется плотный, болѣе или менѣе сильно просвѣчивающій студень.

Далѣе оказалось, что, если къ прозрачному крупноячеистому студню прибавить растворителя (напр., воды), то въ зависимости отъ количества послѣдняго наблюдается какъ бы превращеніе студня въ студенисто-хлопьевидные и мелкозернистые осадки; причина этого явленія, какъ выяснено опытомъ, заключается въ томъ, что отъ прибавленія растворителя, концентрація внѣшняго по отношенію къ ячейкамъ раствора сильно понижается, начинается осмосъ, вслѣдствіе котораго ячейки лопаются и реакція идетъ дальше, но уже въ болѣе слабыхъ растворахъ, соотвѣтственно концентраціямъ которыхъ и получается новый осадокъ другого внѣшняго вида и строенія.

Затѣмъ макроскопическія наблюденія надъ цѣлымъ рядомъ веществъ показали, что студни образуются тѣмъ при меньшей концентраціи растворовъ, чѣмъ меньше растворимо изучаемое тѣло въ выбранномъ растворителѣ при наличности солей, входящихъ въ реакцію, чѣмъ вязче употребляемые растворы и чѣмъ сложнѣе исходные компоненты реакціи (напр. сильно основные соли) и выдѣляющееся въ осадокъ вещество.

Изъ послѣдняго, чисто экспериментальнаго заключенія необходимо слѣдуютъ два вывода: во-первыхъ, что тѣла, вродѣ гидратовъ окисей аллюминія, кремнія и т. п. въ обычныхъ условіяхъ концентраціи растворовъ получаются студенистыми, потому что ихъ растворимость во много разъ меньше таковой же для веществъ подобныхъ $BaSO_4$; а если это дѣйствительно такъ, то при реакціяхъ въ чрезвычайно разбавленныхъ растворахъ гидраты окисей аллюминія, кремнія и т. п. веществъ должны получаться въ ясныхъ кристаллахъ, а также выдѣляться, въ зависимости отъ концентраціи, въ видѣ разнообразныхъ осадковъ, только концентраціи растворовъ, при которыхъ такія измѣненія внѣшняго вида осадка станутъ замѣтны, значительно меньше, чѣмъ для веществъ вродѣ $BaSO_4$; во-вторыхъ, если удастся какимъ-либо путемъ понизить растворимость $BaSO_4$ или ему подобнаго тѣла до порядка величины растворимости гидрата окиси аллюминія, то $BaSO_4$ долженъ будетъ получаться студенистымъ и изъ весьма слабыхъ растворовъ и, вообще, во многомъ явится аналогомъ $Al(OH)_3$.

Оба слѣдствія вполнѣ подтверждены экспериментально на многочисленныхъ примѣрахъ.

Прежнія опытныя данныя, добытыя Довери (Doveri) [1]) Масе (Macé) [2]), Фреми (Frémy) [3]) де Шультеномъ (de Schulten) [4]) и многими другими, отчасти повторенныя и дополненныя мною, съ несомнѣнностью утверждаютъ, что при медленныхъ реакціяхъ образованія въ очень разведенныхъ растворахъ или при выдѣленіи веществъ изъ жидкой среды, въ которой они лучше растворимы, чѣмъ въ водѣ, всегда получаются въ хорошо образованныхъ кристаллахъ и такія вещества какъ гидраты окисей аллюминія, кремнія и т. п. элементовъ, сульфиды и проч. тѣла въ обычныхъ условіяхъ осажденія не выдѣ-

1) Ann. de chimie phys (3) *21*, 46 (1847).
2) C. r. *36*, 825 (1853).
3) C. r. *63* 714 (1866).
4) C. r. *101* 72 (1885). 105, 1265 (1887). 109 266 (1889) *122* 1427 1896).

ляющіяся въ ясныхъ кристаллахъ. Систематическое изслѣдованіе реакцій вродѣ $AlCl_3 + 3NH_4(OH)$, при прогрессивномъ измѣненіи концентраціи растворовъ, осажденія $Al(OH)_3$ изъ крѣпкихъ амміачныхъ растворовъ при различныхъ скоростяхъ испаренія и проч., произведенныя мною, показали, что упомянутыя системы въ смыслѣ вліянія скорости образованія вещества внутри раствора на кристаллизаціонный процессъ ничѣмъ качественно не отличаются отъ системъ подобныхъ $Ba(CNS)_2 + MnSO_4$. Такимъ образомъ опытъ во всей полнотѣ подтвердилъ первое слѣдствіе.

Для экспериментальнаго подтвержденія второго слѣдствія, я воспользовался средствами давно практикующимися въ аналитической химіи, а именно пониженіемъ растворимости при помощи введенія въ растворъ постороннихъ веществъ; такъ извѣстно, что прибавка къ воднымъ растворамъ $PbSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ этиловаго спирта чрезвычайно понижаетъ и безъ того незначительную растворимость, этихъ тѣлъ, конечно, $BaSO_4$ точно также не избавленъ отъ такого вліянія спирта; на послѣднемъ веществѣ я впервые и убѣдился въ вѣрности второго слѣдствія.

Осуществляя напр. реакцію $Ba(CNS)_2 + MnSO_4$ или $Ba(CNS)_2 + CoSO_4$ въ спиртовыхъ растворахъ оказалось, что при содержаніи спирта 50—70%, $BaSO_4$ [1]). получается въ видѣ студенистаго осадка, вполнѣ подобнаго таковому же для гидрата окиси аллюминія, при самыхъ ничтожныхъ концентраціяхъ растворовъ солей; явленіе это оказалось вполнѣ общимъ для самыхъ разнообразныхъ соединеній и при употребленіи любыхъ средствъ для пониженія растворимости изучаемаго вещества.

Такимъ образомъ и второе слѣдствіе подтверждено во всемъ своемъ объемѣ непосредственнымъ опытомъ.

Изложенными выше способами, при большихъ и при малыхъ концентраціяхъ растворовъ веществъ, участвующихъ въ реакціяхъ образованія, мною осуществлены во всевозможныхъ видахъ осадковъ вплоть до вполнѣ прозрачнаго ячеистаго студня около двухсотъ тѣлъ, а именно, почти всѣ ничтожно растворимые въ водѣ: сульфаты, карбонаты, фосфаты, арсеніаты, хроматы, вольфраматы, молибдаты, силикаты, сульфиды, хлориды, бромиды, іодиды и проч.

Возстановленія элементовъ мокрымъ путемъ изъ ихъ соединеній (*Ag*, *Au* и проч.) при различныхъ концентраціяхъ растворовъ веществъ, участвующихъ въ реакціи, произведенныя мною, показываютъ, что въ смыслѣ вліянія крѣпости растворовъ на видъ и строеніе осадка, какъ и надо было ожидать, элементы не отличаются, по существу, отъ своихъ соединеній.

Далѣе, осажденіе горячимъ спиртомъ горячихъ же растворовъ различныхъ концентрацій глютина (желатины) и δ—галактана (агаръ-агара) показываетъ, что и въ этомъ случаѣ измѣненіе осадка въ зависимости отъ концентрацій таже, что и въ уже описанныхъ; пока мнѣ удалось получить эти вещества только въ видѣ тонкаго порошковатаго осадка, но можно быть à priori увѣреннымъ, что при очень медленномъ осажденіи весьма слабыхъ растворовъ будутъ образовываться ясные микрокристаллы.

Еще болѣе умножать фактическій матеріалъ въ томъ же направленіи не представлялось интереснымъ, въ виду несомнѣнной общности наблюденной мной закономѣрности.

Методъ полученія кристаллическихъ веществъ въ видѣ хлопьевидныхъ и студенистыхъ осадковъ путемъ прогрессивнаго увеличенія концентрацій растворовъ, участвующихъ въ реакціи образованія примѣнимъ сравнительно легко для тѣлъ растворимость которыхъ не превышаетъ $10^{-2}_{\text{гр.}}$ на 100 гр. воды, но можетъ быть употребленъ съ успѣхомъ и для болѣе растворимыхъ веществъ пользуясь для осуществленія реакцій очень вязкими растворами солей понижающихъ растворимость [1]) изучаемаго вещества. Но для тѣлъ, растворимость которыхъ больше $PbCl_2$ (на 100 гр. воды 1 гр. соли) необходимо измѣнить значительно природу растворяющей среды въ смыслѣ сильнаго пониженія растворяющей способности.

Для полученія студней при реакціяхъ въ крѣпкихъ растворахъ, я пользовался самыми разнообразными хорошо растворимыми соединеніями; вообще можно употреблять для этой цѣли любыя вещества, лишь бы они при наличности хорошей растворимости не вызывали бы побочныхъ реакцій, повышающихъ растворимость тѣла, осадокъ котораго подвергается изученію.

Такимъ, образомъ, мною установлено, что любое вещество можетъ быть получено и въ видѣ ясныхъ кристалловъ и въ видѣ типичнаго студня, а также во всевозможныхъ осадкахъ,

[1]) При этомъ образуются прочные алкозоли, концентрація которыхъ можетъ быть легко доведена до 0,5% и даже до 1%.

[1]) Присутствіе очень большого количества солей въ растворѣ вообще понижаетъ растворимость тѣла выдѣляющагося въ осадокъ, если только не образуется комплексныхъ соединеній (напр. *AgCl*, *AgBr* *AgJ* растворяются въ крѣпкихъ растворахъ $AgNO_3$ вслѣдствіе образованія двойныхъ солей, разлагаемыхъ водой) вызывающихъ повышеніе растворимости.

представляющихъ по строенію промежуточныя стадіи между двумя названными выше. Это чисто экспериментальное положеніе, по своему существу, не можетъ и не будетъ имѣть исключеній [1]).

Между прочимъ, подтвержденіемъ, выведенной мною, вышеприведенной закономѣрности можетъ еще служить недавняя работа Пааля и Кюна (Paal und Kühn) появившаяся черезъ нѣсколько мѣсяцевъ послѣ установленія мною изложеннаго положенія [2]) получившихъ *NaCl* и *NaBr* въ видѣ студенистыхъ осадковъ при осуществленіи реакціи образованія въ бензолѣ.

Вышеприведенныя данныя о вліяніи концентраціи растворовъ, участвующихъ въ реакціи образованія на внѣшній видъ и строеніе осадка позволяютъ судить приблизительно (въ виду трудности учета всѣхъ факторовъ вліяющихъ на строеніе осадка) о порядкѣ величины растворимости такихъ тѣлъ какъ напр. гидратъ окиси алюминія. Такъ, зная концентраціи растворовъ при которомъ образуются впервые студенистые осадки для $BaSO_4$ и гидрата окиси алюминія и предположивъ пропорціональность этихъ концентрацій растворимостямъ (что не вполнѣ точно), по извѣстной растворимости $BaSO_4$ вычисляется растворимость гидрата окиси алюминія, которая по такимъ даннымъ, порядкомъ величины не превышаетъ 10^{-8} гр. на 100 гр. воды при температурѣ близкой къ ея кипѣнію; гидраты окиси желѣза, кремнія въ водѣ и $BaSO_4$ въ этиловомъ спирту растворяются еще меньше, судя по концентраціямъ растворовъ, соотвѣтствующимъ началу образованія студенистыхъ осадковъ.

Микро- и ультрамикроскопическія изслѣдованія [3]) приводятъ къ слѣдующему заключенію: При прогрессивномъ возрастаніи концентраціи растворовъ, участвующихъ въ реакціи полученія даннаго тѣла, средняя величина образующихся кристалловъ отъ невидимой въ оптическіе приборы величина постепенно достигаетъ ультрамикроскопическихъ размѣровъ, (кристаллическія суспензіи, золи) затѣмъ становится микроскопической и достигаетъ максимума (микрокристаллическіе осадки), а потомъ уменьшается (хлопьевидные и студенистые осадки) и наконецъ вновь исчезаетъ за предѣлами видимости въ ультрамикроскопѣ (недифференцированные прозрачные студни), послѣднее происходитъ не только вслѣдствіе малой величины кристалликовъ, но и благодаря ихъ большой сближенности въ крѣпкихъ студняхъ.

Для большинства осадковъ нѣтъ надобности въ какихъ либо особыхъ доказательствъ ихъ кристалличности, такъ какъ они представляютъ совокупность вполнѣ ясныхъ фигуръ роста (кристаллическихъ скелетовъ и иголъ), которые отчетливо видны при максимальнѣйшихъ увеличеніяхъ современнаго микроскопа.

Чтоже касается осадковъ, состоящихъ изъ ультрамикроскопическихъ или еле видимыхъ въ микроскопъ кристалликовъ, получающихся или при очень малыхъ или при очень большихъ концентраціяхъ, то доказать ихъ кристалличность оптическимъ методомъ невозможно, но однако они въ обоихъ случаяхъ несомнѣнно кристалличны.

Если даже оставить въ сторонѣ замѣчательную постепенность измѣненія размѣровъ кристалловъ въ зависимости отъ концентраціи и не принять во вниманіе, что при малыхъ концентраціяхъ не могутъ образовываться кристаллы иной величины, какъ ничтожно малой, по причинѣ ничтожнаго количества вещества выдѣлившагося изъ раствора, а что при очень большихъ концентраціяхъ тоже будетъ имѣть мѣсто въ силу единовременнаго выдѣленія большого числа элементарныхъ кристаллическихъ массъ, быстраго соединенія ближайшихъ изъ нихъ и неспособности даже весьма малыхъ кристалликовъ къ непосредственному соединенію въ большіе, то и тогда остается критерій доказательства кристалличности такихъ тонкихъ осадковъ, который по вѣскости не уступаетъ оптическому методу.

Этимъ критеріемъ является способность кристалловъ, находящихся въ соприкосновеніи съ выдѣлившимъ ихъ растворовъ, расти, причемъ большіе кристаллы увеличиваются на счетъ меньшихъ.

Опытъ показываетъ, что всѣ безъ исключенія студенистые и хлопьевидные осадки претерпѣваютъ постепенный переходъ въ другіе виды осадковъ

---

[1]) Замѣчу, что въ литературѣ давно были извѣстны случаи полученія кристаллическихъ веществъ въ видѣ студенистыхъ осадковъ, какъ при осуществленіи реакціи въ крѣпкихъ водныхъ растворахъ, такъ и въ спиртовыхъ; однако ни одинъ авторъ не обобщилъ и не выяснилъ общей причины замѣченныхъ имъ явленій. Сюда относятся слѣдующія работы: D. Monnier et C. Vogt. Sur la production artificielle des formes des éléments organiques. C. r. *94* (1882) p. 45. Buchner „Ueber eine lösliche colloidale Modification des Baryumsulfats" Chem. Zeit. *17*, 878 (1893) H. Schiff, Ueber colloidale Modificationen krystallisirbarer Salze. Chem. Zeit *17* 1000 (1893). A. van de Velde Ueber colloidales Bleiehlorid. Chem. Zeit. *17* 1908 (1893). E. Neumann. „Ueber gelatinöse anorganische Erdalkalisalze". Inaugural-Dissertation (1905) Berlin.

[2]) П. П. ф.-Веймарнъ „Коллоидальное состояніе, какъ общее свойство вещества". Протоколъ засѣданія Отдѣленія Химіи Русскаго Физико-Хим. Общ. 2 (15) февраля 1906 г. Berlin. Ber. *39*, 1436, 2859, 2863 (1906).

[3]) Для полной объективности съ каждаго наиболѣе характернаго изъ изучаемыхъ препаратовъ снимались микро- или ультромикрофотографіи.

вплоть до ясныхъ микрокристалловъ, если они находятся въ соприкосновеніи съ растворителемъ; это превращеніе **ни въ какомъ случаѣ** не можетъ толковаться какъ превращеніе изъ особаго аморфнаго состоянія въ кристаллическое, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ и имѣетъ мѣсто переходы менѣе устойчивой кристаллической разности въ болѣе устойчивую, такъ какъ перекристаллизацію во многихъ случаяхъ удается наблюдать непосредственно.

Кромѣ того полученные, еле видимые въ микроскопъ, кристаллики—точки можно легко вырастить до значительныхъ размѣровъ, если урегулировать притокъ элементарныхъ кристаллическихъ массъ, такъ, что бы они ранѣе чѣмъ прицѣпиться къ уже образовавшимся кристалликамъ не успѣвали образовывать кристаллическихъ комплексовъ не способныхъ къ непосредственному взаимному соединенію.

Экспериментально это было впервые (см. выше) выполнено Масе (Macé) и Фрэми (Fremy) путемъ чрезвычайно медленнаго соединенія большихъ массъ очень разведенныхъ растворовъ веществъ, участвующихъ въ реакціяхъ образованія тѣхъ или другихъ трудно растворимыхъ веществъ; тѣмъ же путемъ природа во многихъ случаяхъ воспроизводитъ тѣ великолѣпные кристаллы минераловъ, искуственнымъ полученіемъ которыхъ наука во многомъ обязана идеи Масе и опытамъ Фреми.

Однако, несмотря на блестящіе экспериментальныя подтвержденія идеи Масе сдѣланные Фреми, послѣдній не объяснилъ внутренней причины этихъ явленій и не поставилъ ихъ въ связь съ развивавшимся тогда ученіемъ о коллоидахъ, не смотря на то, что онъ получилъ при медленной реакціи въ слабыхъ растворахъ ясные кристаллы гидрата окиси кремнія, что другимъ путемъ было достигнуто и Довери (Doveri) много лѣтъ раньше (1847 г.).

Замѣчу, что явленія перекристаллизаціи студней наблюдаются какъ на тѣлахъ подобныхъ $BaSO_4$, такъ и на веществахъ вродѣ $Al(OH)_3$, но въ послѣднемъ случаѣ требуется мѣсяца и года, а также періодическое колебаніе температуры или прибавка веществъ повышающихъ растворимость, (напр. $NH_4(OH)$ для $Al(OH)_3$.)

Своеобразные свойства хлопьевидныхъ и студенистыхъ осадковъ обусловлены **ничѣмъ инымъ**, какъ свойствами кристаллическаго вещества въ состояніи чрезвычайной степени раздробленія; именно мельчайшіе кристаллики должны обладать большими растворимостью и упругостью пара, нисшей температурой плавленія, нисшей температурой потери гидратаціонной воды и другихъ превращеній, рѣзко выраженной способностью къ абсорбціи и проч.

Подобныя свойства уже замѣчаются вполнѣ ясно на кристаллическомъ веществѣ находящимся въ состояніи измельченія достигаемаго механическимъ путемъ, отсѣиваніемъ и отмучиваніемъ (staubfein) и съ тѣмъ большей выпуклостью они должны сказаться при томъ состояніи раздробленія кристаллическаго вещества, которое имѣетъ мѣсто въ золяхъ и студняхъ.

Литература вопроса обладаетъ достаточнымъ числомъ примѣровъ въ этомъ направленіи, [1]) но я приведу лишь одинъ, характерный тѣмъ, что онъ долго примѣнялся въ анализѣ, какъ количественный методъ отдѣленія, такъ называемой, аморфной кремнекислоты отъ кристаллическаго кварца основанный на не растворимости послѣдняго въ горячемъ растворѣ соды.

Изслѣдованіе Лунге и Миллберга [2]) однако показали, что хотя истертый въ агатовой ступкѣ въ порошекъ горный хрусталь почти совершенно не растворяется въ 5% растворѣ соды и чрезвычайно трудно растворимъ въ ѣдкомъ кали, но въ видѣ тончайшей пыли (staubfein), получаемой путемъ отмучиванія, кварцъ вполнѣ растворяется и въ 5% растворѣ соды.

Особенно рѣзко должно сказаться вліяніе измельченія на прочность связи гидратной воды въ виду относительной слабости этой связи; детальнѣйшія изслѣдованія van Bemmelen'a надъ студенистыми гидратами окисей *Al*, *Fe*, *Cr*, *Si* и проч. служатъ тому лучшей иллюстраціей.

Сопоставляя вмѣстѣ макроскопическія, микроскопическія и ультрамикроскопическія данныя необходимо прійти къ заключенію, что любое вещество, какъ элементы такъ и ихъ соединенія, можетъ быть получено въ видѣ золей (кристаллическихъ суспензій) и студней, а также во всевозможныхъ видахъ осадковъ, отличающихся другъ отъ друга лишь по величинѣ кристаллическаго зерна.

Изложенныя выше закономѣрности въ процессѣ кристаллизаціи при реакціяхъ образованія въ растворахъ, какъ показываетъ опытъ, естественно, имѣютъ мѣсто при всякой кристаллизаціи, какимъ бы путемъ она не достигалась.

Единовременное возникновеніе большого числа элементарныхъ кристаллическихъ массъ всегда ведетъ къ образованію мельчайшихъ кристалловъ, не-

---

1) Нѣкоторые примѣры можно найти въ книгѣ F. W. Küster'a. Lehrbuch der allgemeinen physikalischen und teoretischen-Chemie. Heidelberg 1907.

2) G. Lunge und C. Millberg. Zeit. f. angew. Chem 398 (1897). F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd I.

зависимо отъ того достигается ли это быстрымъ испареніемъ растворителя, или быстрымъ охлажденіемъ раствора; **кажущіяся** исключенія обусловлены явленіями полиморфизма, образованіемъ двойныхъ солей и проч.

При затвердѣваніи химически однородныхъ жидкостей, конечно, происходятъ тѣ же явленія, что и при кристаллизаціи растворовъ, въ этомъ я могъ убѣдиться при изученіи структуры металловъ затвердѣвшихъ при различной быстротѣ охлажденія.

Я не считаю возможнымъ въ настоящей краткой статьѣ останавливаться на разборѣ всѣхъ взглядовъ, теорій и гипотезъ, которыя высказывались до и послѣ начала моего изслѣдованія въ пользу кристаллической структуры аморфныхъ тѣлъ.

Замѣчу, что противъ взгляда на аморфныя тѣла какъ на твердыя жидкости впервые высказаннаго Фуксомъ [1]) и въ новѣйшее время особенно проводимаго Таммановъ, возставали многіе представители какъ кристаллографіи, такъ и теоріи упругости, правда нѣкоторые изъ нихъ не отрицали вполнѣ и существованія аморфныхъ тѣлъ, какъ сильно переохлажденныхъ жидкостей, но смотрѣли на такія системы, лишь какъ на предѣльныя, достигаемыя наибольшей скоростью затвердѣванія жидкости; къ такимъ ученымъ, между многими другими, принадлежали: Франкенгеймъ (1835—1869) Баррэ де-Сентъ Венанъ (1851), Негели [2]) (1862) Фойгтъ [3]) (1889) Лордъ Кельвинъ (1889) Вернадскій (1894), В. В. Никитинъ (1900) и Сванте Арреніусъ (1906) [4]) послѣдніе два ученыхъ высказались съ наибольшей опредѣленностью противъ существованія твердыхъ жидкостей.

Въ частности, относительно того, что золи являются кристаллическими суспензіями имѣется непосредственное доказательство для гидрозоля серебра, данное Холоднымъ [5]) путемъ очень оригинальнаго косвеннаго опредѣленія удѣльнаго вѣса взвѣшенныхъ въ золѣ частицъ.

Работы Майорана [6]) (1902) и Котона и Мутона [7]) также говорятъ въ пользу того, что золи есть кристаллическія суспензіи. Наконецъ, Зигмонди (1905) высказалъ гипотезу о золяхъ металловъ, какъ кристаллическихъ суспензіяхъ и, считая ее наилучше объясняющей всѣ явленія, наблюдаемыя ультрамикроскопомъ, все же не предалъ ей достаточно большого значенія, что можно усмотрѣть изъ слѣдующихъ его словъ: „Als eine mit solchen winzigen, hypotetischen Kriställchen durchsetzteFlüssigkeit können wir uns die kolloidale Metallösung vorstellen... Ich möchte hier ausdrücklich hervorheben, dass ich auf diese Vorstellung kein grosses Gewicht lege und sie ohne weiteres fallen lassen würde, wenn sie durch eine bessere ersetzt werden könnte. Sie hat sich mir aber vielfach nützlich erwiesen und ermöglicht Dinge, die sonst schwer verständlich wären, unter allgemeinen Gesichtspunkten zu betrachten. (Richard Zsigmondy „Zur Erkenntnis der Kolloide“ 137 (1905).)

Послѣ вышеизложенныхъ экспериментальныхъ данныхъ, добытыхъ мною въ пользу кристалличности аморфныхъ тѣлъ, воззрѣнія поименованныхъ изслѣдователей получаютъ полную общность и теряютъ гипотетическій характеръ, свойственный большинству изъ нихъ.

Въ заключеніе этой краткой исторической замѣтки [1]) я считаю нужнымъ привести весьма интересный экспериментальный выводъ работы Абегга и Зейтца [2]). „Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen“:

„Es ergab sich ferner, dass der glasigfeste Zustand der Alkohole bezüglich der dielektrischen Eigenschaften keine kontinuierliche Fortsetzung des flüssigen Zustandes darstellt, dass dagegen der glasige und krystallinische Zustand dielektrisch sich nicht merklich unterscheiden“.

Не останавливаясь на другихъ сторонахъ моего изслѣдованія [3]) я приведу въ заключеніе главнѣйшіе выводы.

Выводы.

I. Такъ называемыя, коллоидальное и аморфное состоянія, точно также какъ и кристаллическое, являются всеобщими свойствами матеріи.

II. Коллоидальное и аморфное состоянія не существуютъ какъ обособленныя состоя-

---

[1]) Schweigg. Journ. *67* (3 Reihe 7) 418, (1833).
[2]) Ber. bayer. Akad. (1862). 200.
[3]) Wied. Ann. *38* 573 (1889).
[4]) „Theorien der Chemie“ von Svante Arrhenius. 1906 г.
[5]) Ж. Р. Ф. Х. О. Физическій Отдѣлъ *35* (1903). 585.
[6]) Rundschau Naturw. *17*. 466 (1902).
[7]) C. ч. *141* 317, 349 (1905).

[1]) Дальнѣйшую литературу вопроса можно найти: F. v. Kobell. Geschichte der Mineralogie. Lehmann. Molekularphysik. 1888. Flüssige Krystalle. (Amorphie) 1904. Вернадскій. Курсъ Кристаллографіи 1903.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie *29*, 242 (1899).
[3]) См. мои статьи „Ueber die Möglichkeit der Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze и „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“ въ Kolloid-Zeitschrift“ Bd II.

нія матеріи, а представляютъ одну изъ формъ кристаллическихъ образованій.

Золи необратимыхъ коллоидовъ являются тонкими суспензіями кристаллическаго вещества, находящагося въ состояніи чрезвычайнаго раздробленія; въ зависимости отъ степени послѣдняго взвѣшенныя кристаллическія массы или совершенно утратили способность (при данныхъ условіяхъ температуры давленія и свойствахъ суспендирующей среды) при непосредственномъ соприкосновеніи соединяться въ сплошное кристаллическое цѣлое или эта способность еще сохранилась, хотя, благодаря малой подвижности кристаллическихъ массъ, или значительной вязкости среды, она проявляется лишь съ большой медленностью.

Золи, сложныхъ по составу, такъ называемыхъ обратимыхъ коллоидовъ (напр. глютинъ, δ-галактанъ и проч.) представляютъ предѣльный случай настоящихъ растворовъ; процессъ ихъ застуднѣванія при пониженіи температуры **тождественъ** съ кристаллизаціей; кристаллы этихъ тѣлъ (при обычныхъ условіяхъ кристаллизаціи) не достигаютъ замѣтныхъ размѣровъ, благодаря тому, что значительной величины элементарныя кристаллическія массы такихъ веществъ (сложность состава), соединившись лишь съ небольшимъ числомъ себѣ подобныхъ, уже образуютъ системы, неспособныя къ дальнѣйшему непосредственному соединенію въ однородное кристаллическое цѣлое; быстрое паденіе растворимости съ температурой, наблюдаемое для многихъ подобныхъ тѣлъ, способствуетъ образованію мелкихъ кристалликовъ.

Всякій студень представляетъ кристаллическій остовъ, по своему строенію напоминающій губку, пропитанный растворомъ веществъ, которыя были введены въ систему до выдѣленія студня. Величина кристалликовъ, составляющихъ остовъ, въ зависимости отъ условій образованія студня, измѣняется отъ размѣровъ, которые не могутъ быть видимы въ ультрамикроскопъ (отчасти благодаря большой сближенности кристалликовъ), до величинъ, ясно различаемыхъ при максимальныхъ увеличеніяхъ современнаго микроскопа. Студни, втеченіе нѣкотораго промежутка времени послѣ своего появленія, заключаютъ всегда извѣстное число кристаллическихъ массъ, еще не утратившихъ вполнѣ способностей къ взаимному соединенію въ сплошное кристаллическое цѣлое; такія массы, отлагаясь съ большей или меньшей медленностью (въ зависимости отъ ихъ величины и вязкости пропитывающаго студень раствора) на кристаллахъ, лишенныхъ совершенно подвижности, увеличиваютъ ихъ размѣры иногда до такой величины, что они дѣлаются видимы въ микроскопъ.

Такъ называемые аморфные осадки (студенистые, хлопьевидные и мелкозернистые) представляютъ также совокупность кристалликовъ, но только большей величины, чѣмъ въ типичныхъ студняхъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ студни и аморфные осадки состоятъ изъ кристалликовъ менѣе устойчивой кристаллической разности даннаго вещества.

III. Основныя причины такъ называемыхъ, коллоидальнаго и аморфнаго состояній коренятся **исключительно** въ тѣхъ направленіяхъ, которыя принимаетъ кристаллизаціонный процессъ, благодаря большимъ значеніямъ, какъ относительной скорости образованія вещества внутри раствора (отношеніе количества вещества, должнаго выдѣлиться въ видѣ твердой фазы въ единицу времени въ единицѣ объема раствора, къ его растворимости въ томъ же объемѣ), такъ и другого фактора, зависящаго главнымъ образомъ отъ сложности вещества (напр. обратимые органическіе коллоиды) и вязкости среды, въ которой совершается кристаллизація.

IV. Скорости диффузіи и реакцій въ крѣпкихъ студняхъ очень мала и иногда практически близка къ нулю.

Приведенныя четыре положенія являются лишь интерпретаціей экспериментальныхъ данныхъ, а потому не зависятъ ни отъ какихъ теоретическихъ представленій; эти положенія, конечно, справедливы нетолько для кристаллизаціи при реакціяхъ въ растворахъ, но, какъ и показываетъ опытъ, **для всѣхъ случаевъ** образованія твердаго вещества.

Принимая во вниманіе ту тѣсную гармоническую связь, которая за послѣднее время все болѣе и болѣе устанавливается между структурой химическихъ соединеній и ихъ кристаллической формой, а также то, что вся совокупность нашихъ химическихъ свѣдѣній не позволяетъ считать, что силы, удерживающія химическія системы (соединенія) въ равновѣсіи, не зависятъ отъ направленія въ пространствѣ, можно заключить, что мельчайшія массы какого-либо вещества, сохранившія еще въ общихъ чертахъ его индивиду-

альность, сами по себѣ векторіальны (индивидуальныя кристаллическія массы).

Далѣе тотъ фактъ, что уже мягкіе кристаллы, не говоря о жидкихъ, напр. олеиново-кислый калій, обладаютъ тѣмъ свойствомъ, что и большія массы ихъ способны при приведеніи въ ближайшее соприкосновеніе срастаться въ однородное кристаллическое цѣлое, ясно говоритъ за то, что индивидуальныя кристаллическія массы могутъ обладать значительной подвижностью, не утрачивая своей векторіальности.

На основаніи всего сказаннаго вытекаетъ слѣдующее очень важное во многихъ отношеніяхъ положеніе:

V. Кристаллическая структура обусловлена внутренней симметріей индивидуальныхъ массъ вещества; послѣдняя не уничтожается при переходѣ въ газообразно-жидкое состояніе (однако можетъ претерпѣвать превращеніе въ другіе виды симметріи), но увеличеніе подвижности (путей) заставляетъ индивидуальныя массы при перемѣщеніяхъ уклоняться отъ параллельности соотвѣтственныхъ элементовъ симметріи.

Вязкость растворовъ, содержащихъ большія количества твердаго вещества и вязкость жидкостей вблизи ихъ температуръ затвердѣванія обусловливается какъ стремленіемъ индивидуальныхъ кристаллическихъ массъ двигаться параллельно другъ другу, которое при данныхъ условіяхъ температуры и давленія еще не можетъ быть вполнѣ удовлетворено, такъ и наличностью болѣе крупныхъ и менѣе подвижныхъ элементарныхъ кристаллическихъ массъ.

Между газомъ и жидкостью и жидкостью и твердымъ веществомъ должны существовать идентичныя условія перехода.

Итакъ я необходимо прихожу къ заключенію, что не только коллоиды и кристаллоиды не представляютъ **особыхъ міровъ матеріи**, но и газообразно-жидкое и кристаллическое состояніе, по внутренней своей сущности, не являются **антитезами** или, иными словами, **кристаллическое состояніе — единственное внутреннее состояніе матеріи** [1]).

1905—1907 г.

С.-Петербургъ. Химическая Лабораторія Горнаго Института.

---

[1]) Чисто экспериментальное доказательство послѣдняго положенія (V) мною уже дано въ настоящее время въ статьѣ „Кристаллическое состояніе — внутреннее свойство матеріи“. Ж. Р. Х. О. 40. Выпускъ I (1908) и въ сообщеніи того же заглавія въ. „Kolloid-Zeitschrift“. Bd. II. Heft. 7. 1908.

