



Это цифровая копия книги, хранящейся для потомков на библиотечных полках, прежде чем ее отсканировали сотрудники компании Google в рамках проекта, цель которого - сделать книги со всего мира доступными через Интернет.

Прошло достаточно много времени для того, чтобы срок действия авторских прав на эту книгу истек, и она перешла в свободный доступ. Книга переходит в свободный доступ, если на нее не были поданы авторские права или срок действия авторских прав истек. Переход книги в свободный доступ в разных странах осуществляется по-разному. Книги, перешедшие в свободный доступ, это наш ключ к прошлому, к богатствам истории и культуры, а также к знаниям, которые часто трудно найти.

В этом файле сохраняются все пометки, примечания и другие записи, существующие в оригинальном издании, как наименование о том долгом пути, который книга прошла от издателя до библиотеки и в конечном итоге до Вас.

Правила использования

Компания Google гордится тем, что сотрудничает с библиотеками, чтобы перевести книги, перешедшие в свободный доступ, в цифровой формат и сделать их широкодоступными. Книги, перешедшие в свободный доступ, принадлежат обществу, а мы лишь хранители этого достояния. Тем не менее, эти книги достаточно дорого стоят, поэтому, чтобы и в дальнейшем предоставлять этот ресурс, мы предприняли некоторые действия, предотвращающие коммерческое использование книг, в том числе установив технические ограничения на автоматические запросы.

Мы также просим Вас о следующем.

- Не используйте файлы в коммерческих целях.
Мы разработали программу Поиск книг Google для всех пользователей, поэтому используйте эти файлы только в личных, некоммерческих целях.
- Не отключайте автоматические запросы.
Не отключайте в систему Google автоматические запросы любого вида. Если Вы занимаетесь изучением систем машинного перевода, оптического распознавания символов или других областей, где доступ к большому количеству текста может оказаться полезным, свяжитесь с нами. Для этих целей мы рекомендуем использовать материалы, перешедшие в свободный доступ.
- Не удаляйте атрибуты Google.
В каждом файле есть "водяной знак" Google. Он позволяет пользователям узнать об этом проекте и помогает им найти дополнительные материалы при помощи программы Поиск книг Google. Не удаляйте его.
- Делайте это законно.
Независимо от того, что Вы используете, не забудьте проверить законность своих действий, за которые Вы несете полную ответственность. Не думайте, что если книга перешла в свободный доступ в США, то ее на этом основании могут использовать читатели из других стран. Условия для перехода книги в свободный доступ в разных странах различны, поэтому нет единых правил, позволяющих определить, можно ли в определенном случае использовать определенную книгу. Не думайте, что если книга появилась в Поиске книг Google, то ее можно использовать как угодно и где угодно. Наказание за нарушение авторских прав может быть очень серьезным.

О программе Поиск книг Google

Миссия Google состоит в том, чтобы организовать мировую информацию и сделать ее всесторонне доступной и полезной. Программа Поиск книг Google помогает пользователям найти книги со всего мира, а авторам и издателям - новых читателей. Полнотекстовый поиск по этой книге можно выполнить на странице <http://books.google.com/>



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



HN ATEE L

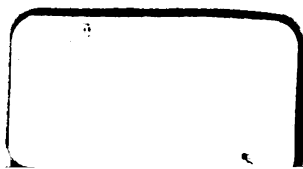


3 2044 021 942 032

L Soc 3977.46(12-13)



HARVARD
COLLEGE
LIBRARY



12-13 .

УЧЕНЫЯ ЗАПИСКИ
ИМПЕРАТОРСКАГО
МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

ОТДѢЛЪ ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКІЙ.

ВЫПУСКЪ ДВѢНАДЦАТЫЙ.

Съ 1 табл. рисунковъ.

МОСКВА.

1896.

20608

УЧЕНЫЯ ЗАПИСКИ
ИМПЕРАТОРСКАГО
МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

~~~~~  
ОТДѢЛЪ ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКІЙ.

~~~~~  
ВЫПУСКЪ ДВѢНАДЦАТЫЙ.

Съ 1 табл. рисунковъ.

——
МОСКВА.

Университетская типографія, Страстной бульварь.
1896.

△
LSoc 3977.46 (12-13)



6042

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго Московскаго
Университета.

Редакторъ естественно-историческаго отдѣла, экстра-ординарный проф.

М. Мензбиръ.

О Г Л А В Л Е Н І Е.

Стр.

Прив.-доц. А. А. Яковкинъ. Распределеіе веществъ между двумя растворителями въ примѣненіи къ изученію явленій химической статики	1—175
Прив -доц. М. Голенкинъ. Матеріалы для характеристики соцветій кропивоцветныхъ. (Съ 1 табл.).....	1—80
М. Соболевъ. Сложныя неорганическія кислоты.....	1—150+XIV

РАСПРЕДѢЛЕНІЕ ВЕЩЕСТВЪ

МЕЖДУ ДВУМЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

**ВЪ ПРИМѢНЕНІИ КЪ ИЗУЧЕНІЮ ЯВЛЕНІЙ
ХИМИЧЕСКОЙ СТАТИКИ.**

А. А. Яковкина,

ПРИВАТЪ-ДОЦЕНТА МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

О Г Л А В Л Е Н І Е.

	Стр.
Предисловіе	1
Г л а в а I. Явленія распредѣленія веществъ между двумя растворителями.....	1
Г л а в а II. Примѣненіе метода распредѣленія къ изученію твердыхъ растворовъ.....	51
Г л а в а III. Примѣненіе метода распредѣленія къ изученію явленій равновѣсія.....	72
Г л а в а IV. Полигалоидныя соединенія металловъ и ихъ состояніе въ водномъ растворѣ.....	118
Г л а в а V. Выводы	146
Литература.....	166

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Наши теоретическія и экспериментальныя свѣдѣнія о растворахъ быстро расширились со времени появленія о нихъ ученія В. Гоффа и его послѣдователей. Какъ извѣстно, это ученіе состоитъ въ томъ, что основные законы газовъ и растворовъ съ формальной стороны одни и тѣ же. Дѣйствительно, газы по ихъ свойствамъ можно сравнивать не съ твердыми или жидкими тѣлами, а съ растворами. Газы, подобно раствореннымъ тѣламъ, не имѣютъ собственнаго объема и занимаютъ все предоставленное имъ пространство. Законы диффузіи въ основныхъ чертахъ одни и тѣ же какъ для газовъ, такъ и для растворовъ. Работа выдѣленія вещества изъ газоваго пространства (работа измѣненія объема) равна работѣ выдѣленія раствореннаго вещества (или соотвѣтствующаго ему количества растворителя) изъ раствора. Соотвѣтственно тождеству этого основнаго закона тождественными являются и слѣдствія его: законы Бойля, Гей-Люссака и проч. Поэтому основное уравненіе газовъ $pV=RT$ является основнымъ уравненіемъ и растворовъ.

Измѣненіе плотности насыщенныхъ паровъ вещества (растворимости вещества въ газообразной средѣ) съ измѣненіемъ температуры происходитъ по тому же закону, какъ и измѣненіе растворимости одной жидкости въ другой, смѣшивающейся съ первой лишь отчасти. ¹⁾ Для пары такихъ жидкостей существуетъ температура, при которой онѣ смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ; соотвѣтственно этому и при явленіяхъ испаренія существуетъ температура, при которой газъ или паръ не можетъ быть превращенъ въ жидкость. Эта температура будетъ критической какъ по отношенію къ газоваму пространству, такъ и отношенію къ средѣ иного растворителя. Поэтому мнѣніе, что законы газоваго

II

состоянія примѣнимы лишь къ разбавленнымъ растворамъ, нельзя не считать одностороннимъ: такое мнѣніе укоренилось лишь потому, что сравнивались растворы и газы слабыхъ концентрацій; сравненіе же насыщенныхъ паровъ и растворовъ показало, что законы и въ этомъ случаѣ являются одинаковыми.

При переходѣ отъ растворителя къ раствору происходитъ, какъ извѣстно, пониженіе упругости паровъ растворителя (растворимости въ газообразной средѣ); совершенно то же самое мы наблюдаемъ какъ съ качественной, такъ и количественной стороны при пониженіи растворимости (упругости раствора) одной жидкости въ другой. ²⁾

Итакъ, газы обладаютъ свойствами растворовъ, смѣсь газовъ—свойствами растворовъ нѣсколькихъ индифферентныхъ веществъ въ общемъ растворителѣ. Соответственно этому, явленія поглощенія газовъ жидкостями въ настоящемъ сочиненіи отнесены къ явленіямъ распредѣленія вещества между двумя растворителями, что оправдывается тождествомъ основныхъ законовъ распредѣленія вещества какъ между двумя жидкими растворителями, такъ и для того случая, когда одинъ изъ растворителей замѣненъ газообразной средой.

Настоящее сочиненіе раздѣляется на 5 главъ

Въ *первой* излагаются явленія распредѣленія веществъ между двумя растворителями и его законы.

Во *второй* — примѣненіе метода распредѣленія къ изученію твердыхъ растворовъ.

Въ *третьей*—примѣненіе этого метода къ изученію явленій равновѣсія (и въ частности диссоціаціи) между веществами, находящимися въ растворахъ.

Въ *четвертой* — полигаллоидныя соединенія металловъ и ихъ состояніе въ водномъ растворѣ.

Въ *пятой*—излагаются тѣ выводы, къ какимъ можно прийти на основаніи какъ моихъ опытныхъ данныхъ, такъ и другихъ изслѣдователей, работавшихъ въ области растворовъ.

Опытный матеріалъ размѣщенъ въ 127 таблицахъ опытовъ, изъ которыхъ 103 таблицы (4, 5, 6, 8, 9, 10, 12—16, 21—30, 40—42, 45—69, 71—76, 78—123, 126 и 127) содержатъ результаты моихъ опытовъ, таблицы 1, 19, 33 и 70 перечислены мной

на основаніи опытныхъ данныхъ другихъ изслѣдователей (И. М. Съченова, Нернста и др); таблицы 17, 18, 43 и 44 содержатъ опытные данныя Нернста; 3, 7, 71 и 77 Бертелло и Юнгфлейша, 2 — Вроблевскаго, 20 — Съченова, 31 — Бодлендера, 34 — Троста и Готфрейля, 35 — Патерно, 36 — Эйкмана, 37 — Розебума, 38 — Шмидта и 39 — Кюстера. Таблица 32 заключаетъ сравненіе опытныхъ данныхъ Съченова, Штейнера и моихъ, а 124 и 125-я Ролофа и моихъ.

Въ настоящемъ сочиненіи я не касаюсь явленій т. наз. адсорпціи, напр. поглощенія газовъ или иныхъ веществъ углемъ, такъ какъ въ этихъ случаяхъ однородность поглощающаго вещества (растворителя) является сомнительной. Не касаюсь я и вопроса о взаимной растворимости двухъ жидкостей, такъ какъ эти явленія относятся къ иного рода равновѣсію, чѣмъ изученныя мной.

Моя работа произведена въ Лабораторіи Общества для содѣйствія улучшенію и развитію мануфактурной промышленности, Совету котораго я и приношу мою глубокую благодарность.

Считаю долгомъ выразить признательность и Физико-Математическому Факультету Московскаго Университета за его разрѣшеніе напечатать настоящее сочиненіе въ «Ученыхъ Запискахъ Московскаго Университета» и за предоставленіе мнѣ отдѣльныхъ оттисковъ.

Москва.
Февраль 1896 г.

Г Л А В А I.

Явленія распредѣленія веществъ между двумя растворителями.

Въ практикѣ химиковъ издавна былъ извѣстенъ методъ извлечения вещества изъ раствора при помощи другаго растворителя, несмѣшивающагося съ первымъ. Этимъ методомъ пользуются преимущественно для отдѣленія вещества отъ другихъ примѣсей при помощи растворителя, растворяющаго требуемое вещество въ большемъ количествѣ, чѣмъ примѣси. Этимъ методомъ пользуются и для выдѣленія вещества изъ газообразнаго пространства. Бертелло въ своей знаменитой работѣ: «Methode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques», ³⁾ пользовался абсолютнымъ спиртомъ для отдѣленія образующихся при гидрогенизаціи газообразныхъ углеводородовъ отъ водорода. Тотъ фактъ, что для полнаго извлечения веществъ необходима повторная обработка раствора несмѣшивающимся растворителемъ, указываетъ, что извлечение веществъ не бываетъ полнымъ съ одного раза, что для извлекаемаго вещества наступаетъ *равновѣсіе*, въ силу котораго каждый растворитель является какъ бы насыщеннымъ даннымъ веществомъ и неспособнымъ отнимать его отъ другаго растворителя далѣе нѣкотораго предѣла; короче говоря, вещество *распредѣляется* между двумя несмѣшивающимися растворителями.

Существеннымъ признакомъ *равновѣсія распредѣленія* является равенство парціальнаго давленія распредѣляемаго вещества въ какую нибудь посредствующую среду, несмѣшивающуюся съ первыми двумя; таковой средой можетъ служить и газообразное пространство. Это положеніе является слѣдствіемъ закона Д. П. Коновалова ⁴⁾: *если растворъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ образуетъ два слоя, то оба раствора имѣютъ равную упругость и равный составъ пара.*

Отсюда слѣдуетъ, что мы можемъ изучать распределеіе вещества между растворителями, смѣшивающимися между собой во всѣхъ пропорціяхъ: въ этомъ случаѣ *равновѣсіе распределеіа будетъ относиться къ концентраціямъ, дающимъ одинаковую парціальную упругость распределяемаго вещества въ какую нибудь посредствующую среду.* ⁵⁾ Данныя равновѣсія могутъ быть вычислены на основаніи найденныхъ при распределеіи веществъ между каждымъ изъ растворителей и посредствующей средой.

Современныя теоретическія и фактическія свѣдѣнія о равновѣсіи веществъ въ состояніи растворовъ и газовъ позволяютъ намъ одѣлать нѣкоторыя апріорныя заключенія объ основныхъ законахъ явленій распределеіа.

1) Нѣкоторое понятіе о распределеіи мы можемъ получить, пользуясь т. наз. *правиломъ фазъ*, даннымъ Гиббсомъ. ⁶⁾

Подъ именемъ фазъ Гиббсъ разумѣетъ какъ физически, такъ и химически однородные во всѣхъ своихъ частяхъ комплексы, участвующіе въ равновѣсіи. Такъ, въ равновѣсіи $\text{CO}_2\text{Ca} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ участвуютъ три фазы: двѣ твердыхъ (CaO и CO_2Ca) и одна газообразная. Характеръ равновѣсія опредѣляется количествомъ реагирующихъ веществъ и количествомъ участвующихъ въ равновѣсіи фазъ. Если количество фазъ на 2 превышаетъ количество реагирующихъ веществъ, то равновѣсіе имѣетъ характеръ неустойчиваго, возможнаго только при опредѣленной точкѣ температуры, называемой точкой обращенія: внѣ этой точки равновѣсія нѣтъ. Такъ, при плавленіи льда (одно вещество и три фазы: твердая, жидкая и газообразная) равновѣсіе возможно только при 0° . При образованіи астраханита — три вещества (SO_4Mg , SO_4Na_2 и H_2O) и пять фазъ (три твердыхъ: глауберовой соли, магнезіальнаго купороса и астраханита, одна жидкая — насыщенный растворъ солей въ образующейся при реакціи водѣ, и одна газообразная — пары воды) — равновѣсіе возможно только при 22° .

Если количество фазъ превосходитъ количество реагирующихъ веществъ на единицу, то равновѣсіе является вполне опредѣленнымъ и зависитъ только отъ температуры. Примеромъ подобнаго равновѣсія можетъ служить диссоціація CO_2Ca .

Если количество фазъ равно количеству реагирующихъ веществъ, то равновѣсіе является не вполне опредѣленнымъ, зави-

свѣщимъ не только отъ температуры, но и отъ концентраціи фазъ; иначе: концентрація каждой изъ фазъ обуславливается не только температурой, но и концентраціей другихъ фазъ. Таковы явленія распределенія одного вещества между растворителями. Реагирующихъ веществъ можетъ быть два (для явленій поглощенія газовъ) или три (при распределеніи одного вещества между жидкими растворителями); такое же количество и фазъ, участвующихъ въ равновѣсіи. Итакъ, *равновѣсіе распределенія относится къ разряду не только определенного равновѣсія, обуславливаемого не только температурой, но и концентраціей фазъ.*

2) Равновѣсіе между двумя фазами обуславливается силами, дѣйствующими лишь на поверхности соприкосновенія двухъ фазъ; эти силы заставляютъ вещество проникать черезъ поверхность соприкосновенія изъ одной фазы въ другую до тѣхъ поръ, пока между концентраціями той и другой фазы не наступитъ определенное соотношение. Въ этомъ случаѣ вещество является распределеннымъ въ каждой изъ фазъ совершенно равномерно. Для достиженія равновѣсія необходимо и достаточно, чтобы оно наступило лишь на поверхности соприкосновенія фазъ; каждую изъ фазъ, не измѣняя ея концентраціи, мы можемъ произвольно увеличить или уменьшить, не нарушая равновѣсія. Поэтому, *равновѣсіе распределенія зависитъ только отъ температуры и концентраціи фазъ, но не отъ относительныхъ ихъ количествъ.* Это положеніе, очевидное само по себѣ и примѣняемое ко всѣмъ случаямъ разнороднаго равновѣсія *), подтверждено экспериментально Бертело и Юнголейшемъ ⁷⁾ надъ распределеніемъ янтарной кислоты между эфиромъ и водой при 15°: равновѣсіе является совершенно независимымъ отъ того, взятъ-ли водный и эфирный слой въ отношеніи 2 : 1, или 1 : 1 или 1 : 2.

3) Теоретически можно вывести еще одно изъ основныхъ положеній распределенія, такъ называемый законъ Генри, по которому отношеніе концентрацій распределяемого вещества въ обѣихъ

*) Образование пара жидкостью и твердымъ тѣломъ, явленія поглощенія газовъ жидкостями, явленія растворенія твердыхъ и жидкихъ тѣлъ въ жидкихъ растворителяхъ, явленія диссоціаціи съ образованіемъ газобразныхъ или жидкихъ продуктовъ и т. п.

фазахъ является постояннымъ и независимымъ отъ концентрации его въ той или другой фазѣ. Это отношеніе носить названіе *коэффициента распределенія*.

Законъ Генри является слѣдствіемъ общаго термодинамическаго положенія, по которому нельзя безъ затраты работы перенести энергію изъ положенія низшаго потенциала въ положеніе высшаго (напр. теплоту изъ состоянія низшей температуры къ болѣе высокой). Всѣ теоретическія доказательства закона Генри сводятся къ этому общему положенію.

В. Гоффъ показалъ, что законъ Генри является слѣдствіемъ двухъ принциповъ: 1) невозможности создать *perpetuum mobile* 2-го рода ³⁾ и 2) равенства приращенія свободной энергіи распределяемого вещества въ обѣихъ фазахъ въ случаѣ наступленія равновѣсія ⁴⁾. Ривке ¹⁰⁾ приходитъ къ тому же заключенію, исходя изъ положенія Гиббса: *«Между фазами системы, составленной изъ нѣсколькихъ физически и химически разнородныхъ частей, наступаетъ равновѣсіе, если термодинамическій потенциалъ ¹¹⁾ каждой отдельнаго химическаго компонента во всѣхъ фазахъ имѣетъ одно и то же значеніе»*.

Для вывода закона Генри мы воспользуемся принципомъ равенства приращенія свободной энергіи распределяемого вещества въ каждой изъ фазъ, въ случаѣ наступленія равновѣсія, — взявъ для примѣра газъ и его растворъ.

Означимъ чрезъ p давленіе газа, чрезъ P — его осмотическое давленіе въ растворѣ; чрезъ v объемъ вѣсовой единицы вещества въ газообразной фазѣ и чрезъ V — объемъ той же единицы въ жидкой фазѣ. Измѣненіе свободной энергіи (работы расширенія) для единицы объема въ газообразной фазѣ

равно $\frac{pdv}{v}$, въ жидкой — $\frac{PdV}{V}$; отсюда

$$\frac{pdv}{v} = \frac{PdV}{V}$$

По закону В. Гоффа при одинаковой концентрации вещества въ обѣихъ фазахъ газовое давленіе должно быть равно осмотическо-

му, если молекулярный вѣсъ вещества при переходѣ изъ одной фазы въ другую не измѣняется; слѣд. $p=P$; отсюда

$$\frac{dv}{v} = \frac{dV}{V},$$

или

$$\frac{v+dv}{v} = \frac{V+dV}{V}$$

или

$$\frac{v}{V} = \frac{v+dv}{V+dV}$$

Замѣняя отношеніе объемовъ единицы концентраціи обратнымъ ему отношеніемъ концентрацій, получимъ слѣдующее положеніе: *отношеніе между концентраціями распределяемаго вещества является, въ случаѣ равенства молекулярныхъ вѣсовъ въ обѣихъ фазахъ, постоянной величиной, независимой отъ концентраціи обѣихъ фазъ.*

Если же въ одной изъ фазъ вещество полимеризировано и имѣетъ въ n разъ большій молекулярный вѣсъ, то при равенствѣ концентрацій въ обѣихъ фазахъ получимъ:

$$p=nP;$$

отсюда

$$\frac{ndv}{v} = \frac{dV}{V} \text{ или } \frac{1}{v^n} : \frac{1}{V} = \text{const.}$$

Означивъ чрезъ d и D концентраціи веществъ въ газообразной и жидкой фазахъ, имѣемъ:

$$\frac{d^n}{D} = \text{const.}$$

*Если молекулярный вѣсъ вещества въ первой фазѣ въ n разъ меньше, чѣмъ во 2-й, то въ случаѣ равновѣсія распределенія отношеніе n -й степени концентраціи первой фазы къ концентраціи второй есть величина постоянная *)*

*) Этотъ законъ можно назвать *потенцированнымъ закономъ Генри*, подобно существованію *потенцированного закона Вояля*.

Эти же законы получимъ и въ случаѣ распредѣленія веществъ между двумя жидкими фазами.

Первое положеніе было доказано экспериментально почти на цѣлое столѣтіе раньше теоретическаго его обоснованія, именно для распредѣленія вещества между газообразной и жидкой фазами, а 70 лѣтъ спустя для двухъ жидкихъ фазъ. Второе же положеніе доказано экспериментально лишь въ послѣднее время, одновременно съ теоретическимъ обоснованіемъ его.

Распредѣленіе веществъ между газообразной и жидкой фазами.

Независимость отношенія концентраціи въ газообразной средѣ и въ водномъ растворѣ была константирована въ 1803 г. англійскимъ ученымъ и другомъ Дальтона Вилліамомъ Генри ¹²⁾ при его изслѣдованіяхъ надъ растворимостью въ водѣ слѣдующихъ газовъ: CO_2 , SH_2 , C_2H_4 , N_2O , O_2 и N_2 .

Такъ какъ концентрація газа пропорціональна его давленію, то Генри формировавъ свой законъ такимъ образомъ: *«при постоянной температурѣ вода поглощаетъ одинаковый объемъ газа независимо отъ давленія»*. Бунзенъ, ¹³⁾ своими многочисленными изслѣдованіями подтвердившій законъ Генри, видоизмѣнилъ его слѣдующимъ образомъ: *«Количество газа, поглощенное даннымъ количествомъ жидкости, пропорціонально давленію газа»*.

Дальтонъ ¹⁴⁾ въ 1807 году доказалъ, что законъ Генри справедливъ и для того случая, когда поглощается не чистый газъ, но смѣсь. «Если воду, освобожденную отъ воздуха, взболтать съ смѣсью двухъ или нѣсколько газовъ, то вода поглощаетъ столько каждаго газа, какъ если бы онъ поглощался одинъ при той плотности, какую онъ имѣеть». Такъ напр. 100 объемовъ воды, взболтанныхъ съ атмосферамъ воздухомъ, состоящимъ изъ 19 об. азота и 21 об. кислорода, поглощаютъ $\frac{100}{4^3} \cdot 0,79 = 1,234$ ч. азота и $\frac{100}{3^3} \cdot 0,21 = 0,778$ ч. кислорода, всего 2,012 частей *). Этотъ

*) Дальтонъ думалъ, что газы поглощаются водой въ слѣдующихъ простыхъ отношеніяхъ $1: \frac{1}{2^3} : \frac{1}{3^3} : \frac{1}{4^3}$ и т. д. Такъ, вода поглощаетъ равные объемы CO_2 , SH_2 и N_2O ; $\frac{1}{2^3}$ объема C_2H_4 , $\frac{1}{3^3}$ объема O_2 , NO и CH_4 и $\frac{1}{4^3}$ объема N_2 , H_2 и CO .

законъ Дальтона извѣстенъ подъ именемъ закона *парціального давленія*. *)

Оба закона Генри и Дальтона—можно формулировать въ одномъ общемъ положеніи, если вмѣсто давленія газа ввести понятіе о пропорціальной ему величинѣ—*концентраціи* каждаго газа какъ въ газообразной, такъ и жидкой фазахъ, независимо отъ того, поглощается-ли чистый газъ или смѣсь газовъ. *Равновѣсіе распределенія газа между газообразной и жидкой фазами характеризуется постоянствомъ отношенія концентрацій газа въ обѣихъ фазахъ*. Какъ мы видѣли, это постоянное отношеніе называется *коэффициентомъ распределенія*.

Болѣе популярна въ явленіяхъ поглощенія газовъ другая постоянная величина, названная Бунземомъ ¹⁵⁾ *коэффициентомъ поглощенія* (Absorptionskoeffizient) газовъ. Подъ этимъ терминомъ Бунзенъ разумѣетъ объемъ газа, поглощенный единицей объема жидкости (при какомъ угодно давленіи) и приведенной къ 0°. Означивъ чрезъ v —объемъ поглощеннаго газа, V —объемъ жидкости, α —температурный коэффициентъ расширенія газовъ и t —температуру опыта, получимъ для коэффициента поглощенія:

$$\beta = \frac{v}{V(1+\alpha t)}.$$

Посмотримъ, въ какомъ отношеніи находится коэффициентъ распределенія къ коэффициенту поглощенія. Если концентрацію въ газообразной фазѣ примемъ за единицу, то концентрація газа въ жидкой фазѣ выразится количествомъ объемовъ, поглощенныхъ при данной температурѣ однимъ объемомъ жидкости; отсюда коэффициентъ распределенія

$$k = \frac{v}{V} \text{ и } k = \beta(1+\alpha t).$$

Изъ этихъ двухъ постоянныхъ величинъ, намъ кажется целесообразнѣе пользоваться коэффициентомъ распределенія, потому что едва-ли основательно приводить концентрацію жидкой фазы

*) Еще въ 1803 году Генри въ своихъ изслѣдованіяхъ руководился идеей парціального давленія, сообщенной ему Дальтономъ.

къ 0°, не приводя къ тому же значенію концентрацію въ газообразной фазѣ. Понятіе о коэффициентѣ распредѣленія, принимая концентрацію газообразной фазы за единицу, совпадаетъ съ понятіемъ о растворимости газовъ, даннымъ Оствальдомъ ¹⁶⁾.

Для совершенныхъ газовъ коэффициентъ распредѣленія (или поглощенія) является строго постояннымъ, что указываетъ на неизмѣнность молекулярнаго состоянія этихъ газовъ при переходѣ изъ газообразнаго пространства въ иную поглощающую среду. Но по мѣрѣ отклоненія газовъ отъ закона Бойля мы замѣчаемъ и отклоненіе ихъ отъ закона Генри, изученнос, впрочемъ, по преимуществу относительно поглощенія газовъ водой. Я разсмотрю только тѣ изъ газовъ, которые въ водномъ растворѣ являются или совершенными неэлектролитами, или же настолько слабыми электролитами, что отклоненіе отъ закона ни въ какомъ случаѣ нельзя приписать проявленію т. наз. электролитической диссоціи. Сюда относятся поглощеніе водой углекислоты, амміака и хлора.

Поглощеніе CO² водой подъ давленіями, значительно превышающими атмосферное (до 4 атм.), было изучено впервые въ лабораторіи Реньо Н. Ханьковымъ и В. Ф. Лугининымъ (въ 1867 г.) ¹⁷⁾. Результаты ихъ опытовъ, относящіеся къ 15°, помѣщены въ слѣдующей таблицѣ.

Т а в л и ц а I.

p	α	k	k'	a	b	a-b	$\frac{\alpha(a-b) 760}{p}$
697,71	0,9441	1,0284	—	—	—	—	—
809,03	1,1619	1,0915	—	1,2307	1,1595	0,072	0,0632
1289,41	1,8647	1,0991	1,077	1,9751	1,8480	0,1271	0,0707
1469,95	2,1623	1,1180	1,0941	2,2903	2,1068	0,1835	0,0895
2002,06	2,9706	1,1037	1,0655	3,0797	2,8694	0,2103	0,0753
2188,65	3,1764	1,1030	1,0696	3,3644	3,1369	0,2275	0,0746
2369,02	3,4857	1,1183	1,0794	3,6920	3,3938	0,2982	0,0903
2554,0	3,7152	1,1055	1,0716	3,9351	3,6605	0,2746	0,0771
2738,33	4,0031	1,1110	1,0691	4,2401	3,9247	0,3152	0,0826
3109,51	4,5006	1,1001	1,0652	4,767	4,4567	0,3104	0,0717

Первый столбецъ заключаетъ давленіе въ миллим. ртутнаго столба (p).

Второй—объемъ газа (α) въ куб. сент., поглощенный однимъ куб. сент. воды и приведенный къ нормальному давленію.

Третій—коэффициентъ распредѣленія.

Четвертый—тотъ же коэффициентъ, перечисленный Вроблевскимъ на основаніи опытовъ Лугинина и Ханыкова.

Пятый—заключаетъ отношеніе (a) величины α къ той же величинѣ 1-го опыта, т. е. къ 0,9441.

Шестой—такое же отношеніе (b) для p .

Седьмой—разность $a-b$.

и Восьмой — ту же разность, но приведенную къ нормальному давленію и умноженную на 0,9441.

На основаніи своихъ опытовъ Ханыковъ и Лугининъ пришли къ заключенію, что CO_2 при давленіяхъ до 4 атм. не слѣдуетъ закону Генри. Доводъ ихъ слѣдующій: означивъ чрезъ p и α давленіе и поглощенный объемъ для 1-го опыта и чрезъ p_n и α_n —тѣ же величины для одного изъ послѣдующихъ, мы должны получить по закону Генри

$$\frac{\alpha_n}{\alpha} - \frac{p_n}{p} = 0.$$

На самомъ же дѣлѣ эта разность ($a-b$) не равна нулю и не колеблется въ предѣлахъ ошибокъ метода около нуля, а приблизительно правильно возрастаетъ съ повышеніемъ давленія.

Однако же, нетрудно видѣть, почему эта величина возрастаетъ. Означивъ $\frac{\alpha}{p}$ для 1-го опыта чрезъ δ , а для какого-либо изъ послѣдующихъ чрезъ $\delta + \Delta_n$, гдѣ Δ_n будетъ означать уклоненіе отъ закона Генри, зависящія какъ отъ ошибокъ метода, такъ и отъ дѣйствительнаго уклоненія отъ закона. Разность

$$a - b = \frac{\alpha_n}{\alpha} - \frac{p_n}{p} = \frac{\Delta_n p_n}{\alpha}$$

взятая Ханыковымъ и Лугининимъ, возрастаетъ приблизительно правильно потому, что она равна дѣйствительному уклоненію Δ_n , дѣленному на постоянное количество α и умноженному на давленіе, т. е. *величину возрастающую*. Если же разность привести къ какому-либо постоянному давленію, напр. нормальному, то она,

какъ показываетъ послѣдній столбецъ, не возрастаетъ и не убываетъ, а неправильно колеблется около 0,08. Что величина Δ_n отличается отъ 0 значительно, объясняется по всей вѣроятности ошибочностью 1-го опыта. И, дѣйствительно, коэффициентъ распределенія k является приблизительно постояннымъ, за исключеніемъ 1-го опыта.

С. Вроблевскій ¹³⁾ указалъ, что Ханьковымъ и Лугининымъ при вычисленіи результатовъ ихъ опытовъ не принято во вниманіе уклоненіе CO_2 отъ закона Бойля, уже замѣтное при давленіяхъ до 4 атм. Въ четвертомъ столбцѣ помѣщенъ коэффициентъ распределенія k' , вычисленный Вроблевскимъ, принимая во вниманіе это уклоненіе. Какъ видно изъ таблицы, величина k' уменьшается съ возрастаніемъ давленія, т. е. величина *помощная CO_2 водой возрастаетъ медленно, чѣмъ давленіе.*

На основаніи теоретическихъ соображеній, о которыхъ рѣчь будетъ ниже, мы должны при поглощеніи газовъ водой ждать отступленій отъ закона Генри только въ одну сторону,—именно уменьшенія коэффициента поглощенія (или распределенія) съ возрастаніемъ концентрации. Въ опытахъ Ханькова и Лугинина мы видимъ первое указаніе на справедливость этого. Опыты Вроблевскаго (l. c.) надъ поглощеніемъ CO_2 водой до 30 атм. убѣждаютъ насъ несомнѣнно, что коэффициентъ поглощенія сильно уменьшается съ возрастаніемъ давленія.

Результаты опытовъ помѣщены въ таблицѣ II.

Т а в л и ц а II.

Давл. въ атм. P	Величина поглощ. S		S/P	
	при 0°	при 12,°43	при 0°	при 12,°43.
1	1,797	1,086	1,797	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,25	1,124	0,775

При возрастаніи давленія отъ 1 до 30 атм. величина S/P уменьшилась при 0° на 37%, а при 12,°43 — на 28%.

По изслѣдованіямъ Роско ¹⁹⁾, поглощеніе хлора водой замѣтно отстываетъ отъ закона Генри: и здѣсь коэффициентъ поглощенія уменьшается съ повышеніемъ концентраціи. Но наиболѣе поразительно это отступленіе для амміака, какъ видно изъ изслѣдованій Роско и Дитмара ²⁰⁾, Симса ²¹⁾ и др. По мѣрѣ ослабленія давленія коэффициентъ поглощенія весьма сильно возрастаетъ. Съ повышеніемъ температуры отступленія мало по малу сглаживаются, а при 100° поглощеніе NH_3 почти строго слѣдуетъ закону Генри.

Эти отступленія (CO_2 и NH_3) ни въ какомъ случаѣ нельзя приписать измѣненію молекулярныхъ вѣсовъ поглощаемыхъ веществъ вслѣдствіе проявленія электролитической диссоціи: электропроводимость амміака, по опытамъ Кольрауша и Оствальда, ²²⁾ ничтожна: степень диссоціи не превышаетъ сотыхъ долей процента. Съ повышеніемъ температуры электропроводимость, правда, повышается ²³⁾, но незначительно, такъ что, быть можетъ, диссоціи амміака нужно приписать незначительное отклоненіе отъ закона Генри при 100°, непревышающее $1\frac{1}{2}\%$ при увеличеніи концентраціи отъ 0,068 до 0,135 гр. NH_3 на 1 сс. воды. То же нужно сказать и объ углекислотѣ: ея электролитическая диссоціи настолько ничтожна, что жадность ея, по имѣющимся даннымъ, не болѣе 0,0007 (относительно СН), а по даннымъ Shields'a ²⁴⁾ равна только 0,000009.

При поглощеніи углекислоты сѣрнистымъ углеродомъ ²⁵⁾ и хлороформомъ ²⁶⁾ замѣчается также отступленіе отъ закона Генри, но незначительное и въ обратную сторону.

Распределеніе веществъ между двумя жидкими фазами.

Въ большинствѣ случаевъ коэффициентъ распределенія газообразнаго вещества между жидкой и газообразной фазами независимъ отъ концентраціи вещества въ той или другой фазѣ. То же самое мы видимъ и для случая двухъ жидкихъ растворителей, между собой несмѣшивающихся. Первые изслѣдованія въ этой области были произведены еще въ 1872 г. Бертелло и Юнглейшемъ, ²⁷⁾ когда далеко еще не созрѣла мысль о тождествѣ основныхъ законовъ вещества въ состояніи газа и раствора.

Однакоже, какъ это видно изъ опытовъ Бертелло и Юнглейша и послѣдующихъ экспериментаторовъ въ этой области, здѣсь уже не замѣчается та простота, какую мы видимъ для большинства

изученных явлений поглощения газовъ: коэффициентъ распредѣленія между двумя жидкими фазами не остается строго постояннымъ и независимымъ отъ концентраціи, начиная съ нулеваго ея значенія и кончая насыщенными растворами.

Но нетрудно видѣть, что здѣсь нѣтъ существенной разницы между газами и растворами. Дѣйствительно, коэффициентъ распредѣленія, по закону Коновалова, относится къ концентраціямъ вещества въ двухъ жидкихъ фазахъ, имѣющимъ одинаковую парціальную упругость распредѣляемаго вещества въ газообразную фазу. Поэтому, если вещество при распредѣленіи между жидкими фазами отступаетъ отъ закона Генри, то оно должно отступать и въ томъ случаѣ, если одну изъ жидкихъ фазъ замѣнить газовымъ пространствомъ. Положимъ, что хлоръ при распредѣленіи между H_2O и CCl_4 не слѣдуетъ закону Генри; коэффициентъ распредѣленія $\kappa = \frac{\text{конц. } CCl_4}{\text{конц. } H_2O}$ представляетъ переменную величину. Допустимъ, что коэффициентъ распредѣленія хлора между CCl_4 и газообразной фазой постояненъ: $\kappa' = \frac{\text{конц. газ.}}{\text{конц. } CCl_4} = \text{Const.}$; въ такомъ случаѣ и коэфф. распредѣленія между H_2O и газ. фазой долженъ представлять переменную величину: $\kappa'' = \frac{\text{конц. газ.}}{\text{конц. } H_2O} = \kappa\kappa'$. Et vice versa. И дѣйствительно, какъ мы видѣли выше, при значительныхъ концентраціяхъ газы не слѣдуютъ закону Генри.

До сихъ поръ наиболѣе постояннымъ считался коэффициентъ распредѣленія іода между H_2O и CS_2 при 18° , какъ можно видѣть изъ изслѣдованій Бертело и Юнгелейша. Примѣръ этотъ приводится въ учебникахъ, какъ экспериментальное доказательство закона Генри для 2-хъ жидкихъ фазъ ²³⁾. Эти данныя помѣщены въ слѣдующей таблицѣ:

Т а б л и ц а III.

A	C	C/A
0,41	174	420
0,32	129	400
0,16	66	410
0,10	41	410
0,017	7,6	440

Въ 1-мъ столбѣ помѣщена концентрація воднаго раствора (А—количество граммовъ іода въ 1 л.); во 2-мъ—концентрація обрѣзисто-углероднаго раствора (С) и въ 3-мъ коэффициентъ распределенія, причѣмъ концентрація воднаго слоя, какъ и во всѣхъ слѣдующихъ таблицахъ, принята за единицу. Изъ таблицы видно, что съ возрастаніемъ концентраціи коэффициентъ распределенія незначительно и неправильно колеблется въ предѣлахъ ошибокъ опытовъ.

При опытахъ, произведенныхъ мной надъ распределеніемъ іода между H_2O и CS_2 , не подтвердились ни числовыя данныя Бертелло и Юнглейша, ни независимость коэффициента отъ концентраціи.

Вода въ моихъ опытахъ употреблялась обыкновенной дистиляціи, но лишенная углекислоты продолжительнымъ пропусканіемъ тона свободнаго отъ CO_2 воздуха. Продажный CS_2 очищался по способамъ Кловза и Обаха ²⁹⁾, предварительнымъ взбалтываніемъ CS_2 съ негашеной известью, послѣдующей перегонкой надъ ней; затѣмъ взбалтываніемъ съ металлической ртутью, потомъ съ сухой $Hg Cl_2$ и, наконецъ, окончательной перегонкой надъ $Hg Cl_2$. Очищенный такимъ образомъ и свѣжеперегнанный CS_2 обладалъ довольно приятнымъ ароматическимъ запахомъ.

Іодъ былъ взятъ чистый, не содержащій ни брома, ни хлора; несмотря на это, іодъ предварительно промывался растворомъ KJ и послѣ этого много разъ водой до полного удаленія KJ .

Опыты относятся къ 25° . Въ стеклянку съ притертой пробой емкостью около 600 сс. вливалось около 50 сс. CS_2 раствора іода опредѣленной концентраціи; стеклянка слабо нагревалась на водяной банѣ, пока температура CS_2 не показывала точно 25° . Послѣ этого въ стеклянку приливалось $\frac{1}{2}$ литра воды, имѣющей точно 25° . При этой температурѣ смѣсь тщательно взбалтывалась 4—5 мин. Отдѣльные опыты показали, что для наступленія равновѣсія вполне достаточно 5 мин. взбалтыванія: результаты получались одни и тѣ же, когда взбалтываніе продолжалось 5 мин., или $\frac{1}{2}$ часа или даже 15—20 часовъ (при условіи отсутствія образованія JH). Послѣ взбалтыванія стеклянка ставилась въ термостатъ, поддерживаемый точно при 25° , до полного отстаиванія и просвѣтлѣнія воднаго слоя. Для точнаго опредѣленія концентраціи послѣдняго брались для титрованія по 400 сс., которые при-

ливались въ нѣсколькимъ кубическимъ сент. крѣпкаго раствора КJ. Титрование производилось при помощи $S_2O_3Na_2$, 1 л. котораго соотвѣтствовало 5 гр. іода; индикаторомъ служилъ растворимый крахмалъ, приготовленный по Цулковскому *). При подобной постановкѣ колебанія между отдѣльными опытами не простирались болѣе 1—2 mgr. іода въ 1 л.

Особенное вниманіе было обращено на то, чтобы во время опыта не образовалось JH, констатировать присутствіе которой было весьма легко при каждомъ титрованіи, такъ какъ продуктъ его (при помощи $S_2O_3Na_2$), въ случаѣ отсутствія JH, долженъ показывать среднюю реакцію. Послѣ обезцвѣчивания іодистаго крахмала послѣдней каплей $S_2O_3Na_2$ прибавлялось нѣкоторое количество феноль-эталейна и 1—2 капли $\frac{1}{10}$ раствора KOH; если въ опытѣ соблюдены всѣ предосторожности и если вода не содержала углекислоты, то уже первая капля щелочи окрашиваетъ растворъ въ слабый розовый цвѣтъ. Опытъ считался неудавшимся, если на 400 cc. раствора требовалось болѣе 0,2 cc. щелочи (соотвѣтственно 2 mgr JH).

Послѣ отобранія первой пробы остатки воднаго слоя сливались почти сполна и бралось для титрованія 5—10 cc. CS_2 слоя при помощи вывѣренной пипетки. При извѣстномъ навыкѣ можно было достигнуть того, что въ пипетку не попадало ни слѣда воднаго слоя, такъ что послѣ выливанія CS_2 раствора пипетка оказывалась совершенно сухой. Для титрованія CS_2 слоя я пользовался или упомянутымъ уже растворомъ $S_2O_3Na_2$, или въ 5 разъ болѣе крѣпкимъ, смотря по концентраціи іода. При переходѣ къ слѣдующему опыту къ CS_2 раствору приливалось требуемое количество чистаго CS_2 , растворъ промывался 2—3 раза водой и послѣ этого опытъ производился, какъ и предыдущій.

Результаты помѣщены въ слѣдующей таблицѣ; каждая концентрація (въ граммахъ на 1 л.) представляетъ средній результатъ нѣсколькихъ согласныхъ и независимыхъ опытовъ (отъ 3 до 5),

*) Титръ $S_2O_3Na_2$ устанавливался и провѣрялся время отъ времени по способу Врисмера (Ver. 17, 642) при помощи весьма стойкаго раствора $Cr_2O_7K_2$. Сравненіе установки титра по $Cr_2O_7K_2$ и чистому іоду показало, что по первому способу получаютъ болѣе вѣрные результаты, хотя и мало отличающіеся отъ полученныхъ по чистому іоду.

ТАБЛИЦА IV.

Распределение іода между H_2O и CS_2 при 25° .

	A	C	$h=C/A$
1)	0,2571	167,6	651,8
2)	0,2195	140,2	638,7
3)	0,1947	122,0	626,4
4)	0,1743	108,3	620,0
5)	0,1605	98,27	612,2
6)	0,1229	73,23	595,8
7)	0,1104	65,81	596,0
8)	0,0939	55,29	590,5
9)	0,0518	30,36	586,2

Такимъ образомъ, мои опыты не подтверждаютъ ни постоянства коэффициента распределенія, ни числовыхъ данныхъ Бертелло и Юнглейша: вмѣсто 410 коэффициентъ правильно измѣняется отъ 585 до 650, т. е. отличается отъ 410 на 43%—60%. Даже въ тѣхъ случаяхъ, когда я пользовался неочищеннымъ CS_2 , мнѣ не удавалось получить результаты, хотя бы сколько нибудь близкіе къ даннымъ Бертелло и Юнглейша. Согласіе получалось только тогда, когда въ водномъ слое образовалось весьма значительное количество іодистоводородной кислоты (вслѣдствіе весьма медленнаго дѣйствія іода на нечистый CS_2 и лишь послѣ 3—4 суточного дѣйствія іода при частомъ взбалтываніи). Такъ какъ Бертелло и Юнглейшъ для опредѣленія концентраціи іода пользовались титрованіемъ воднымъ растворомъ SO_2 , то образованія даже значительныхъ количествъ JH они могли и не замѣтить.

Въ правильности моихъ данныхъ распределенія іода между CS_2 и H_2O и ошибочности таковыхъ Бертелло и Юнглейша я окончательно убѣдился послѣ сравненія явленій распределенія съ явленіями растворимости іода въ H_2O и CS_2 и послѣ изслѣдованія явленій диссоціаціи KJ въ водномъ растворѣ.

Постоянство коэффициента распределенія не наблюдалось и при распределеніи іода между водой и бромформомъ. Препаратъ $CNBr$, отъ Кальбаума былъ подвергнутъ фракціонировкѣ. Порція, кипящая до $147,05$ (не застывавшая даже при -8°) была настояна въ теченіе нѣсколько сутокъ съ бромомъ. Фракція $147,5—149,5$ от-

мораживалась въ тающемъ лѣдѣ; незастигшая часть смѣшивалась съ продуктами обромянія фракціи до 147,⁰⁵ и вновь фракціонировалась. Операція очистки повторялась нѣсколько разъ до тѣхъ поръ, пока вся фракція 147,⁰⁵—149,⁰⁵ не застывала сплозна. На очищенный такимъ образомъ бромформъ іодъ почти не дѣйствуетъ (въ присутствіи воды), а бромъ весьма слабо.

Т а в л и ц а V.

Распределение іода между H_2O и $CNBr$, при 25°.

	A	C	h
1)	0,2736	144,36	527,6
2)	0,1752	85,11	485,7
3)	0,1084	49,93	460,5
4)	0,0757	32,65	431,7
5)	0,0517	22,19	429,3

Какъ и для CS_2 , коэффициентъ распределения непрерывно увеличивается съ увеличеніемъ концентраціи.

Наиболѣе постояннымъ изъ всѣхъ изслѣдованныхъ до сихъ поръ случаевъ распределения вещества между жидкими фазами является коэффициентъ распределения іода между водой и CCl_4 . Препарат CCl_4 отъ Кальбаума былъ подвергнутъ перегонкѣ съ дефлегматоромъ, причемъ весь продуктъ перегонялся въ предѣлахъ одного градуса—76°—77°. Нѣтъ надобности прибавлять, что съ CCl_4 іодистаго водорода не образовалось ни слѣда, несмотря даже на весьма продолжительное дѣйствіе іода (а также и брома) на CCl_4 въ присутствіи воды.

Т а в л и ц а VI.

Распределение іода между H_2O и CCl_4 , при 25°.

	A	C	h
1)	0,2913	25,61	87,91
2)	0,1934	16,54	85,51
3)	0,1276	10,88	85,30
4)	0,0818	6,966	85,13
5)	0,0516	4,412	85,77

Постоянство коэффициента распределения, безъ сомнѣнія, зави-

отъ отъ того, что концентрація іода въ CCl_4 , вслѣдствіе малой растворимости, не достигаетъ значительныхъ размѣровъ.

Коэффициентъ распредѣленія не остается постояннымъ и тогда, когда распредѣляемое вещество способно смѣшиваться съ однимъ изъ растворителей во всѣхъ пропорціяхъ. Таково распредѣленіе брома между CS_2 , CCl_4 и CHBr_3 съ одной стороны и водой—съ другой, какъ показываютъ слѣдующія таблицы, изъ которыхъ таблица VII относится къ опытамъ Бертело и Юнглейша, а VIII, IX и X—къ моимъ. Для опытовъ продажный бромъ, не содержащій іода, очищался продолжительнымъ взбалтываніемъ съ слабымъ растворомъ KBr и послѣдующимъ промываніемъ водой до полного удаленія KBr . Совершенно отстоянный, но несухой бромъ былъ анализированъ. Навѣшено 0,8742 гр. брома; $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ съ титромъ 0,015953 гр. Br_2 въ 1 сс. пошло 54,6 сс.; найдено брома 99,63%. Въ опытахъ съ CS_2 образовались лишь слѣды BrH (около 0,03 гр. въ 1 л.); въ опытахъ съ CHBr_3 и CCl_4 бромистый водородъ не образовался совсѣмъ.

ТАБЛИЦА VII.

Распредѣленіе брома между H_2O и CS_2 при 20° (по опытамъ Б. и Ю.).

	A	C	h
1)	17,6	1020	58 (?)
2)	3,0	246	82
3)	2,0	155	78
4)	0,11	9,0	80

ТАБЛИЦА VIII.

Распредѣленіе брома между H_2O и CS_2 при 20° .

1)	7,545	691,9	91,71
2)	4,109	338,6	82,41
3)	2,660	217,4	81,72
4)	2,544	207,7	81,66
5)	1,740	140,38	80,67
6)	1,2878	103,7	80,51
7)	0,8073	64,44	79,83
8)	0,5046	39,64	78,38

Изъ сравненія таблицъ VII и VIII видно, что мои опыты под-

тверждаютъ данныя Бертело и Юнглейша (за исключеніемъ его перваго опыта).

Т а в л и ц а IX

Распределение брома между H_2O и $CHBr_3$, при 25° ,

1)	5,424	373,6	68,88
2)	3,838	264,7	68,80
3)	2,368	161,5	68,19
4)	1,348	90,17	66,90
5)	0,766	50,49	65,84
6)	0,366	23,62	64,85

Т а в л и ц а X.

Распределение брома между H_2O и CCl_4 , при 25° .

1)	14,42	545,2	37,82
2)	10,80	372,2	34,44
3)	7,901	252,8	32,01
4)	7,163	225,8	31,52
5)	6,803	218,5	32,12
6)	5,651	172,6	30,54
7)	3,216	94,84	29,48
8)	2,054	58,36	28,41
9)	1,266	35,92	28,37
10)	0,7711	21,53	27,92
11)	0,5764	15,72	27,26
12)	0,4476	12,09	27,02
13)	0,3803	10,27	27,00
14)	0,2478	6,691	27,00.

Во всѣхъ случаяхъ коэффициентъ распределения правильно возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи. Но известны и случаи обратнаго отношенія коэффициента распределения. Такъ, Бертело и Юнглейшъ нашли для распределения янтарной кислоты между водой и эфиромъ:

Т а в л и ц а XI.

	A	C	h
1)	48,6	7,3	1 : 6,6
2)	42,0	6,7	1 : 6,3

3)	36,5	6,1	1 : 6,0
4)	23,6	4,1	1 : 5,7
5)	12,1	2,2	1 : 5,4
6)	7,0	1,3	1 : 5,2
7)	2,4	0,46	1 : 5,2

Обратную величину коэффициента распределения $\frac{1}{h}$ Бертело и

Юнгелейшъ выражаютъ следующей интерполяціонной формулой $5,1 - 0,03 p$, гдѣ p означаетъ концентрацію воднаго раствора. Подобное ненормальное измѣненіе коэффициента распределенія объясняется неудачнымъ выборомъ Бертело и Юнгелейшемъ въ качествѣ втораго растворителя эфира, способнаго значительно растворяться въ водѣ. Янтарная кислота растворима въ водѣ болѣе, чѣмъ въ эфирѣ; поэтому, присутствіе эфира въ водѣ должно понижать растворимость. Если бы при разныхъ концентраціяхъ янтарной кислоты вода растворяла одинаковое количество эфира, то присутствіе эфира не оказало бы замѣтнаго вліянія на постоянство коэффициента распределенія. По закону Нерста ²⁾ растворимость эфира въ водѣ убываетъ по мѣрѣ нарастанія концентраціи янтарной кислоты въ эфирѣ. Кроме того, по закону И. М. Съченкова, присутствіе янтарной кислоты въ водномъ слое способствуетъ вытѣсненію эфира тѣмъ больше, чѣмъ гуще растворъ. Вѣроятно, этому нужно приписать уменьшеніе коэффициента распределенія съ увеличеніемъ концентраціи (непонятное съ перваго взгляда, такъ какъ янтарная кислота является замѣтнымъ электролитомъ).

Въ другихъ изслѣдованныхъ Б. и Ю. случаяхъ коэффициентъ распределенія измѣняется нормально, какъ видно изъ слѣдующихъ интерполяціонныхъ формулъ:

$$\text{Бензойная кислота} \quad \frac{1}{h} = 63 + p \text{ (при } 10^\circ)$$

$$\text{Щавелевая кислота} \quad h = 10,5 - 0,033 p \text{ (при } 11^\circ)$$

$$\text{Яблочная кислота} \quad h = 49 - 0,056 p \text{ (при } 18^\circ)$$

$$\text{Винная кислота} \quad h = 133 - 0,08 p \text{ (при } 20^\circ)$$

Здѣсь p означаетъ количество кислоты въ 1 л. воднаго слоя (для кислоты щавелевой, яблочной и винной) или эфирнаго слоя (для бензойной кислоты). Не трудно понять, почему эти кислоты относятся иначе, чѣмъ янтарная. Бензойная кислота растворима

въ эфиръ лучше, чѣмъ въ водѣ; тоже, вѣроятно, и для воды, насыщенной эфиромъ. Кислота же щавелевая, яблочная и винная являются значительно лучшими электролитами, чѣмъ янтарная кислота. Если эфиръ замѣнить какимъ либо растворителемъ, неразстворимымъ въ водѣ, то коэффициентъ распредѣленія для этихъ трехъ кислотъ долженъ увеличиваться съ возрастаніемъ концентрации еще больше.

Что касается вопроса о томъ, примѣнимъ ли законъ парціальнаго давленія при распредѣленіи двухъ или нѣсколькихъ веществъ между 2-мя жидкими фазами, то мы не имѣемъ ни одного опыта, который подтверждалъ бы этотъ законъ. Правда, Бертело ²⁰⁾ утверждаетъ, что имъ произведены опыты надъ распредѣленіемъ между водой и эфиромъ попарно слѣдующихъ кислотъ: уксусной и винной, уксусной и щавелевой и щавелевой и винной; но цифровыхъ данныхъ, на основаніи которыхъ можно было бы судить о степени примѣнимости этого закона для двухъ жидкихъ фазъ, не даетъ. Самый законъ Бертело формулируетъ такимъ образомъ: *«Два вещества распредѣляются между двумя растворителями такимъ образомъ, какъ если бы каждое вещество распредѣлялось одно»*. Этотъ законъ, по словамъ Бертело, примѣнимъ только къ разбавленнымъ растворамъ.

Зависимость распредѣленія веществъ отъ ихъ растворимости.

Бертело и Юнглейшъ въ своихъ опытахъ замѣтили связь, существующую между распредѣленіемъ и растворимостью веществъ. «Растворитель болѣе дѣятельный (въ которомъ тѣло растворимо болѣе), говоритъ Бертело, при распредѣленіи поглощаетъ на равный объемъ больше раствореннаго вещества, чѣмъ другой растворитель; это правило, почти очевидное, не дало намъ ни одного исключенія» (р. 409). Однако же, рассматривая вопросъ съ количественной стороны, Бертело не нашелъ примаго соответствія между коэффициентомъ распредѣленія и отношеніемъ растворимости вещества въ томъ и другомъ растворителѣ. Мы видѣли, что коэффициентъ для всѣхъ изученныхъ веществъ не остается постояннымъ, но, какъ это видно изъ таблицъ, стремится къ опредѣленному предѣлу по мѣрѣ приближенія концентрации къ нулю.

Если мы будемъ сопоставлять съ растворимостью это предѣльное значеніе коэффициента, то едва-ли найдемъ между ними какое-либо соответствіе не только съ количественной стороны, но и съ качественной. Нетрудно найти примѣры, когда въ крѣпкихъ растворахъ вещество болѣе поглощается однимъ растворителемъ, а въ слабыхъ другимъ. Такъ, въ крѣпкихъ растворахъ бензолъ поглощаетъ больше трихлорбутириновой кислоты, чѣмъ вода (въ 4 раза), а въ слабыхъ — наоборотъ (въ $1\frac{1}{2}$ раза менѣе чѣмъ вода). ³¹⁾

Ясно, что не съ этимъ предѣломъ мы можемъ сравнивать отношеніе растворимости. Нетрудно доказать, что *при увеличеніи концентрации коэффициентъ распределенія также стремится къ определенному предѣлу, равному отношенію величинъ растворимости вещества въ обоихъ несмѣшиваемыхъ растворителяхъ*. Выше мы видѣли, что при равновѣсіи распределенія парціальная упругость распределяемаго вещества для обѣихъ фазъ одинакова. Если мы возьмемъ насыщенные растворы каждаго изъ растворителей въ присутствіи избытка растворимаго вещества, то упругость его паровъ будетъ равна парціальной его упругости насыщеннаго раствора. Если оба растворителя нерастворимы другъ въ другъ, то при соприкосновеніи растворовъ равновѣсіе не измѣнится, такъ какъ обѣ фазы имѣютъ одну и ту же парціальную упругость раствореннаго вещества. Отсюда коэффициентъ распределенія будетъ равенъ отношенію величинъ растворимости.

Не смотря на очевидность этого тезиса, Бертело ³²⁾ на основаніи своихъ опытовъ пришелъ къ заключенію, что ни въ низшемъ предѣлѣ, ни въ вышемъ нѣтъ прямого соотношенія между растворимостью и коэффициентомъ распределенія. Такъ, по его опытамъ, при 16° въ 1 л. воднаго раствора содержалось при насыщеніи 58,4 гр. янтарной кислоты, а въ 1 л. эфирнаго 5,6 гр. *) Отношеніе равно 10,4, между тѣмъ какъ коэффициентъ распределенія для той же концентрации воднаго слоя вычисляется равнымъ

*) Едва-ли вѣроятно, что растворимость янтарной кислоты въ эфиръ равна только 5,6 гт, когда при меньшей концентраціи воднаго слоя могло содержаться въ эфирномъ слое до 7,3 гт. кислоты. Очевидно, что эфирный растворъ былъ далекъ отъ насыщенія.

6,8. Чтобы устранить возраженіе, что растворимость относится къ чистымъ растворителямъ, а коэффициентъ къ взаимно насыщеннымъ, Бертелло опредѣлялъ коэффициентъ распределенія между водой и эфиромъ въ присутствіи избытка янтарной кислоты: 1 л. воднаго слоя содержитъ 60,9 гр. кислоты, а эфирнаго 10,3. Коэффициентъ распределенія равенъ 6,0 — на этотъ разъ меньше предѣльнаго.

Еще болѣе поразительный примѣръ несоответствія коэффициента съ растворимостью Бертелло находитъ для іода. Коэффициентъ распределенія іода между H_2O и CS_2 по Бертелло равенъ 400—440 (при 18°), а по моимъ опытамъ 585—655 при 25° (для 18° вычисляется изъ моихъ опытовъ приблизительно 600 — 670). При 18° по Бертелло въ 1 л. сѣрнистоуглероднаго раствора содержится при насыщеніи 186 гр. іода, а въ 1 л. воднаго 1,4 гр. іода. Отношеніе равно 132. Следовательно, коэффициентъ распределенія въ 3—5 разъ больше отношенія растворимостей. Мои опыты надъ распределеніемъ іода какъ будто еще болѣе подтверждаютъ мнѣніе Бертелло о несоответствіи распределенія съ растворимостью. Однако же это не такъ: Бертелло былъ введенъ въ заблужденіе поразительной неточностью своихъ опытовъ. Прежде всего бросается въ глаза разногласіе между данными растворимости іода въ водѣ, найденными Бертелло и другими исследователями. По Гей-Люссаку въ 1 л. воды растворится 0,14 гр. іода; по Доссіосу и Вейту ³²⁾ 0,16 гр. при $6^\circ,3$; по Виттштейну ³³⁾—0,18 гр. при 10° — 12° ; по Вовсе—0,264 при 15° ; по моимъ опытамъ 0,3887 при 25° . Слѣдоват. при 18° нужно ожидать величину растворимости около 0,3; Бертелло же даетъ 1,4 гр., т. е. въ $4\frac{1}{2}$ раза болѣе. Но и помимо этого онъ утверждаетъ, что растворимость увеличивается со временемъ еще болѣе вълѣдствіе медленнаго образованія JH *).

Въ виду того, что на основаніи растворимости вещества можно, какъ увидимъ ниже, опредѣлять коэффициентъ распределенія для любой концентрации, я опредѣлялъ растворимость іода въ H_2O , CS_2 , $CHBr_3$ и CCl_4 при 25° , чтобы доказать экспериментально

*) Какъ указано выше, Бертелло могъ не замѣтить образованія даже значительнаго количества JH .

найденное теоретически положеніе о зависимости коэффициента распредѣленія отъ растворимости.

При опредѣленіи растворимости іода въ водѣ я обратилъ строгое вниманіе на устраненіе возможности образованія JH (чистота іода и воды, отсутствіе въ водѣ CO_2 , устраненіе дѣйствія свѣта и т. п.). Для титрованія бралось каждый разъ по 300 сс. воднаго раствора. Опыты производились при такихъ же условіяхъ, какъ и при распредѣленіи іода между H_2O и CS_2 .

1) При частомъ взбалтываніи въ теченіе 20 часовъ при 25° (въ термостатѣ) съ измельченнымъ и промытымъ іодомъ получено въ 1 л. раствора 0,3437 гр. іода и 0,01 гр. JH.

2) При тѣхъ же условіяхъ въ теченіе 4-хъ часовъ получено 0,3387 гр. іода; JH не образовалось ни слѣда. Такъ какъ это число лишь немного меньше предыдущаго, а JH не образовалось ни слѣда, то очевидно, что и при 4-хъ часовомъ взбалтываніи получался вполне насыщенный растворъ; это число и было принято за истинное. Одновременно опредѣлена растворимость іода въ CS_2 , CHBr_3 и CCl_4 .

1) 4 сс. насыщеннаго CS_2 раствора содержали 0,920 гр. I_2 ; 1 л.—230,0 гр. Слѣдовательно, CS_2 растворяетъ въ 679 разъ болѣе іода, чѣмъ вода.

2) 3 сс. насыщеннаго CHBr_3 раствора вѣсили 8,798 гр. (отсюда уд. вѣсъ 2,933; вѣсами Вестфала найденъ 2,933) и содержали 0,5686 гр. іода. Отсюда 1 л. содержалъ 189,55 гр. Отношеніе равно 559.

3) 4 сс. насыщеннаго раствора іода въ CCl_4 содержали 0,1213 гр. іода или въ 1 л.—30,33 гр. Отношеніе 89,6.

Прилагаемая таблица представляетъ результаты растворимости и сравненіе найденнаго отношенія съ вычисленнымъ при помощи экстраполяціи по измѣненію коэффициента распредѣленія.

Т а б л и ц а XII.

Растворимость іода въ H_2O	Растворимость іода	Отношеніе	
		найденное	вычисленное
	0,3387	—	—
> CS_2	230,0	679	685
> CHBr_3	189,55	559	558,5
> CCl_4	30,33	89,6	89,7

Отсюда мы заключаемъ несомнѣнно, что коэффициентъ распредѣленія по мѣрѣ увеличенія концентраціи стремится къ отношенію величинъ растворимости вещества въ обоихъ растворителяхъ.

Нелишнимъ считаю при этомъ замѣтить, что опытами надъ растворимостью іода въ H_2O и CS_2 подтверждается правильность коэффициента распредѣленія, найденнаго мной, въ противоположность даннымъ Бертело и Юнгфелейша.

Если бы молекулярное состояніе вещества въ обоихъ растворителяхъ было одинаково, то коэффициентъ распредѣленія былъ бы постояненъ при всѣхъ концентраціяхъ и равенъ отношенію величинъ растворимости. Но, какъ увидимъ ниже, въ растворахъ $CNBr_3$, CS_2 и даже CCl_4 іодъ содержитъ нѣкоторое количество двойныхъ молекулъ, постепенно увеличивающееся съ повышеніемъ концентраціи; иначе говоря, іодъ находится въ видѣ диссоціирующаго двойныхъ молекулъ; признакомъ диссоціи и служитъ непостоянство коэффициента. Поэтому, на основаніи растворимости и визшаго предѣла коэффициента распредѣленія (когда диссоціація полная) можно вычислить концентрацію воднаго слоя для любой данной концентраціи іода въ CS_2 , $CNBr_3$ и CCl_4 . Пусть m означаетъ концентрацію простыхъ и x —тѣхъ и другихъ молекулъ іода въ насыщенномъ растворѣ CS_2 , $CNBr_3$, или CCl_4 , $x - m$ концентрацію двойныхъ молекулъ; уравненіе диссоціи выразится такимъ образомъ:

$$\frac{m^2}{x - m} = k$$

Величину m находимъ изъ уравненія $xh = Hm$, гдѣ h означаетъ коэффициентъ распредѣленія при безконечно малой концентраціи іода, а H —отношеніе величинъ растворимости. Опредѣливъ отсюда величину k и вставляя ее для любого значенія x , находимъ концентрацію воднаго слоя y изъ уравненія:

$$y = \frac{\sqrt{k^2 + 4kx} - k}{2h}$$

Въ слѣдующихъ таблицахъ помѣщены результаты вычисленія концентраціи воднаго слоя сравнительно съ найденными.

Т а в л и ц а X I I I .

Распределение іода между H_2O и $CHBr_3$; $k=383$; $h=410$.

С	А	Вычислено.	Найдено.
189,55	—	—	0,3387
144,36	0,2729	0,2729	0,2736
85,11	0,1748	0,1748	0,1752
49,93	0,1090	0,1090	0,1084
32,65	0,0708	0,0708	0,0757
22,19	0,0518	0,0518	0,0517

Т а в л и ц а X I V .

Распределение іода между H_2O и CCl_4 ; $k=538,2$; $h=85,0$.

С	А	Вычислено.	Найдено.
30,33	—	—	0,3387
25,61	0,2879	0,2879	0,2913
16,54	0,1889	0,1889	0,1934
10,88	0,1253	0,1253	0,1276
6,966	0,0812	0,0812	0,0818
4,412	0,0512	0,0512	0,0516

Т а в л и ц а X V .

Распределение іода между H_2O и CS_2 ; $k=1235$; $h=585$.

С	А	Вычислено.	Найдено.
230,0	—	—	0,3387
167,6	0,2556	0,2556	0,2571
140,2	0,2171	0,2171	0,2195
122,0	0,1939	0,1939	0,1947
108,3	0,1714	0,1714	0,1743
98,27	0,1565	0,1565	0,1605
73,23	0,1167	0,1167	0,1229
65,81	0,1071	0,1071	0,1104
55,29	0,0907	0,0907	0,0939
30,36	0,0520	0,0520	0,0518

Согласіе теории съ опытомъ почти во всѣхъ случаяхъ удовлетворительное; нѣкоторое различіе наблюдается для CS_2 , для котораго даже кривая коэффициента распределения выпукла къ оси концентрацій, между тѣмъ какъ по у—вію $\frac{m^2}{x-m} = k$ она должна быть

вогнутой (какой она и является для C_2H_2 и CCl_4). Такое поведение CS_2 объясняется, по всей вероятности, замѣтной его растворимостью въ водѣ.

Коснемся теперь вопроса о зависимости распределенія газовъ отъ ихъ растворимости. О растворимости вещества въ газообразномъ пространствѣ мы можемъ говорить только для температуръ, лежащихъ ниже критической, когда вещество образуетъ два слоя; растворимость въ этомъ случаѣ будетъ равна количеству газа или пара, заключающагося въ единицѣ объема подъ давленіемъ упругости насыщенныхъ паровъ при температурѣ опыта. Если испаряемое вещество (напр. C_2H_2 , OCH_3 , кипящій при 11°) образуетъ насыщенный растворъ, напр. водный, то коэффициентъ распределенія его между газообразной и водной фазами будетъ равенъ отношенію растворимости его въ водѣ къ плотности насыщенныхъ паровъ, выраженной въ той же мѣрѣ, какъ и растворимость. Если молекулярный вѣсъ газа въ обѣихъ фазахъ одинаковъ и остается неизмѣннымъ при разбавленіи, то и коэффициентъ распределенія (или поглощенія) всегда будетъ равенъ отношенію величинъ растворимости. Такъ какъ плотность насыщенныхъ паровъ обыкновенно увеличивается съ повышеніемъ температуры весьма быстро, растворимость же въ большинствѣ случаевъ медленно (а иногда даже уменьшается), то поглощеніе газовъ жидкостями уменьшается съ повышеніемъ температуры. Это отношеніе сохраняется и выше критической температуры распределяемаго вещества.

Вертелло однимъ изъ аргументовъ независимости (въ количественномъ отношеніи) коэффициента распределенія отъ растворимости считаетъ тотъ фактъ, что нѣкоторые вещества смѣшиваются другъ съ другомъ во всѣхъ пропорціяхъ (напр. Br_2 и CS_2), т. е. какъ считаетъ онъ, растворимость является безконечною; коэффициентъ же распределенія имѣетъ во всякомъ случаѣ конечное значеніе. Оствальдъ, ³⁴⁾ возражая Вертелло, считаетъ болѣе рациональнымъ относить коэффициентъ распределенія не къ раствору, а къ растворителю; въ этомъ случаѣ при увеличеніи концентрации коэффициентъ распределенія будетъ стремиться къ безконечности.

Выше мы видѣли, что распределеніе веществъ обусловливается силами, дѣйствующими на поверхности двухъ несмѣшивающихся растворовъ, причемъ каждому безконечно малому элементу по-

верхности одного раствора противопоставляется равная ему поверхность другого. Отсюда слѣдуетъ, что равновѣсіе распредѣленія можно относить къ взаимодействию не растворителей, а растворовъ. Совершенно къ такому же заключенію приходитъ и В. Тимофеевъ ³⁴⁾ при изслѣдованіи явленій растворимости. По вопросу о пониженіи упругости паровъ раствора (Оствальдъ ³⁵⁾ высказываетъ мнѣніе, противоположное прежнему, именно, что свойства растворовъ нужно относить не къ растворителю, а къ раствору, т. е. суммѣ растворителя и растворимаго.

Такимъ образомъ, аргументъ Вертело заслуживаетъ поднаго вниманія. Безъ сомнѣнія, теоретическія соображенія требуютъ соответствія между растворимостью и коэффициентомъ распредѣленія только для веществъ конечной растворимости, когда между растворимымъ и растворомъ наблюдается разнородное равновѣсіе, котораго не можетъ быть, если тѣла смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ. О соотношеніи растворимости и коэффициента распредѣленія, поэтому, можно говорить только для веществъ ниже критической температуры ихъ смѣшенія. Выше же этой температуры это соотношеніе намъ будетъ ясно только тогда, когда мы найдемъ законъ измѣненія коэффициента распредѣленія съ температурой, по преимуществу вблизи съ критическимъ значеніемъ ея и при переходѣ чрезъ него. Какъ и другія свойства, коэффициентъ распредѣленія измѣняется съ температурой непрерывно; эта непрерывность сохраняется и при переходѣ чрезъ критическую точку, что видно напр. изъ опытовъ И. М. Съченова ³⁷⁾, изучившаго поглощеніе CO_2 водой отъ 15° до $37,5^\circ$. Зависимость между коэффициентомъ поглощенія и температурой, поэтому, должна выражаться одной формулой какъ ниже, такъ и выше критической точки; въ такомъ случаѣ коэффициентъ поглощенія будетъ находиться въ зависимости отъ растворимости вещества даже въ томъ случаѣ, когда оно смѣшивается съ однимъ изъ растворителей во всѣхъ пропорціяхъ.

Вліяніе молекулярнаго состоянія веществъ на ихъ распредѣленіе между растворителями.

Мы видѣли, что постоянство коэффициента распредѣленія наблюдается лишь въ томъ случаѣ, если молекулярный вѣсъ вещества

при переходѣ изъ одной фазы въ другую не измѣняется. Какимъ образомъ распредѣляется вещество, если въ каждомъ изъ растворителей оно существуетъ въ нѣсколькихъ полимерныхъ состояніяхъ? Отвѣтъ на этотъ вопросъ даетъ гипотеза, высказанная Нернстомъ ⁵⁾ и имѣющая весьма большую вѣроятность. На каждый родъ молекулъ, по мнѣнію Нернста, можно смотрѣть какъ на самостоятельное вещество, распредѣляемое по закону Дальтона, независимо отъ присутствія другихъ родовъ молекулъ. Одновременное существованіе вещества въ нѣсколькихъ полимерныхъ состояніяхъ въ одной и той же средѣ при постоянной температурѣ предполагаетъ существованіе равновѣсія между ними (диссоціаціи). Такимъ образомъ, во всѣхъ случаяхъ, когда не наблюдается постоянства отношенія концентрацій распредѣляемаго вещества, мы наблюдаемъ двоякаго рода равновѣсіе: 1) равновѣсіе распредѣленія, происходящее на поверхности соприкосновенія обѣихъ слоевъ и 2) диссоціацію полимерныхъ молекулъ, происходящую въ той или другой средѣ, или же при переходѣ изъ одной фазы въ другую. Возможенъ и такой случай, когда при постоянствѣ отношенія концентрацій происходитъ диссоціація вещества въ каждой изъ фазъ: для этого необходимо, чтобы въ обѣихъ фазахъ вещество находилось въ одинаковой стадіи диссоціаціи. Такой приблизительно случай мы наблюдаемъ при распредѣленіи іода между CHBr_3 и CS_2 , равновѣсіе распредѣленія между которыми наблюдать непосредственно, конечно, нельзя, а можно вычислить на основаніи закона Д. Коновалова.

Т А Б Л И Ц А XVI.

Распредѣленіе іода между CS_2 и CHBr_3 .

	H_2O	CHBr_3	CS_2	$\frac{\text{CS}_2}{\text{CHBr}_3}$
1)	0,3387	189,55	230,0	1,22
2)	0,2736	144,36	180,0	1,25
3)	0,1752	85,11	108,0	1,27
4)	0,1084	49,93	64,5	1,29
5)	0,0757	32,65	44,25	1,36
6)	0,0517	22,19	30,25	1,37

Если же въ одной изъ фазъ молекулы вещества являются прос-

тыми, то на основаніи явленій распредѣленія можно опредѣлить молекулярный вѣсъ вещества въ другой фазѣ (Нернст).

Представимъ общій случай, когда въ каждой изъ фазъ происходитъ процессъ диссоціаціи полимеризованныхъ молекулъ. Положимъ, что въ первой фазѣ въ единицѣ объема присутствуетъ x двойныхъ молекулъ и $c_1 - x$ простыхъ; съ измѣненіемъ концентраціи происходитъ диссоціація по изотермѣ: $k_1 x = (c_1 - x)^2$ (I). Если во второй фазѣ концентрація простыхъ молекулъ равна y , а двойныхъ $c_2 - y$, то имѣемъ для второй фазы: $k_2 (c_2 - y) = y^2$ (II). По гипотезѣ же распредѣленія имѣемъ

$$\frac{x}{c_2 - y} = \text{Const} \text{ и } \frac{c_1 - x}{y} = \text{Const.}$$

Если x и y незначительны сравнительно съ общимъ количествомъ молекулъ c_1 и c_2 , то $\frac{x}{c_2} = \text{Const}$ и $\frac{c_1}{y} = \text{Const}$; $k_1 x = c_1^2$ и $k_2 c_2 = y^2$. Отсюда $\frac{c_1^2}{c_2} = \text{Const}$.

Если въ одной изъ фазъ вещество состоитъ только изъ простыхъ молекулъ, а въ другой — изъ двойныхъ, то отношеніе квадрата концентраціи первой фазы къ концентраціи второй фазы постоянно. Этотъ законъ, названный нами потенцированнымъ закономъ Генри, выведенъ раньше термодинамически.

Для подтвержденія этого положенія приведемъ нѣсколько примѣровъ:

1) Уксусная кислота въ бензоловомъ растворѣ содержится въ видѣ двойныхъ молекулъ, а въ водномъ — въ видѣ простыхъ (преенебрегая весьма незначительной электролитической диссоціаціей). Таблица XVII содержитъ данныя Нернста для распредѣленія уксусной кислоты между водой и бензоломъ; c_1 — означаетъ количество уксусной кислоты въ 5,075 gr воднаго слоя, c_2 — тоже въ 31,5 gr бензоловаго.

Таблица XVII.

Распредѣленіе уксусной кислоты между H_2O и C_6H_6 .

t	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1^2}{c_2}$
1)	0,245	0,043	5,7	1,40

2)	0,314	0,071	4,4	1,39
3)	0,375	0,094	4,0	1,49
4)	0,500	0,149	8,4	1,67

Незначительное повышение отношения $\frac{c_1^2}{c_2}$ объясняется, впрочем, диссоциацией двойных молекул в бензоловом слое.

2) Подобное же отношение мы видимъ и для распределения бензойной кислоты между теми же растворителями (по даннымъ Нернста); c_1 и c_2 означаютъ количество бензойной кислоты въ 10 со. обонхъ слоевъ.

Т а в л и ц а X V I I I .

Распределение бензойной к. между H_2O и C_6H_6 при 20°

	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
1)	0,015	0,242	0,062	0,0305
2)	0,0195	0,412	0,048	0,0304
3)	0,0289	0,970	0,030	0,0293

3) Наконецъ, тоже самое можно видѣть и для распределения уксусной кислоты между бензоломъ и газообразной фазой при температурѣ кипѣнія бензола. Какъ известно, уксусная кислота въ парообразномъ состояніи состоитъ изъ диссоціирующихъ двойныхъ молекулъ; о степени диссоціи можно судить по плотности паровъ ея. Степень диссоціи опредѣляется равенствомъ $\zeta = \frac{4,146 - \Delta}{\Delta}$, гдѣ Δ означаетъ наблюдаемую плотность паровъ, а 4,146 — теоретическую для двойныхъ молекулъ. На основаніи данныхъ Бино, Наумана, Горстмана и др. Гиббсъ ²¹⁾ даетъ слѣдующую формулу зависимости плотности паровъ уксусной кислоты отъ температуры и давленія:

$$\lg \frac{\Delta - 2,073}{(4,146 - \Delta)^2 p} = \frac{3520}{T} - 11,349,$$

гдѣ T означаетъ абсолютную температуру, а p — давленіе паровъ кислоты въ мм. ртутнаго столба. Для температуры кипѣнія бензола ($T=353$) формула эта превращается въ слѣдующую:

$$\frac{\Delta - 2,073}{(4,146 - \Delta)^2 p} = 0,02075.$$

По Нернсту (1. с.), парціальное давление паровъ уксусной кислоты можно вычислить на основаніи измѣненія точки кипѣнія бензолсваго раствора, по опредѣленію ея аппаратомъ Вежмана. Такъ какъ въ данномъ случаѣ въ парообразное состояніе переходить не только растворитель, но и растворенное вещество, то измѣненіе точки кипѣнія не пропорціонально содержанию уксусной кислоты въ растворѣ.

Какимъ образомъ опредѣленіе точки кипѣнія ведетъ въ этомъ случаѣ къ опредѣленію величины парціальнаго давления p , показываютъ слѣдующія соображенія.

Если чрезъ B означимъ показаніе барометра, чрезъ P и p — парціальное давление растворителя и растворимаго при температурѣ кипѣнія раствора, то имѣемъ: $p = B - P$. Означивъ чрезъ P_0 упругость паровъ чистаго растворителя, а чрезъ n число молекулъ раствореннаго вещества на N молекулъ растворителя, получимъ по закону Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N + n}$$

или

$$p = B - P_0 \cdot \frac{N}{N + n}$$

Если вслѣдствіе прибавленія n мол. вещества температура кипѣнія измѣнится на $\pm t^\circ$, то, принимая измѣненіе упругости насыщенныхъ паровъ растворителя при повышеніи температуры на 1° равнымъ α , получимъ: $P_0 = B \mp \alpha t$. Отсюда

$$p = B \left(\frac{n}{N + n} - \frac{\alpha t}{B} \cdot \frac{N}{N + n} \right) \quad (A)$$

Величина α можетъ быть вычислена или по таблицѣ упругости насыщенныхъ паровъ, или же изъ величины скрытой теплоты испаренія растворителя по формулѣ Клапейрона—Клаузіуса:

$$\alpha = \frac{dp}{dt} = \frac{Bq}{2T^2}$$

гдѣ q —скрытая теплота испаренія 1 гр. мол. растворителя. Такъ для бензола $q=78.93,4$ (Schiff). При давленіи 750 мм.

$$\alpha = 750 \cdot \frac{78.93,4}{2,353^2} = 22,2.$$

Изъ формулы (А) не трудно вычислить парціальное давленіе паровъ уксусной кислоты по измѣненію точки кипѣнія бензолсваго раствора. Въ прилагаемой таблицѣ, перечисленной мной на основаніи данныхъ Нернста, m означаетъ количество граммовъ уксусной кислоты, прибавленной на 100 гр. бензола; t —измѣненіе точки кипѣнія бензола; p —вычисленную по формулѣ А парціальную упругость паровъ уксусной кислоты; Δ —вычисленную по формулѣ Гиббса плотность паровъ уксусной кислоты; ξ —степень диссоциаци ихъ.

Т а в л и ц а. XIX.

Распредѣленіе $C_2H_4O_2$ между C_6H_6 и газообр. фазой.

m	t	p	Δ	ξ	\sqrt{m}
0,150	—0,070	2,3	2,250	0,8505	11,26
0,663	—0,139	6,4	2,44	0,6992	13,41
1,64	—0,152	11,6	2,61	0,5889	13,90
1,87	—0,155	12,8	2,64	0,5704	14,10
2,60	—0,132	15,9	2,71	0,5293	14,15
4,13	—0,066	22,1	2,83	0,4671	14,36
5,00	+0,032	24,3	2,86	0,4501	13,99
6,83	+0,063	32,7	2,96	0,3988	14,79
7,53	+0,118	35,0	2,99	0,3880	14,78
8,42	+0,180	38,1	3,02	0,3742	14,82

Изъ этой таблицы можно заключить:

1) съ прибавленіемъ къ растворителю летучаго вещества температура кипѣнія раствора измѣняется неправильно: въ данномъ случаѣ для слабыхъ концентрацій она ниже точки кипѣнія растворителя; по мѣрѣ увеличенія концентраціи она сначала понижается, достигаетъ \min , затѣмъ непрерывно повышается, переходя чрезъ точку кипѣнія бензола; только при концентраціяхъ выше 5% мы видимъ повышеніе точки кипѣнія.

2) Коэффициентъ распредѣленія уксусной к. не остается постояннымъ (для начальной концентрации $\frac{p}{m} = 15,3$; а для конечной 4,5); не замѣчается постоянство и въ отношеніи $\frac{p^2}{m}$ (для нач. конц. оно равно 35,2; для конечной 171,5). Отсутствие постоянства этихъ величинъ объясняется измѣненіемъ мол. вѣса паровъ уксусной кислоты по мѣрѣ измѣненія ихъ концентрации, что и видно по измѣненію величинъ Δ и ξ .

3) Если же принять во вниманіе диссоціацію двойныхъ молекулъ уксусной кислоты въ парообразномъ состояніи, то должно существовать постоянное отношеніе между концентраціей простыхъ молекулъ кислоты въ парообразномъ состояніи и квадр. корнемъ концентраціи двойныхъ молекулъ въ бензоловомъ растворѣ. Первая величина равна произведенію степени диссоціаціи на общую концентрацію паровъ кислоты, т. е. $\Delta p \xi = p (4,146 - \Delta)$; степень диссоціаціи дв. молекулъ въ бензоловомъ растворѣ настолько незначительна, что ей можно пренебречь; поэтому должно существовать постоянное отношеніе $\frac{p (4,146 - \Delta)}{\sqrt{m}}$, что и видно изъ таблицы. Уклоненіе замѣчаемъ только для незначительныхъ концентрацій; оно указываетъ на существованіе незначительной диссоціаціи дв. молекулъ и въ бензоловомъ растворѣ, которой мы пренебрегли.

Этими данными подтверждается положеніе Нернста, что каждый родъ молекулъ распредѣляется между двумя фазами самостоятельно.

По мнѣнію Нернста это положеніе справедливо и для распредѣленія іоновъ, играющихъ роль самостоятельныхъ молекулъ. Поэтому опыты надъ распредѣленіемъ электролитовъ между двумя растворителями, въ которыхъ они являлись бы диссоціированными (напр. между водой и спиртами) весьма желательны и могли бы привести къ весьма интереснымъ результатамъ.

Но до сихъ поръ остается экспериментально нерѣшеннымъ вопросъ даже о томъ, будетъ-ли постояннымъ отношеніе $\frac{c_1^2}{c_0}$ для того случая, когда бинарный электролитъ (при $i = 2$) распре-

дѣлается между двумя фазами, изъ которыхъ въ одной онъ имѣетъ нормальный мол. вѣсъ, а въ другой является почти сплошь электролитически диссоціированнымъ. Теоретически можно заключить, что это отношеніе будетъ постояннымъ и для этого случая, такъ какъ постоянство указывало-бы на тотъ неподлежащій сомнѣнію фактъ, что работа выдѣленія бинарнаго электролита изъ воднаго раствора вдвое больше, чѣмъ изъ какаго либо иного, гдѣ вещество является неэлектролитомъ. Однако же, при выполненіи опытовъ такого распредѣленія мы должны встрѣтиться съ весьма большими затрудненіями. Извѣстно, что электролиты весьма упорно удерживаются водой, особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда они являются почти сплошь диссоціированными, т. е. въ весьма разбавленныхъ растворахъ. Галогидоводородныя к—ты, въ безводномъ состояніи газы, совершенно нелетучи изъ слабыхъ водныхъ растворовъ: ихъ можно концентрировать испареніемъ воды до тѣхъ поръ, пока не образуется достаточное количество недиссоціированныхъ молекулъ, способныхъ улетучиваться. По моимъ опытамъ, CS_2 не извлекаетъ изъ воднаго раствора ни JH , ни HJ_2 . То же самое мы видимъ и для органическихъ кислотъ — сильныхъ электролитовъ. Изъ опытовъ Нервста и Гомана ³¹⁾ надъ распредѣленіемъ CCl_2COOH между водой и амиленомъ видно, что отношеніе концентрацій весьма сильно измѣняется съ разбавленіемъ въ томъ смыслѣ, что при слабыхъ концентраціяхъ вода отнимаетъ отъ амилена почти всю кислоту. На основаніи этихъ опытовъ и при помощи геометрической экстраполяціи находимъ, что при содержаніи въ водѣ 0,1 gr. мол. кислоты въ 1 л. (т. е. когда степень диссоціаціи равна приблизительно 85% ³²⁾ концентрація кислоты въ амиленѣ равна 0,002 gr. мол. т. е. въ 50 разъ меньше; между тѣмъ для воднаго раствора въ 10 разъ болѣе крѣпкаго (нормальнаго) концентрація амиленоваго раствора равна 0,14 gr. мол., т. е. только въ 7 разъ меньше.

Подобное свойство воды — почти сплошь задерживать іоны — находится, по мнѣнію Нервста, ⁴⁰⁾ въ согласіи съ электрическими свойствами среды. Энергія системы заряженныхъ проводниковъ, каковыми являются іоны, равна какъ извѣстно $\frac{1}{2} D_1 \sum e V$, гдѣ D_1 означаетъ діэлектрическую постоянную среды, e и V во-

личество электричества и потенциалъ каждого проводника. Если перевести систему изъ одной среды въ другую съ діэлектрической постоянной D_2 , то произойдетъ выдѣленіе свободной энергии въ размѣрѣ $\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) \frac{1}{2} \Sigma eV$. Слѣдовательно, на границѣ той и другой среды развиваются силы, стремящіяся перевести заряженные проводники изъ среды меньшей діэлектрической постоянной въ среду большей. Поэтому іоны и притягиваются средой съ большей діэлектрической постоянной. Таковой, какъ извѣстно, является вода ($D=85,5$ при 4°)⁴¹); поэтому-то вода и обладаетъ наибольшей способностью удерживать электролиты въ своей средѣ предпочтительно предъ всѣми другими.

Какъ мы видѣли выше, электролитической диссоціаціей объясняются не всѣ случаи отступленія отъ закона Генри.

Отступленіе углекислоты приписываютъ обыкновенно проявленію химическаго дѣйствія ея на воду. Не отрицая принципиально правильности такого объясненія, считаю не лишнимъ обратить вниманіе на обстоятельство, позволяющее искать причину этого отступленія не въ свойствахъ водной фазы, а газообразной. По мѣрѣ увеличенія давленія углекислота значительно уклоняется отъ закона Бойля, сжимался сначала сильнѣе, чѣмъ того требуетъ законъ. Замѣняя въ данныхъ Вроблевскаго (таблица 2) величину v р отношеніемъ концентрацій углекислоты въ водной и газообразной фазахъ, видимъ, что отступленія отъ закона Генри еще больше, чѣмъ у Вроблевскаго (считая, что углекислота въ водной фазѣ строго слѣдуетъ закону осмотическаго давленія). Приписывая отступленія CO_2 отъ закона Авогадро въ газообразной фазѣ образованію нѣкотораго количества полимеризованныхъ молекулъ (C_2O_4) и считая, что таковыя не образуются въ водной фазѣ, можно объяснить съ точки зрѣнія потенцированного закона Генри отступленія, замѣченныя для CO_2 . Вычисленіе отступленій отъ закона Авогадро производилось по формулѣ Клаузіуса:

$$\left\{ p + \frac{C}{T(v + \beta)^2} \right\} (v - \alpha) = RT.$$

считая для CO_2 , $C=2,092$; $\alpha=0,000866$ и $\beta=0,000949$ ²⁷). Величина полимеризаціи молекулъ CO_2 опредѣлялась отношеніемъ

начальнаго значенія p_v (при 1 атм.) къ послѣдующимъ. Означивъ чрезъ n величину этой полимеризаціи, чрезъ s — концентрацію водной фазы и чрезъ p_1 — газообразной, получимъ по потенцированному закону Генри $\frac{s}{\sqrt[n]{p_1}} = Const.$

Вотъ результаты этихъ перечисленій для 0°: v — означаетъ объемъ CO_2 , считая объемъ подъ давленіемъ 1 атм. равнымъ единицѣ; p — давленіе, соответствующее объему v ; p_1 — концентрацію газа, обратно пропорціональную объему.

v	p	p_1	s	n	$\frac{s}{p_1}$	$\frac{s}{\sqrt[n]{p_1}}$
1	1	1	1,797	1	1,797	1,797
0,2	4,8658	5	8,4285	1,0275	1,686	1,760
0,1	9,421	10	15,24	1,0615	1,524	1,742
0,06	14,9625	16 $\frac{2}{3}$	21,905	1,114	1,211	1,752
0,04	21,156	25	27,642	1,182	1,106	1,814
0,03	26,557	33 $\frac{1}{3}$	31,64	1,254	1,049	1,929
0,025	30,456	40	33,93	1,317	0,848	1,627

Отношеніе s/p_1 при увеличеніи концентраціи отъ 1 до 40 постепенно уменьшилось больше, чѣмъ вдвое, отношеніе же $\frac{s}{\sqrt[n]{p_1}}$ измѣняется незначительно и неправильно.

Поглощеніе CO_2 сѣрнистымъ углеродомъ и хлороформомъ уклоняется отъ закона Генри въ обратную сторону, такъ какъ ея частицы полимеризованы въ этихъ растворителяхъ сильнѣе, чѣмъ въ газообразной фазѣ.

Но такихъ соображеній далеко недостаточно для объясненія уклоненій амміака отъ закона Генри. Уклоненіе его отъ закона Авогадро вычислялись по формулѣ В. д. Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v-b) = (1+a) (1-b) (1+l),$$

считая $a=0,02$ и $l=0,006$, какъ видно изъ данныхъ Рота ⁽²⁾. Вотъ результаты перечисленій для 40°:

v	p	p ^v	s	$\frac{s}{\sqrt[n]{p}}$
5	0,2323	1,1615	0,088	0,3788
1	1.1503	1,1503	0,3711	0,3231
0,6	2 2764	1,1382	0,5354	0,2391

Величины s вычислены на основании данных Симса (l. c.). Для получения постоянного отношения $\frac{s}{\sqrt[n]{p}}$ пришлось бы признать больше сильную полимеризацию молекул аммиака в газообразной фазе для давлений до 2 атм., чего мы не видим. Для 0° получается еще большее отклонение от закона Генри.

Распределение веществ между растворами.

В смеси нескольких веществ каждое из них распределяется так, как будто бы оно одно участвовало в распределении. По словам Вертело, это положение справедливо лишь для слабых растворов. Сюда же нужно отнести и явления поглощения веществ соляными растворами, причем коэффициент распределения соли будет равен нулю. При слабых концентрациях присутствие соли не влияет на поглощение другого вещества; но по мере увеличения концентрации влияние ее становится сильнее и сильнее.

Первыми экспериментальными данными в этом направлении мы находим у Ферне ⁽³⁾, показавшего, что газы (O₂, N₂ и CO₂) поглощаются водным раствором поваренной соли слабее, чем водой, причем поглощение подчиняется закону Генри. При поглощении же газов растворами соли, действующей на газ химически, величина поглощения складывается из двух, из которых только одна («физически» поглощенная) изменяется от давления и следует закону Генри; другая же (химически связанная) не зависит от давления и пропорциональна концентрации соли (для поглощения CO₂ растворами CO Na₂ и PhO₂ Na₂ H).

Л. Мейеръ и Р. Гайденгайнъ ⁽⁴⁾ дали следующую формулу поглощения CO₂ растворами солей, химически действующих на CO₂:

$$A = h (k + \alpha P).$$

гдѣ A означаетъ объемъ CO_2 , поглощенный h об. раствора; k —химически связанную часть CO_2 , α —поглощенную по закону Генри и P —давленіе газа.

Весьма обширныя изслѣдованія въ этой области произведены И. М. Съченовымъ ⁽⁵⁾ надъ поглощеніемъ CO_2 различными соляными растворами. Съченовъ установилъ рядъ солей, въ которомъ мы видимъ постепенный переходъ отъ случаевъ химическаго поглощенія къ случаямъ—физическаго. Этотъ рядъ слѣдующій:

$CO_2, Na_2, Na_2B_4O_7, Na_2HPO_4, Na_2C_2H_2O_2, Na_2C_6H_5O_7, Na_2C_2O_4, Na_2C_4H_4O_6, NH_4NO_3, KNO_3, ClNH_4, KCNS, KJ, KBr, LiCl, KCl, NaN_3, NaClO_3, NaBr, CaCl_2, BaCl_2, NaCl, ZnSO_4, MgSO_4$ и Na_2SO_4 .

Для первыхъ членовъ этого ряда валовая величина поглощенія складается изъ двухъ величинъ, изъ которыхъ только одна слѣдуетъ закону Генри, вторая же или не измѣняется отъ давленія совершенно, или же только при весьма слабыхъ давленіяхъ (для CO_2, Na_2 только ниже 30 мм. ртутнаго столба). Здѣсь мы имѣемъ дѣло съ опредѣленнымъ соединеніемъ соли съ CO_2 , недиссоциирующимъ при обыкновенной температурѣ и давленіяхъ, близкихъ къ нормальному. Для среднихъ членовъ ряда, напр. для $C_2H_2O_2, Na_2$, величина химическаго поглощенія уже замѣтно измѣняется съ давленіемъ, не слѣдуя, впрочемъ, закону Генри; здѣсь мы имѣемъ дѣло съ явленіемъ равновѣсія между растворенными солью и углекислотой. Наконецъ, для солей начиная съ NO_3, NH_4 , величина химическаго поглощенія исчезаетъ (или, правильнѣе, почти исчезаетъ, такъ какъ и она проявляется въ слабыхъ растворахъ); остается только поглощеніе, подчиняющееся закону Генри. Въ настоящей главѣ мы остановимся только на случаяхъ этой категоріи.

Цѣлымъ рядомъ опытовъ Съченовъ показалъ, что коэффициентъ поглощенія CO_2 соляными растворами послѣдней категоріи менше, чѣмъ для воды, и убываетъ съ увеличеніемъ концентраціи солянаго раствора. На основаніи того, что поглощеніе для каждой концентраціи слѣдуетъ закону Генри, можно заключить, что углекислоту поглощаетъ вода, соль же только препятствуетъ поглощенію. Представимъ рядъ растворовъ одной и той же соли, для которыхъ концентрація послѣдующаго члена вдвое больше предыдущаго: 1, 2, 4, 8... Допустимъ, что концентраціи настолько значительны, что объемъ воды занимаетъ весь объемъ раствора; при

такое допущеніи каждый послѣдующій членъ составляется изъ предъидущаго совершенно одинаково—напр. отнятіемъ половины соли отъ этого члена и прибавленіемъ ея къ предъидущему. Поэтому, одинаковое же измѣненіе долженъ испытывать и коэффициентъ поглощенія при переходѣ отъ одного члена къ другому. Если коэффициентъ α отъ прибавленія единицы соли понижается до αn_1 , (гдѣ n_1 есть правильная дробь), то при переходѣ къ слѣдующему члену происходитъ такое же пониженіе коэффициента αn_1 , т. е. онъ понизится до αn_1^2 и т. д. Поэтому, для ряда концентрацій:

$$1, 2, 4, 8, \dots, \xi$$

имѣемъ коэффициенты поглощенія

$$\alpha n_1, \alpha n_1^2, \alpha n_1^4, \dots, \alpha n_1^\xi$$

Итакъ, коэффициентъ поглощенія солянаго раствора выразится формулой

$$y = \alpha n_1^\xi$$

Удобнѣе выразить концентрацію соли въ функціи объема x , заимаемаго въ растворѣ единицей концентраціи, причеиъ $x = \frac{1}{\xi}$.

Предъидущая формула замѣнится слѣдующей:

$$y = \alpha n_1 \frac{1}{x}$$

или, положивъ $n_1 = \frac{1}{p}$, получимъ $y = \alpha p \frac{1}{x}$, а въ общемъ случаѣ $y = \alpha p \frac{k}{x}$

Если $x=0$, то $y=0$; т. е. растворъ безконечно большой концентраціи не поглощаетъ газа.

Если $x=\infty$, то $y=x$; растворъ безконечно разведенный поглощаетъ газъ, какъ растворитель; т. е. по мѣрѣ уменьшенія концентраціи коэффициентъ поглощенія асимптотически приближается къ коэффициенту поглощенія растворителя.

Первая производная функціи $y = \alpha p \frac{k}{x}$, равная $\frac{dy}{dx} = \alpha k p \cdot p \cdot \frac{k}{x^2}$

и вторая $\frac{d_2 y}{dx^2} = \frac{k \cdot p \cdot \frac{-k}{x^2} \cdot 1}{x^4} \cdot (k \cdot p - 2x)$ показывают, что кривая зависимости y от x (если по оси ординат отложить y , а по оси абсцисс x) не имѣетъ въ предѣлахъ x отъ 0 до ∞ ни \min , ни \max ; что въ началѣ, пока $x < \frac{k \cdot p}{2}$, кривая обращена къ оси абсциссъ выпуклой стороной, а послѣ точки перегиба ($x = \frac{k \cdot p}{2}$) вогнутой стороной. Точка перегиба характеризуется координатами: $x = \frac{k \cdot p}{2}$ и $y = x \cdot p^{-\frac{2}{1 \cdot p}} = x e^{-2}$ гдѣ e есть основаніе натуральныхъ логарифмовъ. Ордината точки перегиба зависитъ только отъ свойствъ растворителя (и температуры); для растворовъ всѣхъ солей кривыя поглощенія пересекаются въ одной точкѣ, а крутость подъема кривой зависитъ только отъ величины абсциссы точки перегиба $x = \frac{k \cdot p}{2}$. Отсюда слѣдуетъ, что поглотительная способность каждаго солянаго раствора зависитъ только отъ одной характерной для него величины. Поэтому, величину k выбираемъ такъ, что $1 \cdot p = 1$ или $p = e$. Поэтому y —ніе коэффициента поглощенія растворами въ общемъ видѣ выразится такъ:

$$x = e^{-\frac{k}{x}}$$

Это y —ніе представляетъ общій законъ И. М. Съченова для поглощенія газовъ растворами веществъ, индифферентныхъ къ нимъ.

Для сравненія кривыхъ растворовъ въ различныхъ растворителяхъ удобнѣе принять коэффициентъ поглощенія чистаго растворителя при температурѣ опыта равнымъ единицѣ и сравнивать такимъ образомъ кривыя, отнесенныя къ одной и той же точкѣ перегиба для всѣхъ растворителей и температуръ. Величину $y' = y/x$ можно назвать относительнымъ коэффициентомъ поглощенія или распределенія.

Для иллюстраціи закона Съченова приведемъ одинъ изъ его примѣровъ. При переходѣ отъ одной концентраціи къ другой мож-

но пользоваться слѣдующимъ приемомъ вычисленія. Если объемъ начальной концентрации равенъ x , а послѣдующей въ n разъ больше, то мы имѣемъ слѣдующія величины для относительнаго

коэффициента распредѣленія или поглощенія: $y' = e^{-\frac{k}{x}}$ и $y'_n = e^{-\frac{k}{xn}}$;

отсюда $y'_n = y'^{\frac{1}{n}}$.

Для раствора NaNO_3 , содержащаго въ 50 сс. 31,26 гр. соли и 37,05 гр. воды, коэффициентъ поглощенія CO_2 при 15,°2 (для этой температуры $\sigma=1$) равенъ 0,244. Объемъ этой концентрации примемъ за единицу. Таблица XX показываетъ сравненіе вычисленныхъ для разныхъ концентрацій соли коэффициентовъ съ найденными.

Т а б л и ц а X X.

Поглощеніе CO_2 растворами NO_3Na при 15,°2.

x	y' найден.	y' вычислен.
1	0,244	—
2	0,495	0,494
3	0,620	0,625
4	0,710	0,703
5	0,762	0,754
6	0,795	0,791

Мои изслѣдованія показываютъ, что законъ И. М. Съченова применимъ и для распредѣленія вещества между жидкими фазами.

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ въ 1-мъ столбцѣ помѣщены концентрации взятой соли въ граммъ—эквивалентахъ, во 2-мъ—концентраціи въ граммахъ галоида въ водномъ слое, въ 3-мъ—таковыя же концентраціи въ CS_2 или CCl_4 слое, въ 4-мъ—коэффициентъ распредѣленія между CS_2 или CCl_4 и водой, въ 5 и 6-мъ найденные и вычисленные относительные коэффициенты распредѣленія между солянымъ растворомъ и CS_2 или CCl_4 .

Т а б л и ц а X X I.

Распредѣленіе іода между CS_2 и растворомъ SO_3Na при 25°.

$$y' = h \frac{A}{C}$$

n	A	C	h	найден.	вычисл.
$\frac{1}{4}$	0,1518	142,4	642,4	0,6848	—

$\frac{1}{2}$	0,1809	141,7	641,7	0,8187	0,8275
$\frac{1}{4}$	0,2022	143,6	643	0,9054	0,9097
$\frac{1}{8}$	0,2138	142,4	642,4	0,9645	0,9539

Т а в л и ц а XXII.

Распределение іода между CS_2 и раствором SO_4Na_2 при 25° .

$\frac{1}{4}$	0,0642	55,94	591	0,6783	—
$\frac{1}{2}$	0,0787	56,20	591	0,826	0,824
$\frac{1}{4}$	0,0878	56,96	591	0,911	0,908
$\frac{1}{8}$	0,0928	57,47	592	0,956	0,953

Т а в л и ц а XXIII.

Распределение іода между CS_2 и раствором NO_3Na при 25° .

$\frac{1}{4}$	0,1923	142,4	642	0,867	—
$\frac{1}{2}$	0,2090	143,7	643	0,935	0,930
$\frac{1}{4}$	0,2164	143,5	643	0,970	0,965

Т а в л и ц а XXIV.

Распределение брома между раствором NO_3Na и CCl_4 при 25° .

$\frac{1}{4}$	7,905	316,7	33,32	0,8296	—
$\frac{1}{2}$	8,763	319,5	33,38	0,9157	0,9109
$\frac{1}{4}$	9,033	315,7	33,30	0,9529	0,9544
$\frac{1}{8}$	9,200	316,7	33,32	0,9678	0,9769
$\frac{1}{16}$	9,399	319,3	33,38	0,9827	0,9888

Т а в л и ц а XXV.

Распределение брома между раствором K_2SO_4 и CCl_4 при 25° .

$\frac{1}{4}$	5,982	255,4	32,05	0,7506	—
$\frac{1}{2}$	6,843	253,4	32,02	0,8647	0,8663
$\frac{1}{4}$	7,354	252,8	32,00	0,9315	0,9308
$\frac{1}{8}$	7,585	250,3	31,98	0,9694	0,9657
$\frac{1}{16}$	7,498	242,3	31,80	0,9841	0,9823

Т а в л и ц а XXVI.

Распределение брома между растворами Na_2SO_4 и CCl_4 при 25° .

$\frac{1}{4}$	5,934	254,6	32,03	0,7465	—
$\frac{1}{2}$	6,838	253,4	32,02	0,8626	0,8640
$\frac{1}{4}$	7,402	254,4	32,03	0,9319	0,9295
$\frac{1}{8}$	7,609	252,8	32,00	0,9631	0,9641
$\frac{1}{16}$	7,713	251,2	31,99	0,9819	0,9819

Т а в л и ц а XXVII:

Распределение брома между раствором Na_2SO_4 и CCl_4 при 25° .

$\frac{1}{4}$	1,837	72,18	28,90	0,7357	—
$\frac{1}{2}$	2,137	71,71	28,88	0,8609	0,8578
$\frac{3}{4}$	2,291	71,39	28,88	0,9267	0,9261
$\frac{1}{8}$	2,386	70,59	28,86	0,9757	0,9680

Такое же согласие теории съ опытомъ мы получаемъ и для растворимости брома въ соляныхъ растворахъ. Въ 1 л. воды растворяется 34,0 гр. брома при 25° .

Т а в л и ц а XXVIII.

Растворимость брома въ растворахъ SO_4K_2 при 25° .

	Р а с т в о р и м о с т ь		Относит. коэффициентъ.	
	найден.	вычисл.	найден.	вычисл.
$\frac{1}{4}$	25,14	—	0,7399	—
$\frac{1}{2}$	29,44	29,33	0,8664	0,8602
$\frac{3}{4}$	31,46	31,51	0,9259	0,9274
$\frac{1}{8}$	32,70	32,72	0,9624	0,9630
$\frac{1}{16}$	33,10	33,34	0,9741	0,9813

Т а в л и ц а XXIX.

Растворимость брома въ растворахъ Na_2SO_4 при 25° .

$\frac{1}{4}$	25,07	—	0,7378	—
$\frac{1}{2}$	29,20	29,14	0,8593	0,8590
$\frac{3}{4}$	31,33	31,44	0,922	0,9289
$\frac{1}{8}$	32,94	32,71	0,9605	0,9638
$\frac{1}{16}$	33,26	33,34	0,9789	0,9817

Т а в л и ц а XXX.

Растворимость брома въ растворахъ NO_3Na при 25° .

$\frac{1}{4}$	28,80	—	0,8472	—
$\frac{1}{2}$	31,35	31,30	0,922	0,9204
$\frac{3}{4}$	32,62	32,68	0,9573	0,9593
$\frac{1}{8}$	33,33	33,30	0,9805	0,9795
$\frac{1}{16}$	33,74	33,60	0,9922	0,9895

Законъ Съченова применимъ приблизительно и къ явлениямъ растворимости въ водѣ соляныхъ смѣсей, какъ показали И. М. Съченовъ на основаніи опытовъ Бодлендера ⁴⁷⁾ и какъ видно изъ слѣдующей таблицы.

Т а в л и ц а XXXI.

Растворимость ClNa въ растворахъ NO_3Na при $15^\circ, 5$.
Концентрація въ 1 л.

NO_3Na	ClNa найд.	ClNa вычисл.
0	317,8	—
75,3	278,9	288,7
132,4	263,1	268,4
215,8	239,8	241,3
281,8	223,0	221,9
338,0	204,0	206,5
378,8	194,0	—
376,4	196,7.	—

Согласіе теоріи съ опытомъ не вполне точное въ зависимости отъ сложности явленія сравнительно съ поглощеніемъ газовъ или распредѣленіемъ веществъ между жидкими фазами.

Въ кривой $y' = e^{-\frac{k}{x}}$ координатами точки перегиба будутъ величины $x = \frac{k}{2}$ и $y' = e^{-2}$. Величина k или $\frac{k}{2}$ является такимъ образомъ естественной мѣрой длины абсциссы точки перегиба, отъ которой зависитъ болѣе крутой или пологій подъемъ кривыхъ. Поэтому, поглотительная способность солянаго раствора можетъ быть характеризована величиной k , т. е. объемомъ одного эквивалента соли, для котораго относительный коэффициентъ распредѣленія равенъ 0,36788 (въ уравненіи $y' = e^{-\frac{k}{x}}$ когда $k = x$, $y' = e^{-1} = 0,36788$). По изслѣдованіямъ И. М. Съченова k является наибольшимъ для сѣрнокислыхъ солей, а наименьшимъ для NO_3, NH_4 . Болѣе наглядно можно характеризовать поглотительную способность растворовъ, вычисливъ относительный коэффициентъ для раствора, содержащаго 1 гр. экв. соли въ 1 литрѣ. Для CO_2 такіе растворы имѣютъ слѣдующіе коэффициенты при $15^\circ, 2$: Na_2SO_4 —0,696; ZnSO_4 —0,730; MgSO_4 —0,727; NaCl —0,790; BaCl_2 —0,794; CaCl_2 —0,794, NaBr —0,798; NaClO_3 —0,799; NaNO_3 —0,826; KCl —0,830; LiCl —0,838, KBr —0,848; KJ —0,856; KCNS —0,886; NH_4Cl —0,896; KNO_3 —0,899 и NH_4NO_3 —0,952. Этотъ рядъ былъ недавно пополненъ П.

Штейнером ⁴³⁾, изучившимъ поглощеніе водорода различными соляными растворами. Изъ его данныхъ оказалось, что наименьшей поглотительной способностью изъ соляныхъ растворовъ обладаютъ растворы не сѣрнокислыхъ солей, а углекислыхъ: для CO_2 , K_2 и CO_2 , Na_2 относительный коэффициентъ равенъ при 15° только 0,711. Растворъ свекловичнаго сахара обладалъ еще меньшей поглотимостью (для 1 gr. sol.), именно 0,680.

По мнѣнію В. Гоффа, ⁴⁴⁾ мѣрой сродства, обнаруживаемаго между раствореннымъ веществомъ и водой, служить величина осмотическаго давленія. Какъ увидимъ ниже, въ дѣйствительности мѣрой этого сродства можетъ служить не самая величина осм. давленія, приблизительно одинаковая для всѣхъ растворенныхъ веществъ и растворителей (кромѣ электролитовъ), но разность между ней и величиной газоваго давленія, какое имѣло бы растворенное тѣло при тѣхъ же температурѣ и объемѣ, будучи превращено въ газообразное состояніе.

Если въ явленіяхъ поглощенія веществъ растворами участвуетъ только вода, присутствующая же соль препятствуетъ поглощенію вслѣдствіе проявленія химическаго сродства между растворителемъ и растворимымъ, то можно ожидать, что между относительными коэффициентами поглощенія и разностью газоваго давленія съ осмотическимъ будетъ существовать нѣкоторая связь. Однакоже, недостатокъ точныхъ опытныхъ данныхъ въ той и другой области (по преимуществу для растворовъ неэлектролитовъ) не позволяетъ провести параллель между этими величинами.

Можно ожидать, что относительный коэффициентъ поглощенія растворомъ какого нибудь вещества будетъ одинаковъ для всѣхъ распредѣляемыхъ веществъ, если только они химически не дѣйствуютъ на растворенное тѣло и не вліяютъ замѣтно на равновѣсіе между нимъ и растворителемъ. Сравнительные результаты опытовъ Съченова, Штейнера и отчасти моихъ помѣщены въ слѣдующей таблицѣ.

Т а б л и ц а XXXII.

Относительн. коэффициенты поглощенія нормальныхъ растворовъ.

	CO_2 , при $15,2^\circ$	H_2 , при 15°	Br_2	J_2
			при 25°	
Na_2SO_4	0,70	0,73	0,74	0,68
K_2SO_4	—	—	0,74	—

ZnSO ₄	0,73	0,77	—	—
MgSO ₄	0,73	0,77	—	—
NaCl	0,79	0,78	—	0,77
CaCl	0,79	0,79	—	—
NaNO ₃	0,83	0,80	0,83	0,86
KCl	0,83	0,83	—	0,81
LiCl	0,84	0,84	—	—

Значительная разница наблюдается только въ поглощеніи сѣрнокислыхъ солей. Зависитъ-ли она отъ ошибокъ опыта или же отъ нарушенія вышеупомянутаго равновѣсія распредѣляемымъ веществомъ — въ настоящее время сказать нельзя. Но близкая поглощаемость различныхъ веществъ растворами одной и той же соли, или даже разныхъ солей, содержащихъ одинаковый электроотрицательный радикалъ, является замѣчательной и заслуживаетъ болѣе подробнаго изученія.

Весьма интересными являются опыты Свѣчнова надъ поглощеніемъ CO₂ водными растворами кислотъ молочной и сѣрной, а также опыты Мюллера надъ поглощеніемъ CO₂ и Любарша надъ поглощеніемъ O₂, H₂ и CO водноспиртовыми растворами.

Коэффициентъ поглощенія CO₂ безводной молочной кислотой при 15°2 равенъ 1,4385; при разбавленіи равнымъ объемомъ воды онъ падаетъ до 0,955, а при концентраціи вдвое меньшей до 0,9355. Послѣ этого коэффициентъ увеличивается нормально: такъ для концентраціи 1 об. C₃H₆O₃ + 7 об. H₂O онъ равенъ 0,970; между тѣмъ какъ $\sqrt{0,9355} = 0,967$. Наименьшее поглощеніе падаетъ приблизительно на составъ C₃H₆O₃. 10 H₂O.

Коэффициентъ поглощенія для SO₄H₂ (моногидрата) при 17° равенъ 0,932 (для воды при той же температурѣ 0,961); по мѣрѣ уменьшенія концентраціи коэффициентъ сначала падаетъ, достигаетъ min. при составѣ SO₄H₂.H₂O (0,666); послѣ этого онъ постепенно увеличивается, не слѣдуя впрочемъ закону Свѣчнова: для состава SO₄H₂. 2H₂O онъ равенъ 0,705, а для SO₄H₂. 58H₂O — 0,857. Замѣчательно, что минимумъ поглощенія приходится точно на гидратъ SO₄H₂. H₂O. Не можетъ-ли болѣе подробная разработка этого метода повести къ констатированію и другихъ гидратовъ сѣрной кислоты, открытых Менделѣевымъ?

О. Мюллеръ ⁵⁰⁾ нашелъ, что минимумъ поглощенія CO₂ водно-

спиртовыми растворами соответствовать составу $C_2H_6O \cdot H_2O$, а максимум отклонения поглощения от арифметической середины между водой и спиртом—составу $C_2H_6O \cdot 3H_2O$. О. Любарский ⁴¹⁾ нашел, что минимум поглощения для всех трех газов (H_2 , O_2 и CO) падает на один и тот-же состав, именно $C_2H_6O \cdot H_2O$.

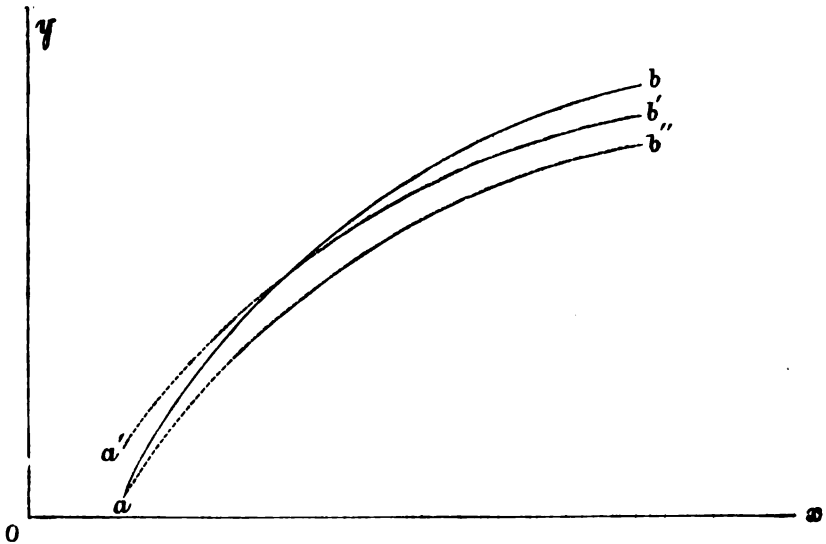
Д. И. Менделѣевъ ⁵³⁾, на основаніи измѣненія удѣльнаго вѣса по составу, нашелъ, что въ растворѣ воды и спирта образуются гидраты: $3 C_2H_6O \cdot H_2O$, $C_2H_6O \cdot 3 H_2O$ и $C_2H_6O \cdot 12 H_2O$. Такимъ образомъ, методъ удѣльныхъ вѣсовъ не можетъ привести къ заключенію о *несомнѣнномъ* существованіи гидрата $C_2H_6O \cdot H_2O$, констатируемаго методомъ поглощенія. Существованіе этого гидрата подтверждается весьма интересными изслѣдованіями Ch. Thwing'a ⁴¹⁾ надъ опредѣленіемъ діэлектрической постоянной водно-спиртовыхъ растворовъ. Эти изслѣдованія интересны въ особенности потому, что изломы или разрывы кривой, выражающей зависимость между свойствомъ и составомъ раствора, соответствуютъ не дифференціальнымъ свойствамъ растворовъ, какъ это наблюдалось до сихъ поръ, а интегральнымъ. По Thwing'у вода съ этиловымъ спиртомъ образуетъ гидраты: $C_2H_6O \cdot 6 H_2O$, $C_2H_6O \cdot 3H_2O$ и $C_2H_6O \cdot H_2O$. Такимъ образомъ, изслѣдованіе иныхъ свойствъ растворовъ, помимо удѣльнаго вѣса, не только подтверждаетъ химическую теорію растворовъ, но и ведетъ къ констатированію новыхъ соединеній, существованіе которыхъ не отражается замѣтно на измѣненіи удѣльныхъ вѣсовъ.

Отступленія отъ закона Сьченова. И. М. Сьченовъ замѣтилъ, что коэффициенты поглощенія соляныхъ растворовъ не вполне точно подчиняются закону $y' = e^{-\frac{k}{x}}$ и обнаруживаютъ двойнаго рода отступленія.

1) Первое отступленіе, незамѣтное (хотя несомнѣнно существующее) въ крѣпкихъ растворахъ, все болѣе и болѣе выступаетъ съ разбавленіемъ; оно обуславливается взаимодействіемъ CO_2 съ растворенной солью и вызываетъ большее валовое поглощеніе CO_2 . Этого отклоненія нѣтъ при поглощеніи CO_2 кислотными растворами или водорода (и вообще совершенно индифферентнаго вещества) соляными. Возможность этого отклоненія, конечно, не предусматривана при выводѣ закона.

2). Второе уклонение, свойственное по преимуществу калиевымъ и аммоніевымъ солямъ (а также кислотамъ) состоитъ въ томъ, что наблюдаемая кривая менѣе выпукла, чѣмъ вычисленная по формулѣ. Если напр. кривая ab (сплошная) изображаетъ коэффициенты, вычисленные по формулѣ Съченова, то дѣйствительно наблюдаемые коэффициенты изобразятся пунктирными кривыми $a'b'$ или ab'' . (Фиг. 1).

Фиг. 1.



Нетрудно видѣть, что это уклонение должно быть свойственно всѣмъ раствореннымъ веществамъ, не дѣйствующимъ химически на распределяемое. Дѣйствительно, при выводѣ закона предполагалось, что при одинаковомъ увеличеніи концентраціи соли вызывается одинаковое измѣненіе коэффициента поглощенія; иначе говоря, что при измѣненіи концентраціи раствора равновѣсіе между солью и водой существенно не измѣняется. По химической же теоріи растворомъ, какъ диссоціирующимъ системъ, прибавленіе растворителя повышаетъ количество химически связанной съ солью воды. Фактически это положеніе сказывается прежде всего въ сжатіи, образующемся при разбавленіи раствора; оно должно сказаться и въ отступленіи отъ закона Съченова въ указанномъ направленіи. Для разбавленныхъ растворовъ (не выше нормальнаго) сжатіе весьма

слабо; и отступления отъ закона Съченова при этихъ концентраціяхъ падаютъ въ предѣлы ошибокъ, какъ видно изъ моихъ опытовъ надъ поглощеніемъ газообразъ соляными растворами *). Съченовъ въ тѣхъ случаяхъ, когда наблюдается указанное уклоненіе, разлагаетъ коэффициенты поглощенія на два компонента, изъ которыхъ одинъ измѣняется по формулѣ $y' = e^{-\frac{k}{x}}$, а второй возрастаетъ пропорціонально концентраціи:

$$y'' = \sqrt{x} u + \frac{v}{x}$$

Для поясненія этихъ уклоненій возьмемъ для примѣра поглощеніе водорода растворами поташа по опытамъ Штейнера.

Т а в л и ц а XXXIII.

Кол. гр. экв. въ 1 л.	9	8	7	6	5	4	3	2	1
1) y' наблюден.	0,0814	0,0918	0,110	0,145	0,198	0,270	0,372	0,514	0,711
2) $y' = e^{-\frac{k}{x}}$	—	0,107	0,142	0,187	0,248	0,328	0,433	0,572	0,756
3) $y'' = \sqrt{x} u + \frac{v}{x}$	0,0948	—	0,127	0,157	0,203	—	0,367	0,507	0,710

При вычисленіи 2-й строки концентрація 9 нормального раствора принята за начальную; для 3-ей строки величины u и v вычислены изъ 8 и 4-хъ норм. растворовъ, причемъ концентрація 8 нормального раствора принята за начальную; для нея $u=0,0610$ и $v=0,0484$.

Такое же уклоненіе отъ формулы $y' = e^{-\frac{k}{x}}$ хотя и въ болѣе слабой степени, мы видимъ и при поглощеніи водорода растворами NO_3Na . Для CO_2 это уклоненіе незамѣтно, такъ какъ по мѣрѣ разбавленія раствора величина химическаго поглощенія ея солирой сказывается все болѣе и болѣе.

Такимъ образомъ, законъ Съченова (подобно напр. закону Бойля) представляетъ первое приближеніе къ истинной зависимости между величиной поглощенія и концентраціей соли.

*) Въ этихъ опытахъ я преслѣдовалъ свою цѣль—примѣненіе закона Съченова къ изученію явленій равновѣсія; поэтому и не опредѣлялъ поглощенія газообразъ крѣпкими растворами.

Основнымъ выводомъ изъ изученія поглощенія веществъ растворами является слѣдующій:

Растворенное вещество вытѣсняетъ распределяемое тѣло; поэтому, увеличеніе растворимости или поглощенія тѣла всегда служитъ признакомъ химическаго взаимодействія его съ раствореннымъ веществомъ.

ГЛАВА II.

Примѣненіе метода распредѣленія къ изученію твердыхъ растворовъ.

Однородные твердые комплексы нѣкоторыхъ веществъ, какъ напримѣръ сплавы, стекла, изоморфныя смѣси, сложные силикаты и т. п., съ давнихъ поръ химики относили къ категоріи соединенийъ неопредѣленнаго состава. Характерной особенностью этихъ комплексовъ является ихъ способность не нарушать своей однородности отъ прибавленія избытка по крайней мѣрѣ одной изъ составныхъ частей. Такимъ же свойствомъ обладаютъ и жидкіе растворы. Поэтому естественной является мысль, что жидкіе растворы и упомянутыя однородныя твердыя смѣси суть комплексы одной и той же природы.

Однако же, до самаго послѣдняго времени въ пользу такого взгляда существовали лишь отрывочныя наблюденія и только качественного характера. Такъ, подобно полной растворимости двухъ жидкостей другъ въ другъ существуютъ изоморфныя тѣла, способныя смѣшиваться во всѣхъ пропорціяхъ, напримѣръ K_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ ⁵³), квасцы калия, таллія и аммонія и проч.

Но есть изоморфныя смѣси, подобныя неполной растворимости двухъ жидкостей, напримѣръ фенола и воды. Таковы: $KClO_3$ и $TiClO_3$, магнезіальный (ромбич. сист.) и желѣзный (монокл. сист.) куноросы и проч. Изоморфная смѣсь этихъ послѣднихъ даетъ съ одной стороны кристаллы моноклинической системы съ содержаніемъ отъ 0 до 54% $SO_4Mg \cdot 7H_2O$; съ другой—кристаллы ромбической системы съ содержаніемъ отъ 81% до 100% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Retgers, l. c.). Смѣшанныхъ кристалловъ отъ 54% до 81% не образуется совсѣмъ, подобно тому, какъ при 50° возможны растворы воды и фенола отъ 0 до 10% (водный слой) и отъ 63 до 100% (феноловый слой) фенола (В. Алексѣевъ ⁵⁴).

AgNO_3 (ромбич. сист.) и NaNO_3 (гексаг. сист.), а также AgClO_3 (квадр. сист.) и NaClO_3 (правильн. сист.) представляют примѣры, аналогичные растворимости твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ: натровая селитра способна растворять до 52% AgNO_3 , образуя кристаллы гексагональной системы, а AgNO_3 почти совсѣмъ не растворяетъ селитры (Retgers, l. c.).

Подобно этой видѣвшей аналогіи между твердыми и жидкими растворами не разъ была констатирована болѣе глубокая, напр. относительно существованія подвижности частицъ твердаго тѣла, обуславливающей явленія, подобныя диффузии. Spring⁵⁵⁾ наблюдалъ что при прессованіи тѣсной смѣси эквивалентныхъ количествъ BaSO_4 и Na_2CO_3 происходитъ превращеніе съ образованіемъ BaCO_3 и Na_2SO_4 , ограниченное предѣломъ (до 20% образующихся BaCO_3 и Na_2SO_4); обратно, при прессованіи смѣси Na_2SO_4 и BaCO_3 происходитъ обмѣнное разложеніе, ограниченное тѣмъ же предѣломъ. Разъ начавшаяся при содѣйствіи давленія реакція продолжается и по прекращеніи давленія: обмѣнное разложеніе, доведенное при содѣйствіи давленія до 73%, достигаетъ предѣла (80%) въ теченіе 7 дней уже послѣ прекращенія давленія. Подобная реакція возможна лишь вслѣдствіе проникновенія частицъ одного изъ твердыхъ веществъ въ частицы другаго, а существованіе предѣла—на возможность подвижнаго равновѣсія между ними.

Процессъ фабрикаціи цементной стали основанъ также на явленіи диффузии твердаго углерода въ твердое желѣзо. Кольсонъ,⁵⁶⁾ внимательно изучившій этотъ процессъ, нашель, что и желѣзо способно проникать въ порошокъ угля при 250°. Явленія диффузии при этихъ процессахъ вполне аналогичны явленіямъ диффузии въ жидкостяхъ; напр. количество продиффундировавшаго вещества—*ceteris paribus*—пропорціонально продолжительности диффузии; концентрація убываетъ по мѣрѣ удаленія отъ источника диффузии приблизительно по тѣмъ же законамъ, какъ и для жидкихъ растворовъ и проч. Кольсонъ наблюдалъ также, что платина, окруженная порошкомъ угля, несодержащаго кремнія, способна впитывать кремній изъ тигля, въ которомъ платина съ углемъ нагрѣвались. Біолль⁵⁷⁾ наблюдалъ, что уголь способенъ диффундировать чрезъ вещество, неспособное съ нимъ соединяться химически, напримѣръ чрезъ фарфоровый тигель. На явленія подвижности частицъ въ

твердыхъ тѣлахъ упоминаютъ и недавніе опыты Spring'a ⁵³⁾ надъ сплавляніемъ однородныхъ и разнородныхъ металловъ при температурахъ, далеко не достигающихъ точекъ плавленія ихъ.

Еще болѣе поразительны приѣтры передвиженія твердыхъ частицъ въ стеклахъ. Гельмогольтцъ показалъ, что твердое стекло проводитъ электричество подобно электролиту, т. е. электропроводимость сопряжена здѣсь съ подвижностью іоновъ. Варбургъ ⁵⁴⁾ наблюдалъ, что горный хрусталь по направленію главной оси проводитъ электричество, если анодомъ служить амальгама натрія (а также литія), а катодомъ ртуть, причемъ натрій переходитъ отъ анода къ катоду въ количествѣ, требуемомъ закономъ Фарадея. Стекло, по ихъ наблюденіямъ, проводитъ электричество съ одинаковымъ успѣхомъ по всѣмъ направленіямъ, принимая мутный молочный видъ *).

Этихъ данныхъ достаточно для заключенія, что внутри твердыхъ тѣлъ возможно передвиженіе частицъ, обуславливающее нѣкоторое подобіе осмотическаго давленія. Конечно, прямое опредѣленіе этого давленія въ настоящее время невозможно: оно весьма затруднительно и для жидкихъ растворовъ. Поэтому необходимо обратиться къ косвеннымъ методамъ его опредѣленія. Какъ известно, для косвеннаго опредѣленія осмотическаго давленія въ жидкихъ растворахъ существуетъ три метода: пониженіе упругости паровъ растворителя (или упругости раствора—растворимости), измѣненіе точки плавленія растворителя и методъ распредѣленія. Въ примѣненіи къ твердымъ растворамъ мы имѣемъ лишь отрывочныя свѣдѣнія относительно пониженія упругости паровъ. Такъ, Напер ⁵⁵⁾ наблюдалъ, что въ кристаллахъ воднаго дитіоновокислаго свинца диссоціаціонная упругость уменьшается, если къ нимъ подмѣшеть изоморфную соль кальція или стронція; Леманъ ⁵⁶⁾ наблюдалъ, что изоморфныя смѣси обнаруживаютъ меньшую склонность къ выѣтриванію, чѣмъ ихъ составныя части; по даннымъ Клоке ⁵⁷⁾, насыщенные растворы калиевыхъ и аммоніевыхъ квасцовъ при смѣшеніи выдѣляютъ изоморфную смѣсь вододтѣе уменьшенія растворимости или упругости раствора; то же замѣчается и для смѣси желѣзныхъ и глиноземныхъ квасцовъ.

*) См. также Ж. 1894, (2, 139).

Какъ увидимъ ниже, между измѣненіемъ точки плавленія и осмотическимъ давленіемъ въ твердыхъ растворахъ не можетъ быть той простоты, какъ это мы видимъ въ жидкихъ растворахъ; поэтому, этотъ методъ получилъ лишь весьма ограниченное примѣненіе. Такимъ образомъ, методъ распределенія является въ настоящее время единственнымъ, пригоднымъ для изученія свойствъ твердыхъ растворовъ.

Ученіе о твердыхъ растворахъ вступило въ новую фазу развитія—съ количественной стороны—со времени появленія по этому вопросу изслѣдованій В. Гоффа³⁾.

Выше мы видѣли, что законъ Генри является слѣдствіемъ закона осмотическаго давленія, допуская, что вещество находится въ одинаковомъ молекулярномъ состояніи въ обѣихъ фазахъ, между которыми оно распределяется. Обратное: если вещество распределяется между двумя фазами по закону Генри, то оно равномерно на подобіе раствора и имѣетъ одинаковый молекулярный вѣсъ въ обѣихъ фазахъ. На этомъ положеніи В. Гоффъ и установилъ понятіе о твердыхъ растворахъ, доказавъ, что водородъ поглощается водородистымъ палладіемъ, образуя твердый гомогенный комплексъ, подобный раствору. Такое же мнѣніе онъ высказалъ и относительно комплекса твердаго бензола съ тиоэтаномъ и *m*-крезола съ феноломъ.

Вліяніе температуры на диссоціацію Pd_2H было изучено Тростомъ и Готтсгейлемъ⁴⁾. Согласно съ теоріей диссоціаціи, упругость Pd_2H при определенной температурѣ является постоянной, независимой отъ количества водорода, связаннаго съ палладіемъ; при 100° эта упругость равна 225 мм. Но коль скоро водорода поглощено больше, чѣмъ требуется по формулѣ Pd_2H (600 объемовъ), общее количество водорода, поглощеннаго палладіемъ, будетъ находиться въ зависимости отъ давленія. Если избытокъ поглощеннаго водорода представляетъ его растворъ въ Pd_2H съ молекулярнымъ вѣсомъ H_2 , то между этимъ избыткомъ и концентраціей водорода въ газообразной фазѣ (давленіемъ) должно существовать постоянное отношеніе, что и видно изъ прилагаемой таблицы; V —означаетъ количество объемовъ водорода, поглощеннаго 1 об. палладія, P —соотвѣтствующую упругость водорода и H —отношеніе упругости къ количеству объемовъ водорода, раствореннаго въ Pd_2H ($V-600$).

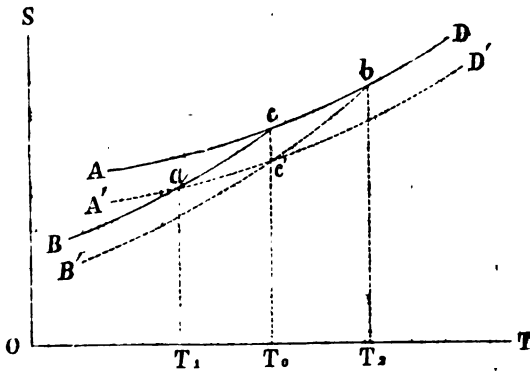
Т а в л и ц а X X X I V .

Поглощеніе водорода водородистымъ палладіемъ.
Сплавлен. палладій. Губчатый палладій.

V	Сплавлен. палладій.		V	Губчатый палладій.	
	P	$H = \frac{P}{V - 600}$		P	H
809	1428	6,8	775	715	4,1
743	909	6,4	743	493	3,5
700	598	6,0	718	361	3,0
673	454	6,3	684	247	3,0
642	353	8,4			

Коэффициентъ распредѣленія является въ достаточной степени постояннымъ, въ особенности, если принять во вниманіе, что и для жидкихъ растворовъ онъ далеко не всегда постояненъ вслѣдствіе побочныхъ причинъ.

Для жидкихъ растворителей извѣстно, что точка замерзанія ихъ понижается пропорціонально количеству раствореннаго вещества и что пониженіе находится въ простой зависимости отъ осмотического давленія растворимаго.



Фиг. 2.

Если AD есть кривая упругости насыщенныхъ паровъ растворителя, A'D' тоже кривая для жидкаго раствора, BC—кривая упругости твердаго растворителя, то кривая упругости твердаго раствора представится линіей B'C', параллельной BC. Точка замерзанія жидкаго раствора соответствуетъ одинаковой упругости твердаго растворителя и жидкаго раствора и лежитъ на пересѣ-

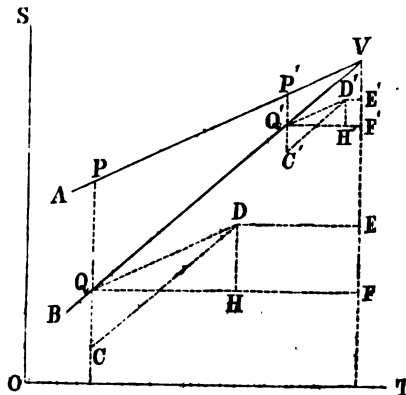
ченіи этихъ линій въ точкѣ a ; точка замерзанія понижается на $T_0 - T_1$. Точка замерзанія твердаго раствора будетъ также соответствовать одинаковой упругости твердаго раствора и жидкаго растворителя, т. е. соответствовать точкѣ b . Здѣсь, слѣдовательно, мы должны ожидать повышенія точки замерзанія на $T_2 - T_0$. Дѣйствительно, такое повышение неоднократно наблюдалось; напр. по опытамъ Ferratini и Garrelli ⁶⁴) происходитъ повышение точки замерзанія бенантрена отъ прибавленія карбазола и антрацена, а также для многихъ изоморфныхъ смѣсей, изслѣдованныхъ Кюстеромъ ⁶⁵). Но въ дѣйствительности той пропорціональности между количествомъ растворимаго и повышеніемъ точки замерзанія, какая ожидается по теоріи, никогда не наблюдалось. Въ самомъ дѣлѣ, для жидкихъ растворовъ согласіе теоріи съ опытомъ возможно лишь въ томъ случаѣ, когда вымерзаетъ только чистый растворитель. Поэтому, и для твердыхъ растворовъ согласіе будетъ лишь въ томъ маловѣроятномъ случаѣ, когда при плавленіи раствора выплавляется чистый растворитель, не содержащій раствореннаго вещества.

Однакоже, теоретически нетрудно предвидѣть законности и для тѣхъ случаевъ, когда вещество распределяется извѣстнымъ образомъ между твердымъ и жидкимъ растворителями.

Пусть AV (Фиг. 3) есть кривая упругости жидкаго растворителя, BV —твердаго растворителя и V —точка его плавленія; QD —кривая упругости жидкаго раствора. Если при замерзаніи выдѣляется чистый растворитель, то точка замерзанія раствора будетъ находиться въ точкѣ Q ; если же при замерзаніи выдѣлится твердый растворъ, то упругость его будетъ меньше упругости твердаго растворителя на величину QC ; кривая упругости его изобразится линіей QD и D дастъ намъ точку замерзанія раствора, лежащую выше теоретической ($FQ - QN = FN$). При иной концентраціи, меньшей, чѣмъ предъидущая, кривая упругости жидкаго раствора будетъ $Q'D'$, твердаго— $C'D'$; повышение точки замерзанія равно $Q'N'$ соответственно наблюдаемому пониженію $F'N'$ вмѣсто ожидаемаго $Q'F'$ въ томъ случаѣ, когда вымерзаетъ чистый растворитель.

Такое ненормальное пониженіе дѣйствительно наблюдалось. Эйзмаль ⁶⁶) для m —крезола въ фенолѣ нашелъ молекулярное пониженіе равнымъ 49 вмѣсто 70—74 теоретическихъ; между тѣмъ

для *p*—крезола депрессія оказалась нормальной. Причину аномалии онъ склоненъ былъ относить къ совместной кристаллизаціи растворимаго съ растворителемъ. «Такъ какъ, говоритъ онъ, осмотическій законъ В. Гоффа въ теоретической постановкѣ предполагаетъ вымерзаніе совершенно чистаго растворителя, то вліяніе изоморфной сокристаллизаціи нельзя подвергнуть контролю. Быть можетъ отъ этого же зависитъ и аномалия депрессіи фенола въ присутствіи *m*—крезола. Известно, насколько трудно отдѣлить другъ отъ друга путемъ кристаллизаціи или перегонки сосѣдніе гомологи вообще и гомологи фенола въ частности; а *m*—крезолъ способенъ даже кристаллизоваться подъ вліяніемъ брошеннаго въ него кристалла фенола. Поэтому, изоморфныя тѣла, кановыми являются по большей части сосѣдніе гомологи, не могутъ служить растворителями при опредѣленіи молекулярнаго вѣса (стр. 509). Для этого нужно выбирать такой растворитель, который по возможности легко растворялъ бы данное тѣло (стр. 512)». Эти случаи аномалии нельзя объяснить тѣмъ, что растворенное вещество выпадаетъ рядомъ съ растворителемъ, не входя съ нимъ въ гомогенную комбинацію; въ этомъ случаѣ для слабыхъ концентрацій получалась бы нормальная депрессія; начиная же съ опредѣленной концентраціи, когда растворъ при температурѣ замерзанія является насыщеннымъ, прибавленіе вещества не понижало бы болѣе точки замерзанія. Такие случаи действительно наблюдались, напр. для бензофенон-оксима въ уксусно-кисломъ растворѣ ⁶⁷⁾.



Фиг. 3.

Если же при охлажденіи выдѣляется твердый растворъ, то вліяніе этого явленія должно быть, какъ показалъ В. Гоффъ, именно

такимъ, какъ наблюдавъ Эйманъ для раствора ш-крезола въ фенолѣ, т. е. выпаданіе твердаго раствора должно постоянно понижать депрессию замерзанія. Для твердаго раствора, находящагося въ соприкосновеніи и равновѣсїи съ жидкимъ, будетъ существовать постоянный коэффициентъ распределенія вещества между твердымъ и жидкимъ растворителями, если только молекулярный вѣсъ вещества въ обоихъ фазахъ одинаковъ. Въмѣсто отношенія концентрацій можно взять отношеніе пониженій упругости паровъ обоихъ растворовъ или

$$\frac{PQ}{QC} = \frac{P'Q'}{Q'C'} \text{ или } \frac{PQ}{P'Q'} = \frac{QC}{Q'C'}$$

Но $\frac{PQ}{P'Q'} = \frac{QF}{Q'F'}$ и $\frac{QC}{Q'C'} = \frac{QD}{Q'D'} = \frac{QH}{Q'H'}$; отсюда

$$\frac{QF}{Q'F'} = \frac{QH}{Q'H'} \text{ и } \frac{QF}{QH} = \frac{Q'F'}{Q'H'} \text{ или } \frac{QF}{Q'F'} = \frac{FH}{F'H'}$$

Отношеніе между наблюдаемыми депрессіями и теоретически ожидаемыми постоянно и не зависитъ отъ концентраціи. Постоянное же отношеніе должно существовать между теоретическими депрессіями и дополненіями наблюдаемыхъ до теоретическихъ. Это отношеніе и будетъ представлять коэффициентъ распределенія вещества между жидкимъ и твердымъ растворителями (въмѣсто отношенія $\frac{PQ}{QC}$ можно взять равное ему $\frac{QF}{QH}$).

Нормальное пониженіе для 1 gr. mol. вещества на 100 гр. растворителя равно

$$t = \frac{0,02T^2}{q},$$

гдѣ T означаетъ абсолютную температуру замерзанія растворителя, q —скрытую теплоту плавленія 1 гр. растворителя и 0,02—газовую константу R , выраженную въ тѣхъ же единицахъ, что и q —въ настоящемъ случаѣ въ большихъ калоріяхъ. Для бензола величина t равна 53, а для фенола 72. Отсюда для p гр. вещества нормальная депрессія равна $t = \frac{0,02T^2}{Mq} p$, гдѣ M означаетъ

молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества. Для тиофена въ бензолѣ она равна $\frac{53}{84}p$, а для м-крезола въ фенолѣ $\frac{72}{108}p$.

Результаты представлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

Таблица XXXV.

Тиофенъ въ бензолѣ.

р.	Депрессія.	$\frac{53}{84}p$.	Повышеніе (E)	$\frac{53}{84}p$.
0,847	0,34	0,535	0,195	2,74
2,1	0,82	1,325	0,505	2,62
2,84	1,085	1,79	0,705	2,54
3,63	1,385	2,29	0,905	2,53
8,48	3,13	5,354	2,224	2,41
10,22	3,755	6,453	2,698	2,39

Таблица XXXVI.

м-крезолъ въ фенолѣ.

р	Депрессія.	$\frac{72}{108}p$.	Повышеніе (E),	$\frac{72}{108}p$.
0,912	0,403	0,608	0,205	2,97
2,92	1,3	1,947	0,647	3,01
10,96	4,9	7,307	2,407	3,03

Этотъ расчетъ, конечно, не вполне точенъ, такъ какъ концентрація раствореннаго вещества и величина $\frac{0.02T^2}{q} \cdot \frac{p}{M}$ зависятъ отъ количества вымерзшаго твердаго раствора, выдѣленіе котораго отразится на концентраціи жидкаго раствора; однако же, не трудно видѣть, что поправка должна быть незначительна. Означая чрезъ x процентъ вымерзшаго растворителя и чрезъ a — коэффициентъ распредѣленія, находимъ концентрацію жидкаго раствора (въ 100 ч. растворителя) равной

$$\frac{100 ap}{x+a(100-x)} = \frac{p}{1 - \frac{x}{100} \left(\frac{a-1}{a} \right)}.$$

Уклонение отъ p (т. е. концентраціи, принятой при вычислении депрессіи $\frac{0,02T^2}{q} \cdot \frac{p}{M}$) будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ коэффициентъ распредѣленія ближе къ 1, а количество твердаго раствора къ нулю. При опредѣленіи точки замерзанія выпадаетъ обыкновенно очень мало растворителя; принимая его количество одинъ разъ равнымъ 5%, а другой 1%, величину q равной 3, получимъ въ 1-мъ случаѣ концентрацію жидкаго раствора равной 1,034 p , а во второмъ 1,006 p . Отсюда коэффициентъ распредѣленія (для m —крезола) 2,83 и 2,97. Обѣ величины мало отличаются другъ отъ друга и отъ вычисленной на предположеніи, что при замерзаніи выпадаетъ ничтожно малое количество твердаго раствора. Быть можетъ, этому влиянію нужно приписать незначительное измѣненіе величины $\frac{0,02T^2}{qME} p$ съ концентраціей.

Для строгаго доказательства положенія, что въ рассмотрѣнныхъ нами случаяхъ имѣется дѣйствительно твердый растворъ, необходимо опредѣлить какъ составъ выпавшаго твердаго раствора, такъ и его количество.

V. Bijlert, ⁽⁶³⁾ ученикъ В. Гоофа, изучилъ съ количественной стороны составъ осадковъ, полученныхъ при замерзаніи растворовъ тіофена въ бензолъ, m —крезола въ фенолъ, β —нафтола въ нафталинъ и сурьмы въ оловъ. Затрудненіе при опредѣленіи состава твердаго раствора состояло въ томъ, что отъ выпавшихъ кристалловъ невозможно было сполна освободить маточный растворъ. Для опредѣленія количества послѣдняго V. Bijlert воспользовался остроумной идеей Бунге *) — прибавлять къ раствору индифферентныя тѣла, которыя не входили бы въ составъ твердаго комплекса. Для этого при опредѣленіи количества тіофена въ бензолъ служили дифениламинъ и іодъ, для раствора m —крезола въ фенолъ—мочевина и іодъ, для β —нафтола въ нафталинъ іодъ и, наконецъ, для раствора сурьмы въ оловъ — серебро. Тіофенъ въ смѣси съ бензоломъ опредѣлялся по количеству сѣры; а фенолъ и m —крезолъ по количеству воды, необходимой для ихъ

*) Бунге ⁽⁶⁴⁾ применялъ этотъ методъ для опредѣленія количества сыворотки крови при отдѣленіи отъ нея кровяныхъ тѣлецъ.

растворения. Однако же этот метод отделения при помощи посредствующего вещества—нельзя назвать вполне точнымъ, такъ какъ незначительная ошибка въ его опредѣленіи вызываетъ большую ошибку въ опредѣленіи состава твердаго комплекса. Действительно, для распределения тиофена между жидкимъ и твердымъ бензоломъ Bijlert получалъ числа: 2,5; 2,3; 6,0; 7,1 и 7,1 (за единицу взята концентрація твердой фазы); для концентрацій же *n*—крезолъ въ твердомъ осадкѣ получились даже отрицательныя значенія. Кроме того, по правилу фазъ (два вещества и 3 фазы) мы здѣсь не имѣемъ типичнаго случая распределения, въ которомъ измѣненіе температуры мало отражается на концентраціи фазъ; во всей широтности эти случаи аналогичны взаимной растворимости двухъ жидкостей. Поэтому, составъ фазъ необходимо опредѣлять при строго опредѣленной температурѣ—именно точкѣ замерзанія раствора; несоблюденіе этого условія должно сильно отразиться на результатахъ.

Весьма интереснымъ является изученіе растворимости изоморфныхъ смѣсей; эти явленія можно разсматривать какъ явленія распределения одного изъ веществъ между твердой и жидкой фазами. Рациональное изученіе этого вопроса какъ съ теоретической, такъ и экспериментальной точки зрѣнія начинается съ Б. Розебума (H. W. Bakhuis Rozeboom)⁷⁶⁾, поставившаго вмѣстѣ съ своими учениками вопросъ о равновѣіи разнородныхъ фазъ на высоту, какой едва ли достигъ какой-либо вопросъ изъ области химической механики.

На основаніи явленій растворимости и правила фазъ можно рѣшить вопросъ о томъ, представляютъ ли изоморфныя смѣси вполне гомогенныя комплексы, или же имѣютъ ламеллярное строеніе*), т. е. неоднородны. Въ первомъ случаѣ при трехъ веществахъ (двѣ соли и вода) имѣемъ три фазы (пары воды, жидкій растворъ и твердый гомогенный комплексъ); слѣдовательно въ явленіи растворенія мы будемъ имѣть случай неопредѣленнаго равновѣсія, когда составъ жидкой фазы зависитъ отъ состава твердой. Во второмъ же случаѣ мы имѣемъ 4 фазы, слѣдовательно,

*) Вопросъ этотъ подробно изложенъ въ „Физической химіи“ Н. Н. Любавина. ОИВ. 1876, стр. 204—205.

вполнѣ опредѣленное равновѣсіе, когда составъ жидкой фазы будетъ всегда одинъ и тотъ-же, независимо отъ состава взятыхъ для равновѣсія кристалловъ. Изслѣдованіе изоморфной смѣси $KClO_3$ и $TlClO_3$ показало что, здѣсь мы имѣемъ вполнѣ гомогенный комплексъ.

На основаніи термодинамическихъ соображеній, подтвержденныхъ экспериментальнымъ путемъ, Розебумъ пришелъ къ заключенію, что изоморфной смѣси опредѣленнаго состава соответствуетъ и растворъ также вполнѣ опредѣленнаго состава для обѣихъ солей; основываясь на законѣ Д. Коновалова, онъ вывелъ нѣсколько случаевъ зависимости между составами твердой и жидкой фазъ какъ для изоморфныхъ веществъ, смѣшивающихся во всѣхъ пропорціяхъ, такъ и для комплексовъ ограниченной растворимости. Одинъ изъ такихъ случаевъ онъ подтвердилъ на растворимости изоморфной смѣси $KClO_3$ и $TlClO_3$ ¹⁾; другой случай былъ констатированъ Фокомъ ²⁾ надъ растворимостью $CuCl_2 \cdot 2SiCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CuCl_2 \cdot 2ClNH_4 \cdot 2H_2O$.

Изоморфные комплексы $KClO_3$ и $TlClO_3$ представляютъ совершенное подобіе съ растворомъ двухъ жидкостей ограниченаго смѣшенія (вода и эфиръ): съ одной стороны образуется растворъ $KClO_3$ въ $TlClO_3$ (до 36,3% молекулъ $KClO_3$), а съ другой растворъ $TlClO_3$ въ $KClO_3$ (до 2,07% молекулъ $TlClO_3$). Крайніе случаи соответствуютъ равновѣсію между 2-мя жидкостями ограниченаго смѣшенія: подобно тому, какъ по закону Коновалова для пары насыщенныхъ растворовъ двухъ жидкостей, растворимыхъ другъ въ другѣ отчасти, должна существовать одна и та же упругость паровъ каждой изъ жидкостей, точно также и для двухъ твердыхъ «насыщенныхъ» растворовъ существуетъ одна и та же «упругость раствора» для каждой изъ составныхъ частей: кристаллы съ содержаніемъ 36,3% $KClO_3$ дали насыщенный растворъ съ содержаніемъ въ 1 л. 7,88 гр. $TlClO_3$ и 46,50 гр. $KClO_3$; кристаллы съ содержаніемъ 2,08% $TlClO_3$ дали растворъ, содержащій въ 1 л. 7,93 гр. $TlClO_3$ и 46,53 гр. $KClO_3$. Не смотря на громадную разницу въ составѣ двухъ «насыщенныхъ» изоморфныхъ комплексовъ, водный растворъ получился вполнѣ тождественный.

По теоріи Нернста, долженъ существовать постоянный ко-

эффицентъ распредѣленія между одинаковыми молекулами, находящимися въ двухъ растворителяхъ; въ данномъ случаѣ молекулы $KClO_3$ въ водномъ растворѣ состоятъ изъ двухъ родовъ: полныхъ молекулъ $KClO_3$ и электролитически диссоциированныхъ, количество которыхъ можно опредѣлять на основаніи теоріи совместной растворимости солей, имѣющихъ одинаковый іонъ, данной Нернстомъ ⁷³⁾ и подтвержденной работами Нойеса ⁷⁴⁾. Зная количество полныхъ молекулъ $KClO_3$ въ растворѣ, на основаніи распредѣленія можно заключить о молекулярномъ состояніи $KClO_3$ въ твердой фазѣ. Если молекулярный составъ въ твердой фазѣ нормаленъ, то должно существовать постоянное отношеніе между первыми степенями концентраціи $KClO_3$ въ твердой фазѣ и концентраціи полныхъ молекулъ $KClO_3$ въ жидкой; если же въ изоморфной смѣси молекулы двойныя, то должно быть постоянное отношеніе $\frac{c^2}{x}$, гдѣ c —есть концентрація полныхъ молекулъ жидкой фазы, а x —концентрація $KClO_3$ въ изоморфной смѣси; если же, наконецъ, молекулы $KClO_3$ въ твердой фазѣ сплошн диссоциированы, то постояннымъ будетъ отношеніе c/x^2 .

На основаніи опытовъ Розебума приводимъ таблицу зависимости между c и x ; c_2 —означаетъ общую концентрацію ClO_3K въ жидкой фазѣ, ξ —степень диссоціи.

Таблица XXXVII.

Распредѣленіе $KClO_3$ между твердой и жидкой фазами.

c_2	ξ	c	x	$1000 \frac{c}{x^2}$	$1000 \frac{c}{x}$	$1000 \frac{c^2}{x}$
0,056	0,70	0,0168	2,0	4,2	8,4	0,14
0,213	0,59	0,0873	12,61	0,55	6,9	0,60
0,327	0,53	0,1536	25,01	0,24	6,1	0,94
0,379	0,50	0,1895	36,30	0,14	5,2	1,00

Наиболѣе постояннымъ является отношеніе c/x ; однакоже, и оно измѣняется настолько значительно, что вполне опредѣленно нельзя заключить о молекулярномъ составѣ $KClO_3$ въ твердой фазѣ.

Возможно, что степень электролитической диссоціи $KClO_3$ въ жидкой фазѣ опредѣлена не вполне точно (причемъ ошибки могли сложиться въ одну сторону); Розебумъ вычислялъ ее на

основаниі опытовъ Нойеса надъ растворимостью смѣси $TiNO_3$ и $TiCl$ и графически экспонировалъ экспериментальныя данныя Нойеса для концентрацій 0,016—0,15 гр. мол. въ литрѣ до 0,4 гр; мол., т. е. почти до втрое большей величины. Нечего говорить, насколько мало надежны результаты подобнаго экспонирования. Кроме того, для значительныхъ концентрацій соли опредѣленіе степени диссоціаціи является неточнымъ, на что указываетъ и Розебумъ. Наконецъ, Розебумъ не обратилъ вниманія на присутствіе въ жидкой фазѣ $TiClO_3$, количество котораго по мѣрѣ возрастанія концентраціи $KClO_3$, уменьшалось; по закону же Съченнова присутствіе его не должно остаться безъ вліянія на распределеніе другаго вещества: оно должно вытѣснять изъ воднаго слоя полныя молекулы $KClO_3$, тѣмъ больше, чѣмъ слабѣе ихъ концентрація. Если принять во вниманіе вліяніе присутствія $TiClO_3$, то непостоянство отношенія c/x должно отчасти сгладиться.

Нернстъ ⁷⁵⁾ думаетъ, что въ данномъ случаѣ уменьшеніе отношенія c/x съ увеличеніемъ концентраціи зависитъ отъ образованія въ изоморфной смѣси нѣкотораго количества двойныхъ молекулъ $KClO_3$, и приходитъ къ «независимому отъ каждаго либо гипотезъ» заключенію:

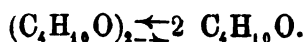
«Максимальная ви́шняя работа расширенія 1 гр. мол. $KClO_3$, находящейся въ разбавленномъ твердомъ растворѣ $TiClO_3$, приблизительно такая же, какъ работа расширенія 1 гр. мол. идеальнаго газа».

Къ твердымъ растворамъ относится, быть можетъ, и продуктъ поглощенія желѣза сѣрнокислымъ баритомъ, образующійся при осажденіи сѣрной кислоты изъ растворовъ, содержащихъ соль окиси желѣза. Янашъ и Рихардсъ ⁷⁶⁾ показали, что при этомъ происходитъ поглощеніе $Fe_2(SO_4)_3$ (такъ что послѣ прокаливанія осадка получается меньше сѣрной кислоты, чѣмъ ее было въ растворѣ) и высказали предположеніе, что при осажденіи образуется двойная соль $Fe_2(SO_4)_3$ и $BaSO_4$. Шнейдеръ ⁷⁷⁾ на основаніи своихъ опытовъ показалъ, что 1) здѣсь не происходитъ осажденія основной соли окиси желѣза; 2) количество осажденнаго желѣза пропорціонально количеству осадка и 3) концентрація желѣза въ водномъ растворѣ вліяетъ на концентрацію его въ осадкѣ. Такъ, при отношеніи въ растворѣ $3Ba : 2Fe$ поглощается

0,0129 г. Fe_2O_3 на 1,475 гр. BaSO_4 ; при отношеніи 3Ba : 4Fe—0,0272 г. Fe_2O_3 ; при отношеніи 3 Ba:6 Fe—0,0258. Отсюда Шнейдеръ заключаетъ, что BaSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ образуютъ растворъ ограниченнаго смѣшенія, такъ какъ избытокъ жѣлѣза въ растворѣ, на-члиная съ извѣстнаго предѣла, не увеличиваетъ его поглощаемости.

Сложность явленія, зависящая отъ того, что молекулярное состояніе жѣлѣзныхъ солей въ водномъ растворѣ намъ неизвѣстно, а также недостатокъ опытныхъ данныхъ не позволяютъ положи-тельно утверждать, что въ данномъ случаѣ мы дѣйствительно имѣ-емъ изоморфную смѣсь или растворъ.

Значительно проще явленія распредѣленія между твердой и жидкой фазами неэлектролитовъ, о молекулярномъ состояніи кото-рыхъ въ жидкихъ растворахъ мы имѣемъ вполне опредѣленное представленіе. Въ этой области мы имѣемъ пока одну работу, именно Кюстера *)), касающуюся распредѣленія этилового эфира между водой и каучукомъ. Исслѣдованіе основано на явленіи пог-лощенія каучуковой массой (одного и того же состава и свойствъ) эфира изъ его воднаго раствора. Методъ состоялъ въ опредѣленіи количества эфира въ водномъ растворѣ по пониженію точки за-мерзанія послѣ прибавленія опредѣленнаго количества эфира и каучука и установленія равновѣсія въ теченіе 4—6 дней (хотя равновѣсіе иногда достигалось чрезъ 1½—2 часа). Количество эфира въ твердой фазѣ опредѣлялось по разности. Коэффициентъ распредѣленія оказался непостояннымъ: отклоненіе указывало на существованіе нѣкотораго количества двойныхъ молекулъ эфира въ каучуковомъ растворѣ *); количество это уменьшалось съ раз-веденіемъ раствора и повышеніемъ температуры—оба явленія указывали на диссоціацію двойныхъ молекулъ эфира по уравненію



При весьма большомъ разведеніи, когда въ каучуковомъ рас-творѣ нужно признать существованіе только простыхъ молекулъ эфира, коэффициентъ распредѣленія равенъ 2,85 при 16½°—18° R (принимая концентрацію жидкой фазы за единицу), а при 0°—0,85.

*) Молекулярный вѣсъ эфира въ водѣ нормаленъ **).

Столь сильное измѣненіе коэффициента, безъ сомнѣнія, находится въ зависимости отъ того, что съ повышеніемъ температуры растворимость фенра въ каучукъ возрастаетъ, а въ водѣ—падаетъ.

Къ области твердыхъ растворовъ относятся, быть можетъ, и продукты поглощенія красящихъ и явныхъ веществъ клетчаткой или другими волокнистыми тѣлами. Едвали какой-либо изъ вопросовъ индустріи является столь сложнымъ и запутаннымъ, какъ вопросъ объ окрашиваніи волокнистыхъ веществъ; не смотря на то, что уже болѣе 100 лѣтъ, какъ этотъ вопросъ занимаетъ умы химиковъ *), онъ еще и теперь далеко отъ окончательнаго разрѣшенія. Въ недавнее время появилась попытка взглянуть на него и съ физико-химической точки зрѣнія. Это—гипотеза Витта ⁷⁹⁾, по которой продукты крашенія относятся къ области твердыхъ растворовъ. По мнѣнію Витта, твердыми растворами являются прочтѣйшіе случаи крашенія, именно продукты окрашиванія субстантивными красками—безъ помощи протравъ. Въ случаѣ же окрашиванія адъективными красками—послѣ предварительнаго пропитыванія волоконъ металлическими или иными протравами, образуется растворъ протравляющаго вещества, съ которымъ и соединяется красящее вещество по типу опредѣленныхъ соединеній.

Въ оправданіе своей гипотезы Виттъ приводитъ слѣдующіе факты. Шелкъ, окрашенный фуксиномъ, не отдаетъ водѣ фуксина (?) обратно потому, что онъ въ водѣ является мало растворимымъ сравнительно съ фиброиномъ шелка; но стоитъ замѣнить воду спиртомъ, какъ фуксинъ переходитъ въ спиртовой растворъ сполна; въ случаѣ воднаго спирта происходитъ распредѣленіе фуксина между твердой и жидкой фазами. Продуктъ поглощенія красящихъ веществъ волокнистыми по оттѣнку очень близокъ съ жидкими растворами ихъ: въ нѣкоторыхъ случаяхъ это сходство замѣчается даже въ явленіяхъ флуоресценціи. Если родаминъ растворить въ спиртовомъ растворѣ какой-либо смолы (въ спиртовомъ лагѣ), то растворъ обнаруживаетъ явленіе флуоресценціи, свойственной напр. и шелку, окрашенному родаминомъ. При испареніи спирта флуоресценція наблюдается до тѣхъ поръ, пока есть

*) Изъ химиковъ прошлаго столѣтія на крашеніе съ теоретической стороны обратили вниманіе Бергманъ и Макеръ, объясняя его съ химической точки зрѣнія.

спиртъ, послѣ полного удаленія: попергаго исчезаетъ и флуоресценція: остается механическое соположеніе (Juxtaposition) молекулъ фоданина съ молекулами смолы, при которомъ, какъ и при всякой механической смѣси красокъ, флуоресценціи не наблюдается.

Для объясненія того, почему фибринатъ шелка сплошь извлекается фуксинъ изъ воднаго раствора, а спиртъ сплошь изъ фибрина, хотя фуксинъ растворимъ и въ водѣ, и въ спиртѣ, Виттъ приводитъ слѣдующія соображенія: «Процессъ крашенія можно поставить въ параллель съ взбалтываніемъ водныхъ растворовъ какихъ либо веществъ съ эфиромъ или другими нерастворимыми въ водѣ растворителями... Такъ какъ резорсинъ въ эфирѣ растворимъ много больше, чѣмъ въ водѣ, то онъ и переходитъ изъ послѣдней въ первый. Вода лишается всего (gesamnten) своего резорсина... Если взбалтывать водный растворъ резорсина съ бензоломъ, то резорсинъ остается въ водномъ растворѣ и не переходитъ въ бензолъ. Причиной этого служить не то, что резорсинъ въ бензолѣ нерастворимъ: онъ въ немъ растворимъ, но растворимость его меньше, чѣмъ въ водѣ. Поэтому-то и предпочитаетъ резорсинъ оставаться раствореннымъ въ водѣ, и лишь небольшое его количество переходитъ въ бензолъ... Если же взбалтывать резорсинъ съ амиловымъ спиртомъ, то онъ въ значительномъ количествѣ переходитъ въ амиловый спиртъ; но процессъ останавливается прежде, чѣмъ *весь* резорсинъ перейдетъ въ амиловый спиртъ. Если снять верхній слой и вновь обработать амиловымъ спиртомъ, то происходитъ вновь распредѣленіе резорсина между обоими растворителями; этотъ процессъ можетъ быть повторенъ много разъ и все таки не удается извлечь изъ воды *весь* резорсинъ. Причина этого въ томъ, что вода и амиловый спиртъ обладаютъ по отношенію къ резорсину почти одинаковой растворяющей способностью»

Какъ мы знаемъ, эти соображенія не вполне согласуются съ явленіями распредѣленія: распредѣленіе происходитъ не только тогда, когда растворимость вещества въ обоихъ растворителяхъ приблизительно одинакова. Если бы соображенія Витта были справедливы, то эфиръ по отношенію къ резорсину обладалъ бы безконечно большей растворяющей способностью, чѣмъ бензолъ; точно также и спиртъ растворялъ бы фуксинъ безконечно больше, чѣмъ вода, чего на самомъ дѣлѣ нѣтъ. При объясненіи явленій крашенія

Виттъ упустилъ изъ виду весьма важный для теоріи крашеній фактъ: въ явленіяхъ поглощенія солеобразныхъ красящихъ веществъ, какъ и металлическихъ протравъ, происходитъ разложеніе ихъ на двѣ части, изъ которыхъ поглощается волокнистыми веществами только одна. Такъ, фуксинъ разлагается на основаніе фуксина, поглощаемое шелкомъ, и на хлористый водородъ, остающійся въ водѣ ⁸⁰). Тоже самое по всей вѣроятности происходитъ и при крашеніи клѣтчатки щелочными солями субстантивныхъ красокъ: поглощается только органическая кислота, щелочь же остается непоглощенной. По крайней мѣрѣ это явленіе строго констатировано по отношенію къ щелочному раствору каварина ^{*)}). Поэтому, съ точки зрѣнія теоріи Витта въ волокнахъ растворяется не самое красящее вещество, какъ думаетъ онъ, а продуктъ его гидролиза; при какомъ предположеніи была бы понятна роль нѣкоторыхъ веществъ, употребляемыхъ при крашеніи и способствующихъ выдѣленію поглощаемыхъ веществъ, напр. виннаго камня при крашеніи шерсти и шелка сульфосолями азокрасокъ. Прибавленіе солей (ClNa, PO₄Na₂H, CO₃K₂, CO₃Na₂ и т. д.), повидимому совершенно индифферентныхъ при крашеніи клѣтчатки субстантивными азокрасками, также было бы понятно. Растворъ чистаго бензопурпурина, т. е. толидинъ-азо-натіоновоокислаго натрія, окрашиваетъ клѣтчатку слабо; но стоитъ прибавить крѣпкаго раствора одной изъ указанныхъ солей, какъ поглощительная способность клѣтчатки усиливается весьма значительно. Съ формальной стороны явленіе аналогично распределенію веществъ между растворителемъ и соевыми растворами. Не примѣнимъ-ли заковъ Сьченова и въ этомъ случаѣ?

Для сужденія о природѣ продуктовъ крашенія прежде всего необходимо рѣшить вопросъ, представляютъ-ли они разнородные или однородные комплексы. Въ первомъ случаѣ мы будемъ имѣть явленіе химическаго обмѣна или поглощенія съ образованіемъ опредѣленныхъ или неопредѣленныхъ соединеній. Во второмъ же случаѣ мы, дѣйствительно, будемъ имѣть комплексъ, аналогичный изоморфнымъ смѣсямъ или растворамъ. Рѣшить этотъ вопросъ возможно, пользуясь правиломъ фазъ: въ случаѣ разнородно-

^{*)} По частному сообщенію О. К. Миллера.

сти продукта крашения мы будемъ имѣть двѣ фазы, а въ случаѣ однородности—только одну. Въ обычныхъ явленіяхъ крашенія мы имѣемъ 4 участвующихъ въ равновѣсія вещества: волокнистое (разсматривая его совершенно однороднымъ, напр. клѣтчатку), воду и окрашивающее вещество, разлагающееся при процессѣ на два; фазъ же будемъ имѣть или три (пары воды, жидкій растворъ и твердый гомогенный комплексъ), или четыре (твердый комплексъ будетъ состоять изъ двухъ фазъ). Въ обоихъ случаяхъ мы будемъ имѣть несовершенно разнородное равновѣсіе, хотя и различной степени совершенства; въ чемъ должно заключаться различіе, мы пока не знаемъ *). Поэтому, для рѣшенія интересующаго насъ вопроса необходимо обратиться къ простѣйшимъ случаямъ поглощенія волокнистыми веществами, когда поглощаемое вещество являлось бы унитарнымъ, неразлагаемымъ при процессѣ. Случаи такого поглощенія, вѣроятно, нѣрѣдки, но извѣстно ихъ мало, а изучено еще меньше. Причина этого заключается въ томъ, что эти наиболѣе цѣнные для теоріи крашенія случаи наименѣе пригодны въ практикѣ. Такъ какъ по даннымъ Knecht'a и Appleyard'a ⁸¹⁾ поглощающее вещество шерсти и даже шелка является неоднороднымъ (по отношенію къ послѣднему едва-ли, впрочемъ, справедливо), то мы остановимся только на клѣтчаткѣ, которой поглощаются безъ предварительнаго разложенія слѣдующія вещества: пикриновая кислота, индиготинъ—дисульфокислота, танинъ, биксинъ, куркуминъ и т. п. Съ количественной стороны до самаго послѣдняго времени было изучено только поглощеніе танина, именно Ю. Кехлиномъ ⁸²⁾ и Knecht'омъ и Kershaw'омъ ⁸³⁾; но и здѣсь мы не находимъ отвѣта на интересующій насъ вопросъ, такъ какъ равновѣсія распределенія ни въ одномъ случаѣ не наблюдались.

Для рѣшенія вопроса мнѣ казалось пригоднымъ изученіе явленія поглощенія клѣтчаткой іода, окрашивающаго ее въ бурый цвѣтъ. Но изученіе равновѣсія показало, что клѣтчаткой поглощается не только іодъ, но и іодистый металлъ, находящійся въ водномъ растворѣ вмѣстѣ съ іодомъ. Дѣйствительно, самъ по себѣ іодъ не поглощался клѣтчаткой ни изъ воднаго, ни изъ эфирнаго, ни изъ

*) Безъ сомнѣнія, въ непродолжительномъ времени физическая химія поставитъ на очередь и этотъ вопросъ.

ОС₂—раствора. Къ тѣмъ же результатамъ привелъ и анализъ продукта поглощенія: оказалось, что на 1 мол. іода поглощается около 1 мол. іодистаго металла или JH *). Поэтому, изученіе явленія поглощенія іода клетчаткой, представляющаго одинъ изъ весьма интересныхъ примѣровъ химическаго равновѣсія, не могло служить для рѣшенія интересующаго насъ вопроса.

Недавно Г. Шмидтъ ⁴⁾ произвелъ опыты распределенія пикриновой кислоты между клетчаткой и водой, а также эозина и малахитовой зелени между шелкомъ и водой. Методомъ для опредѣленія количества красящихъ веществъ въ растворѣ до и послѣ поглощенія служило опредѣленіе электропроводности раствора. Что касается поглощенія эозина и малахитовой зелени шелкомъ, то едва-ли этотъ методъ можно рекомендовать для опредѣленія количества поглощеннаго вещества и оставшагося въ растворѣ, такъ какъ ни въ какомъ случаѣ нельзя допустить, чтобы эозинъ или малахитовая зелень сплошь поглощались шелкомъ, какъ таковые. Поэтому, мы останавливаемся на поглощеніи пикриновой кислоты. Вотъ данныя его опытовъ:

Т а в л и ц а XXXVIII.

Распределеніе пикриновой кислоты между водой и клетчаткой.

c_1	c_2	c_1/c_2
0,0885	0,115	1,5
0,038	0,097	2,6
0,0218	0,059	3,1
0,009	0,035	3,9

c_1 означаетъ количество (въ граммахъ) пикриновой кислоты въ 10 сс. воднаго раствора, а c_2 —въ 10 гр. клетчатки.

Результаты этихъ опытовъ являются весьма интересными: **) во 1-хъ, составъ жидкой фазы не остается постояннымъ, но нахо-

*) Это явленіе и послужило причиной болѣе детальнаго изученія состоянія галогеновъ въ растворахъ галогенныхъ металловъ.

**) Присутствіе незначительнаго количества въ клетчаткѣ минеральныхъ солей, о чемъ упоминаетъ Шмидтъ (несмотря на многократную промывку водой) отразится лишь на точности цифръ, но едва-ли измѣнитъ выводы, какіе получаются изъ опытовъ. Эти опыты были произведены Шмидтомъ дважды и оба раза съ совершенно одинаковымъ результатомъ.

дится въ зависимости отъ состава твердой; слѣдовательно, по правилу фазъ, продуктъ поглощенія пикриновой кислоты клѣтчаткой несомнѣнно однороденъ и можетъ быть рассматриваемъ, какъ растворъ. Во 2-хъ, коэффициентъ распредѣленія *уменьшается* съ увеличеніемъ концентрации. На сколько мнѣ извѣстно, подобнаго рода фактовъ до сихъ поръ не наблюдалось (кромѣ упомянутаго и разобраннаго мной распредѣленія янтарной кислоты между водой и эфиромъ). Пикриновая кислота является хорошимъ проводникомъ электричества, почти такимъ же, какъ сильныя минеральныя кислоты: въ слабыхъ водныхъ растворахъ она почти сплошь является диссоциированной на іоны ⁸⁵). На основаніи же распредѣленія мы должны заключить, что молекулярный вѣсъ ея въ клѣтчаткѣ еще приблизительно вдвое меньше, чѣмъ въ водѣ; т. е. работа выдѣленія ея изъ раствора клѣтчатки еще больше, чѣмъ изъ воднаго. Если опыты Шмидта вѣрны, то этотъ фактъ служитъ несомнѣннымъ указаніемъ на то, что въ основѣ явленій электролитической диссоціаціи лежитъ химическая подкладка *) Поэтому, изученіе явленій поглощенія электролитовъ клѣтчаткой или иными волокнистыми веществами заслуживаетъ полнаго вниманія не только со стороны лицъ, интересующихся крашеніемъ, но и физико-химиковъ.

Г. Шмидтъ утверждаетъ, впрочемъ, что явленія поглощенія красящихъ веществъ мы не можемъ приравнивать растворамъ, такъ какъ «если дѣйствительно понимать процессъ крашенія, какъ «твердый растворъ», то отношеніе между концентраціей краски въ водномъ растворѣ и волоконъ должно бы быть постояннымъ при каждомъ разведеніи». Намъ извѣстно, что это постоянство не представляетъ необходимаго признака раствора. Шмидтъ предлагаетъ свою гипотезу крашенія, по которой «молекулы красящаго вещества располагаются между молекулами волоконъ, не входя съ ними въ химическое соединеніе». Очевидно, что такая гипотеза, какъ неподлежащая опытной провѣркѣ, едва-ли можетъ имѣть какое либо значеніе.

*) Данныя Шмидта подтверждаются опытами Георгіевича ⁸⁶) надъ распредѣленіемъ индиготинъ-дисульфидной кислоты между водой и шелкомъ: молекулярный вѣсъ кислоты въ шелкѣ оказывается приблизительно вдвое меньше, чѣмъ въ водѣ.

Г Л А В А III.

Примѣненіе метода распредѣленія къ изученію явленій равновѣсія.

Отступленіе отъ закона Генри (простаго или потенцированнаго) объясняются, какъ мы видѣли, измѣненіемъ молекулярнаго состоянія веществъ съ перемѣной концентраціи. Если распредѣленіе происходитъ между двумя чистыми растворителями, то отступленія находятъ объясненіе въ явленіи диссоціаціи сложныхъ молекулъ вещества на простѣйшія при постоянной температурѣ и перемѣнномъ объемѣ. Явленіе диссоціаціи можетъ быть изучено на основаніи явленій распредѣленія. Если-же въ одномъ изъ растворителей растворено какое нибудь вещество (напр. соль), измѣняющее коэффициентъ поглощенія, то при этомъ можетъ быть два случая: 1) коэффициентъ поглощенія уменьшается, но относительный коэффициентъ для одной и той же концентраціи соли остается постояннымъ при перемѣнѣ концентраціи распредѣляемаго вещества; въ этомъ случаѣ зависимость между коэффициентомъ поглощенія и концентраціей соли выражается закономъ Сьченова. 2) Коэффициентъ поглощенія увеличивается и обыкновенно не остается постояннымъ при перемѣнѣ концентраціи: въ этомъ случаѣ образуется химическое соединеніе распредѣляемаго вещества съ раствореннымъ и, какъ таковое, можетъ быть изучено на основаніи явленій распредѣленія. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ величина химическаго поглощенія не зависитъ отъ концентраціи вещества въ другой фазѣ; это значитъ, что оно образовало съ раствореннымъ веществомъ соединеніе постояннаго состава (напр. въ случаѣ поглощенія CO_2 углекислымъ натромъ при обыкновенной температурѣ и давленіяхъ выше 30 мм. ртутнаго столба). Мы

разсмотримъ только случаи примѣненія метода распредѣленія къ изученію химическихъ соединеній переменнаго состава, когда величина химическаго поглощенія вещества измѣняется съ измѣненіемъ концентраціи его въ другой фазѣ.

Явленія термолитической диссоціаціи при распредѣленіи вещества между чистыми растворителями.

Означивъ чрезъ x количество простыхъ молекулъ въ какой-либо средѣ, чрезъ $c-x$ — двойныхъ и чрезъ k — константу диссоціаціи, мы будемъ имѣть слѣдующую изотерму диссоціаціи:

$$\frac{x^2}{c-x} = k.$$

Количество простыхъ молекулъ можно найти на основаніи распредѣленія вещества съ другой фазой, гдѣ количество ихъ определено по какому либо иному методу. При весьма большомъ разведеніи, когда сложныя молекулы почти сплошь диссоціированы, коэффициентъ распредѣленія приобретаетъ постоянное значеніе, которое и нужно считать коэффициентомъ распредѣленія простыхъ молекулъ.

Простѣйшимъ случаемъ будетъ тотъ, когда вещество весьма мало растворимо въ одномъ изъ растворителей, такъ что при всѣхъ измѣненіяхъ концентраціи молекулярный вѣсъ его остается неизмѣннымъ. Таковъ молекулярный вѣсъ въ водномъ растворѣ этиловаго эфира и брома ⁸⁷⁾: въ обоихъ случаяхъ молекулярный вѣсъ нормаленъ. Таковымъ же можно признать и молекулярный вѣсъ іода въ водномъ растворѣ во 1-хъ потому, что его растворимость въ водѣ въ 100 разъ менѣе, чѣмъ брома; во 2-хъ потому, что мол. вѣсъ іода въ CS_2 , вычисленный на основаніи допущенія постоянства и нормальности его въ водѣ, совпадаетъ въ предѣлахъ ошибокъ опытовъ съ найденнымъ Бекманомъ ⁸⁸⁾ по повышенію точки кипѣнія CS_2 — раствора.

Приведемъ для примѣра диссоціацію дв. молекулъ эфира въ каучукъ на основаніи опытовъ Кюстера (l. c.). Диссоціація въ этомъ случаѣ не слишкомъ велика, и константа колеблется незначительно.

ТАБЛИЦА XXXIX.
Диссоциация (C, H, O)₂ въ научукѣ.

c	x	c-x	$\frac{x}{\sqrt{c-x}}$
3,85	3,47	0,38	5,63
7,96	6,44	1,42	5,49
12,98	8,78	4,20	4,29
16,14	11,92	4,22	5,80
20,12	14,19	5,93	5,83
24,49	15,85	8,64	5,39
28,82	17,83	10,99	5,38
31,43	19,57	11,86	5,68
35,09	20,72	14,37	5,46
38,09	22,21	15,88	5,57
49,18	25,71	23,47	5,31

Подобнымъ же образомъ можно опредѣлить константу диссоциации для веществъ, весьма сильно диссоциированныхъ, напр. іода въ CS₂, CHBr₃ и CCl₄.

Въ 1-мъ столбцѣ прилагаемыхъ таблицъ дано количество граммъ іода въ 1 г. раствора, во 2-мъ степень диссоциация, равная отношенію предѣльнаго коэффициента къ найденному при данной концентраціи и въ 3-мъ константа $k = \frac{\xi^2}{v(1-\xi)}$, гдѣ v — объемъ одной молекулы іода (въ литрахъ).

ТАБЛИЦА XL.
Диссоциация J₂ въ CHBr₃ при 25°.

A	ξ	k
182,55	0,733	1,5
144,36	0,777	1,5
85,11	0,844	1,9
49,93	0,890	1,8
22,19	0,955	1,7

ТАБЛИЦА XLI.
Диссоциация J₂ въ CS₂ при 25°.

A	ξ	k	По Бекману при 46°.
230	0,861	4,86	
167,6	0,897	6,2	

140,2	0,916	5,5	7,9
122,0	0,934	6,3	
108,3	0,943	5,7	7,9

Незначительная ошибка въ опредѣленіи концентраціи воднаго слоя (напр. на 0,003 гр. въ 1 л.) вызываетъ значительное уклоненіе величины κ . Этимъ видно уже изъ того, что, взявъ низшее значеніе κ ($4,86 \times 254 = 1235$), мы получили довольно хорошее согласіе между вычисленными и найденными концентраціями іода въ водномъ слое. Взявъ среднюю константу (5,7) мы получимъ еще лучшее согласіе (но не полное, такъ какъ, по всей вѣроятности, уклоненіе зависитъ отъ растворимости CS_2 въ водѣ).

Для сравненія приведены константы диссоціаціи J_1 , вычисленные по повышенію точки кипѣнія CS_2 на основаніи данныхъ Бегмана (l. c.).

Т а б л и ц а X L I I .
Диссоціація J_1 въ CCl_4 при 25°.

30,33	0,949
25,61	0,967
16,54	0,994
10,88	0,997
6,966	0,998
4,412	0,991

Вѣдѣствіе почти полной диссоціаціи дв. молекулъ іода величина κ колеблется весьма сильно, хотя вычисленные по формулѣ концентраціи воднаго слоя вполне совпадаютъ съ опытными (таблица XIV).

Двойныя молекулы іода въ CS_2 диссоциированы значительно сильнѣе, чѣмъ въ $CNBr_3$. По мнѣнію Нернста ⁴⁾, диссоціація вещества въ к. н. растворителѣ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше его диэлектрическая постоянная. Здѣсь же мы видимъ обратное: диэлектр. константа для $CNBr_3$ равна 7,42, а для CS_2 — 2,5 (Thwing, l. c.)

Изученіе явленія диссоціаціи нѣсколько усложняется въ томъ случаѣ, если въ каждой изъ фазъ происходитъ измѣненіе мол. в. съ разведеніемъ; но и здѣсь возможно это изученіе, если мол. вѣсъ вещества въ другой фазѣ опредѣленъ по какому-либо другому методу. Нернстъ изучилъ ⁵⁾ явленіе диссоціаціи дв. молекулъ

бензойной и салициловой кислоты въ бензоловомъ растворѣ, зная молекулярное состояніе этихъ кислотъ въ водномъ растворѣ на основаніи электропроводимости.

Если концентрація кислоты дана въ граммахъ (c), то изотерма электролитической диссоціаціи $\kappa = \frac{m^2}{v(1-m)}$ преобразовывается въ слѣдующую $\kappa = \frac{cm^2}{(1-m)M}$ (гдѣ M — молекул. вѣсъ кислоты).

Отсюда

$$m = \frac{kM}{2c} \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{Mk}} - 1 \right)$$

Для бензойной кислоты $M=122$, $k=0,0006$; для салициловой $M=138$; $k=0,00102$ ⁸⁹⁾. Распределеніе кислоты между водой и бензоломъ Нернстъ изучалъ слѣдующимъ образомъ: кислота, взятая по вѣсу, растворялась въ опредѣленномъ объемѣ бензола, къ которому прибавлялось одинаковое количество воды (для бензойной по объему, а для салициловой по вѣсу); послѣ установленія равновѣсія *) количество кислоты опредѣлялось въ водномъ слѣ — бензойной титрованіемъ растворомъ барита, а салициловой — методомъ электропроводимости; концентрація бензоловаго раствора опредѣлялась по разности. Для простыхъ молекулъ бензойной и салициловой кислоты Нернстъ принимаетъ коэффициенты распределенія равными 2,85 и 2,1. Отсюда легко для каждой концентраціи найти количество простыхъ и двойныхъ молекулъ въ бензоловомъ растворѣ и опредѣлить ихъ степень диссоціаціи.

Въ слѣдующихъ двухъ таблицахъ c_2 — означаетъ концентрацію кислоты (въ 100 об. или 544 гр.) въ водномъ слѣ; c_1 — ту же величину для бензоловаго слѣа; ξ — степень электр. диссоціаціи; $c_2(1-m)$ — концентрацію нормальныхъ молекулъ въ водномъ слѣ; m' — концентрацію ихъ въ бензоловомъ слѣ; $c_1 - m'$ — концентрацію двойныхъ молекулъ въ этомъ слѣ и, наконецъ, $\frac{m'^2}{c_1 - m}$ — константу равновѣсія.

*) Вопрежъ даннымъ Вертело, равновѣсіе у Нернста (какъ и у меня) устанавливалось быстро и надежно.

Т а в л и ц а XLIII.
Диссоціація $(C_6H_5COOH)_2$ въ бензолѣ при 20° .

c_2	c_1	m	$c_2(1-m)$	m'	$c_1 - m'$	$\frac{m'^2}{c_1 - m'}$
0,0163	0,0535	0,190	0,0132	0,0377	0,0158	0,090
0,0197	0,0753	0,178	0,0162	0,0462	0,0291	0,073
0,0244	0,099	0,159	0,0205	0,0584	0,0306	0,111
0,0369	0,194	0,132	0,0321	0,0915	0,1025	0,081
0,0452	0,273	0,118	0,0398	0,1135	0,160	0,080
0,0596	0,444	0,104	0,0534	0,1522	0,292	0,079
0,0788	0,737	0,092	0,0716	0,2041	0,533	0,078
0,0976	7,050	0,081	0,0897	0,256	0,794	0,083
0,1500	2,42	0,066	0,1401	0,399	2,02	0,079
0,1952	4,12	0,058	0,1839	0,524	3,60	0,077
0,289	9,7	0,048	0,275	0,784	8,90	0,069

Т а в л и ц а XLIV.
Диссоціація $(C_6H_4(OH)COOH)_2$ въ C_6H_6 при 18° .

0,094	0,0977	0,563	0,0411	0,0863	0,0114	0,65
0,126	0,146	0,532	0,0590	0,124	0,022	0,70
0,210	0,329	0,446	0,1163	0,244	0,085	0,70
0,283	0,533	0,402	0,1693	0,354	0,179	0,70
0,558	1,65	0,307	0,387	0,813	0,84	0,79
0,756	2,81	0,271	0,551	1,16	1,65	0,81
0,912	4,34	0,251	0,683	1,43	2,91	0,70

Средняя константа равна для бензойной кислоты 0,080, а для салициловой 0,72. Выражая ихъ въ тѣхъ же размѣрахъ какъ для диссоціаціи іода, находимъ ихъ равными 0,0065 для бензойной кислоты и 0,0081 для салициловой. Обѣ кислоты, значить, диссоцированы въ бензолѣ приблизительно одинаково. Іодъ же въ $CHCl_3$ и CS_2 показываетъ рѣзкую разницу съ ними, такъ какъ константа его диссоціаціи превосходить въ 200—1000 разъ константы этихъ кислотъ.

Примѣромъ приложенія метода распределенія къ опредѣленію молекулярнаго состоянія веществъ можетъ служить и явленіе распределенія уксусной кислоты между бензоломъ и газообразной фазой, рассмотрѣнное нами въ первой главѣ.

Явленія равновѣсія при распредѣленіи вещества между растворителемъ и растворомъ вслѣдствіе взаимодѣйствія растворенныхъ веществъ.

Вслѣдъ за появленіемъ работъ Бертело и Юнголейша надъ распредѣленіемъ веществъ явилась и попытка примѣнить этотъ методъ къ рѣшенію нѣкоторыхъ простѣйшихъ вопросовъ химической стативы: это «Исслѣдованіе о состояніи солей въ растворахъ» Бертело и С. Мартена ⁹⁰). Исслѣдованіе это касается вопроса о состояніи кислыхъ солей въ водныхъ растворахъ и о распредѣленіи основанія между двумя кислотами. Растворителями взяты вода и этиловый эфиръ. Предварительными опытами Бертело и С. Мартенъ убѣдились, что исслѣдованные ими кислыя соли (кислая уксусно-каліева соль, кислая бензойно-каліева соль, кислая щавелево-каліева и аммоніевы соли, кислая янтарно-каліева и аммоніева соли) не поглощаются эфиромъ какъ въ сухомъ состояніи, такъ и изъ воднаго раствора; поэтому, если эфиръ извлекаетъ изъ воднаго раствора кислой соли вещество кислаго характера, то оно можетъ быть только кислотой. Такъ какъ равновѣсіе между эфирной и водной фазами не зависитъ отъ количества взятаго эфира (лишь бы опыты относились къ одинаковой ацидиметрической концентраціи), то Бертело и С. Мартенъ считаютъ весьма вѣроятнымъ, что равновѣсіе между солью и кислотой существовало въ водномъ растворѣ до дѣйствія на него эфира. Если кислая соль сполна разлагается водой на среднюю соль и кислоту, то свободная кислота должна, по мнѣнію Бертело и С. Мартена, распредѣляться между водой и эфиромъ такъ же, какъ еслибы нейтральной соли не существовало. Если же разложеніе произошло только отчасти, то на основаніи распредѣленія кислоты можно заключить о степени этого разложенія (степени диссоціаціи). Если же, наконецъ, въ водномъ растворѣ не произошло разложенія кислой соли, то и эфиръ будетъ показывать нейтральную реакцію. Однако, не всѣ эти положенія безусловно справедливы. Мы знаемъ, что по закону Съченова присутствіе въ водномъ растворѣ нейтральныхъ продуктовъ измѣняетъ распредѣленіе вещества, и только для слабыхъ растворовъ этимъ влияніемъ можно пренебречь. Поэтому, если это вытѣсненіе не опредѣлено какимъ-либо инымъ способомъ,

то только цѣлый рядъ опытовъ можетъ дать точное заключеніе о степени диссоціаціи кислыхъ солей.

Изъ своихъ изслѣдованій надъ кислыми солями Бертело и С. Мартенъ пришли къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Кислыя соли одноосновныхъ кислотъ (уксусной и бензойной) въ слабыхъ водныхъ растворахъ диссоціированы ополна *).

2) Кислыя соли многоосновныхъ кислотъ диссоціированы лишь отчасти.

3) Количество диссоціированной соли слабо возрастаетъ съ разведеніемъ.

4) Степень диссоціаціи понижается отъ прибавленія избытка какъ нейтральной соли, такъ и свободной кислоты; избытокъ кислоты дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ нейтральной соли.

Всѣ эти выводы указываютъ на существованіе равновѣсія въ водномъ растворѣ между кислой солью, свободной кислотой и нейтральной солью. Однако же, несовершенство и неполнота опытовъ Бертело и С. Мартена не позволяютъ разсмотрѣть подробно это равновѣсіе **).

Другая часть работы Бертело и С. Мартена касается вопроса о вытѣсненіи въ водномъ растворѣ кислоты изъ ея солей при помощи другой кислоты.

Если k и k' суть коэффициенты распредѣленія двухъ кислотъ между водой и эфиромъ и T и T' титры суммы кислотъ въ водѣ и эфирѣ, то, обозначая чрезъ x и y титры отдѣльныхъ кислотъ въ водѣ и kx и $k'y$ въ эфирѣ, имѣемъ два уравненія:

$$\begin{aligned} x + y &= T \\ kx + k'y &= T' \end{aligned}$$

Отсюда

$$x = \frac{Tk' - T}{k' - k} \quad \text{и} \quad y = \frac{T' - Tk}{k' - k}$$

*) Изъ опытовъ Бертело и С. Мартена видно, что въ крѣпкихъ растворахъ соли разложены не сполна; отсюда можно заключить, что и въ слабыхъ растворахъ диссоціація также неполная; только методъ Бертело и С. Мартена не настолько чувствителенъ, чтобы констатировать существованіе недиссоціированной соли.

**) О степени несовершенства опытовъ Бертело и С. Мартена можно судить изъ слѣдующему примѣру: ацидиметрическіе титры щавелевой кислоты и 4-хъ кислой щавелево-каліевой соли по постановкѣ опыта должны быть одинаковы (стр. 449); однако же при титрованіи эфирнаго и воднаго слоевъ титръ свободной кислоты оказался равнымъ 0,00946 gr. въ 1 cc., а кислой соли 0,01006, т. е. на 6% болѣе.

Содержаніе отдѣльныхъ кислотъ можно опредѣлить тѣмъ точнѣе, чѣмъ больше разница между k' и k . Наиболѣе точные результаты получаются, если $k=0$. Такой случай мы имѣемъ для ClH или SO_4H_2 въ разбавленныхъ растворахъ.

Изъ своихъ опытовъ Бертело и С. Мартенъ заключаютъ, что сѣрная и соляная кислоты сполна вытѣсняють уксусную; также дѣйствуетъ и щавелевая кислота (хотя изъ опытовъ Бертело и С. Мартена видно, что вытѣсненіе послѣдней кислотой неполное, въ особенности, если принять во вниманіе, что присутствіе соли или минеральной кислоты должно an und für sich вытѣснять органическую кислоту въ другую среду); что касается щавелевой кислоты и соляной, то первая слабо вытѣсняетъ послѣднюю, образуя кислую соль. Изъ данныхъ Томсена ⁹¹⁾ видно, что, считая жадность ClH за 1, жадность SO_4H_2 будетъ равна 0,49, щавелевой 0,24 и уксусной 0,03 (на самомъ дѣлѣ, жадность уксусной кислоты еще меньше). Вотъ почему вытѣсненіе уксусной кислоты при помощи соляной полное (почти), соляная же кислота лишь отчасти вытѣсняетъ щавелевую.

Оспаривая совершенно основательно выводы Бертело и С. Мартена относительно полного вытѣсненія однихъ кислотъ другими, А. Л. Потылицынъ ⁹²⁾, между прочимъ, утверждаетъ, что вообще методъ распредѣленія не можетъ служить доказательствомъ отсутствія (слѣд. и существованія) раздѣленія основанія между двумя кислотами. Однако же, рассматривая тѣ возраженія, какія приводитъ онъ, нельзя не видѣть, что они не касаются метода распредѣленія по существу.

1) Всякое химическое дѣйствіе требуетъ извѣстнаго времени, иногда весьма значительнаго, такъ какъ «оно—особенно въ растворахъ—происходитъ съ уменьшающейся скоростью и находится въ непосредственной зависимости отъ массъ дѣйствующихъ тѣлъ». Поэтому и продолжительность взбалтыванія, какую употребляли Бертело и С. Мартенъ (часъ или два) нельзя считать достаточной». Это возраженіе можно привести въ упрекъ какому угодно методу: нельзя изучать равновѣсія ранѣе его наступленія. Продолжительность его наступленія, безъ сомнѣнія, находится въ непосредственной зависимости отъ скорости реакціи: мнѣ приходилось

наблюдать его не чрезъ часъ или два, какъ у Бертело и С. Мартена, а чрезъ 3—4 минуты.

2) «Методомъ распредѣленія можно руководствоваться въ вопросѣ о степенѣ смѣсей солей съ кислотами только въ тѣхъ случаяхъ, когда коэффициентъ распредѣленія извлекаемой эфирной кислоты значителенъ. Если же онъ малъ, и эфиръ извлекаетъ значительное количество одной изъ кислотъ изъ воднаго раствора, въ средѣ котораго происходитъ реакція, то, удаляя одинъ изъ продуктовъ дѣйствія, онъ можетъ нарушать ходъ химическаго процесса и тѣмъ самымъ способствовать полному вытѣсненію извлекаемой кислоты» (стр. 302).

Такъ какъ равновѣсіе относится къ дѣйствующей массѣ не всей кислоты (находящейся въ обѣихъ фазахъ), а только кислоты находящейся въ средѣ реагирующихъ веществъ, то совершенно безразлично, — сколько кислоты способенъ поглощать другой растворитель. Ниже мы увидимъ, что для трехъиодистаго калия равновѣсіе одно и то же, взять ли въ качествѣ другой фазы CS_2 (въ 1 л. растворяется 230 гр. іода) или CCl_4 (въ 1 л. растворяется только 30,33 гр.).

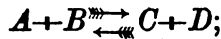
Въ болѣе общемъ видѣ, чѣмъ Бертело и С. Мартенъ, вопросъ о примѣненіи метода распредѣленія къ изученію явленій химическаго равновѣсія рѣшаютъ Аулихъ ²⁾ и Нернстъ ³⁾.

Если въ газообразной или жидкой средѣ устанавливается химическое равновѣсіе между двумя реагирующими веществами, то какъ извѣстно, при этомъ образуются въ общемъ случаѣ четыре тѣла, количество которыхъ и обуславливаетъ равновѣсіе системы.

Представимъ себѣ двѣ соприкасающихся фазы, изъ которыхъ каждая заключаетъ 4 означенныхъ вещества, и для простоты дѣлаемъ слѣдующія предположенія: 1) обѣнное разложеніе происходитъ въ столь разведенныхъ растворахъ, что распредѣленіе веществъ происходитъ независимо отъ того, присутствуютъ или нѣтъ другія вещества; 2) каждое изъ тѣлъ при переходѣ въ другую фазу не мѣняетъ своего молекулярнаго состоянія. Каждое изъ тѣлъ стремится къ двоякаго рода равновѣсію: 1) *химическому*, зависящему отъ натурнъ взаимодействующихъ тѣлъ, отъ ихъ массъ и отъ природы среды, въ которой равновѣсіе устанавливается; 2) *физическому* или диффузионному, по которому коэффициентъ

распределенія вещества между двумя фазами не зависеть отъ ихъ концентраціи.

Положимъ, что въ каждой изъ фазъ установилось химическое равновѣсіе. Спрашивается: наступаетъ-ли при этомъ и физическое равновѣсіе? Если да, то между константами химическаго равновѣсія и коэффициентами распределенія должно существовать определенное соотношеніе. Положимъ, что въ каждой изъ фазъ устанавливается равновѣсіе:



массы ихъ въ первой фазѣ: a , b , c и d ; коэффициенты распределенія при переходѣ каждаго тѣла въ другую фазу суть α , β , γ и δ ; тогда массы тѣлъ въ другой фазѣ равны αa , βb , γc и δd . По закону дѣйствующихъ массъ имѣемъ

$$ab = kcd \text{ и} \\ \alpha\beta ab = k' \gamma\delta cd,$$

гдѣ k и k' означаютъ константы равновѣсія въ каждой изъ фазъ. Отвлекаясь отъ массъ взаимодействующихъ веществъ, имѣемъ:

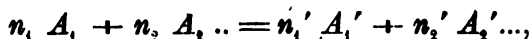
$$k\alpha\beta = k' \gamma\delta.$$

Слѣдовательно, зная коэффициенты распределенія воѣхъ 4-хъ тѣлъ и константу ихъ равновѣсія въ одной средѣ, можно определить константу для другой среды.

Если же мы примемъ, что физическое равновѣсіе не совпадаетъ съ химическимъ, то ни одно изъ состояній равновѣсія не будетъ достигнуто: какъ только въ данный моментъ въ каждой изъ фазъ установится химическое равновѣсіе, какъ стремленіе тѣлъ къ физическому равновѣсію нарушитъ первоначальное, и наоборотъ. Процессъ будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока физическое и химическое равновѣсіе не совпадутъ. Необходимость такого совпаденія можно доказать слѣдующимъ примѣромъ. Положимъ, что устанавливается равновѣсіе между щавелевой и винной кислотами и ихъ известковыми солями, нерастворимыми въ водѣ. Въ водномъ растворѣ, по закону дѣйствующихъ массъ, должно существовать постоянное отношеніе между массами кислотъ, независимо отъ ихъ концентрацій. Если надъ воднымъ растворомъ будетъ

находиться эфирной слои, то часть кислоты переходит въ него, но уже въ иномъ отношеніи, чѣмъ въ водномъ, такъ какъ коэффициенты распределенія этихъ кислотъ неодинаковы. Очевидно, что, если перемѣстятъ осадокъ изъ воднаго слоя въ эфирный, то ни концентрація кислотъ, ни ихъ отношеніе въ эфирномъ слое не измѣнятся, потому что это измѣненіе повлекло бы за собой измѣненіе концентрацій и ихъ отношенія въ водномъ слое; а въ этомъ случаѣ, перемѣщая осадокъ изъ одной фазы въ другую и обратно, мы могли бы безъ затраты работы производить по желанію и прямую реакцію, и обратную, что повлекло бы осуществленіе регретичнаго шовіе 2-го рода. Такимъ образомъ, по необходимости физическое или диффузионное равновѣсіе совпадаетъ съ химическимъ.

Положимъ, что въ каждой изъ фазъ происходитъ взаимодействіе по типу.



гдѣ $n_1, n_2 \dots$ означаютъ количество входящихъ въ реакцію молекулъ, а $n_1', n_2' \dots$ количество обращающихся. Означая чрезъ $p_1, p_2 \dots p_1', p_2' \dots$ массы входящихъ въ реакцію и образующихся веществъ въ одной фазѣ, а чрезъ $c_1, c_2 \dots c_1', c_2' \dots$ тѣ же массы для другой фазы, имѣемъ два уравненія равновѣсія:

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots} = K$$

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots} = K_1$$

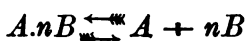
гдѣ K и K_1 суть константы равновѣсія въ каждой изъ фазъ. Принципъ распределенія даетъ намъ рядъ уравненій:

$c_1 = p_1 \kappa_1$; $c_2 = p_2 \kappa_2$; $c_1' = p_1' \kappa_1'$; $c_2' = p_2' \kappa_2'$, гдѣ $\kappa_1, \kappa_2 \dots \kappa_1', \kappa_2' \dots$ означаютъ отношенія между величинами растворимости каждаго рода молекулъ въ обоихъ растворителяхъ. Отсюда

$$\frac{K}{K_1} = \frac{\kappa_1'^{n_1'} \kappa_2'^{n_2'} \dots}{\kappa_1^{n_1} \kappa_2^{n_2} \dots}$$

Такова сущность разсужденій Аулиха и Нернста.

Къ тѣмъ же результатамъ относительно примѣненія метода распределенія для рѣшенія вопросовъ равновѣсія прилежь и нѣ избравъ иной способъ разсужденія ⁹⁴⁾. Въ случаѣ явленія диссоціаціи въ растворѣ по типу



задача рѣшенія уравненія термолитической диссоціаціи сводится къ опредѣленію въ растворѣ (напр., водномъ) количества одного изъ продуктовъ диссоціаціи.

Методъ изученія явленій диссоціаціи въ газообразной средѣ сводится къ опредѣленію упругости вещества при постоянномъ объемѣ или, что тоже, къ опредѣленію плотности. О степени диссоціаціи (отношеніи количества активной массы одного изъ веществъ ко всей еѣ массѣ) заключаютъ по сравненію найденной упругости или плотности съ теоретической. Тотъ-же методъ безъ сомнѣній, мы можемъ примѣнить и къ изученію явленій диссоціаціи вещества въ растворахъ, опредѣляя по обычнымъ методамъ осмотическое давленіе и сравнивая его съ теоретическимъ. Однако при этомъ способѣ весьма часто приходится наталкиваться на непреодолимые затрудненія. Во-первыхъ, при изученіи равновѣсія веществъ въ растворахъ ны по преимуществу встрѣчаемся съ явленіемъ диссоціаціи электролитовъ, молекулярное состояніе которыхъ подвержено колебаніямъ вслѣдствіе прибавленія какого-либо вещества, повидимому индифферентнаго, или при переходѣ отъ недиссоціированнаго состояніи къ продуктамъ термолитической диссоціаціи. Такъ, Ле-Бланъ и Нойсесъ ⁹⁵⁾ для іодистаго калиа нашли пониженіе электропроводимости отъ присоединенія къ нему іода. Поэтому и непрямые опредѣленія осмотическаго давленія приводятъ часто къ отрицательнымъ результатамъ: вмѣсто пониженія температуры замерзанія для водныхъ растворовъ КІ отъ прибавленія іода, какъ бы нужно было ожидать, Ле-Бланъ и Нойсесъ нашли повышеніе, т. е. вмѣсто увеличенія осмотическаго давленія его уменьшеніе. Во-вторыхъ, непрямые опредѣленія осмотическаго давленія въ нѣкоторыхъ случаяхъ нельзя считать достаточно точными, что видно изъ слѣдующаго примѣра: если соединеніе KBr_3 диссоціировано на половину, то при содержаніи 0,01 мол. брома въ литрѣ и при опредѣленіи степени диссоціаціи

съ точностью до 1%, нужно констатировать въ 1 литрѣ наимѣнше активнѣйшей массы на 0,0001 молекулы, что соответствуетъ измѣненію температуры замерзанія на $1,89 \cdot 0,0001 = 0,000189^\circ$, т. е. на величину при современныхъ методахъ неувольнимо.

Химическіе методы, напр. титрованія тѣла В при помощи такого индикатора, который показывалъ бы только присутствіе свободного тѣла В, несоединеннаго съ А, нельзя считать пригоднымъ въ тѣхъ случаяхъ, когда скорость диссоціаціи А.иВ велика, какъ и наблюдается въ большинствѣ случаевъ.

Поэтому-то явленія термолитической диссоціаціи до сихъ поръ остаются неизученными почти совсѣмъ; за исключеніемъ нѣкоторыхъ спеціальныхъ случаевъ, для изученія которыхъ и примѣнялись также спеціальныя методы.

Для изученія этихъ явленій можно воспользоваться слѣдующими соображеніями. Отдѣлимъ водный растворъ тѣла отъ слоя чистой воды при помощи перепонки, способной пропускать чрезъ себя только одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи, напр. В, но не пропускающей ни А, ни соединенія А.иВ, ни воды. Въ такомъ случаѣ свободное тѣло В будетъ проникать чрезъ полупроницаемую перепонку изъ воднаго раствора въ воду (пополняясь вслѣдствіе одновременнаго явленія диссоціаціи тѣла А.иВ) съ постепенно уменьшающеюся скоростью по мѣрѣ приближенія къ состоянію равновѣсія, которое и наступаетъ, когда чрезъ перепонку переходитъ одинаковое количество вещества какъ въ прямомъ, такъ и обратномъ направленіи.

Если растворы тѣла А.иВ и А весьма разбавлены, то можно принять, что равновѣсіе наступитъ, когда диссоціаціонная упругость вещества В равна его упругости въ водѣ (Lösungstension). Если же растворы А.иВ и А концентрированы, то условія для проникновенія молекулъ тѣла В чрезъ проницаемый для нихъ слой неодинаковы: часть молекулъ при переходѣ изъ воднаго слоя въ соляной (если тѣла А.иВ и А суть соли), встрѣчая въ растворѣ присутствіе посторонняго вещества, задерживаются въ своемъ стремленіи проникнуть въ соляной растворъ. Отсюда при наступленіи равновѣсія диссоціаціонная упругость В не равна концентраціи воднаго слоя, а нѣсколько меньше ея. Съ увеличеніемъ концентраціи соли она будетъ уменьшаться все болѣе и болѣе срав-

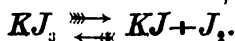
нительно съ упругостью В въ водномъ слѣѣ. Не трудно видѣть, что зависимость между уклономъ диссоціаціонной упругости отъ упругости раствора (Lösungstension) и концентраціей соли выражается закономъ Съченова. Представимъ рядъ концентрацій 1, 2, 4, 8... Если упругость тѣла В въ водномъ слѣѣ, равная α , отъ прибавленія единицы соли понижилась αn , гдѣ n — есть правильная дробь, то вслѣдствіе прибавленія двойнаго количества соли она понижится до αn^2 и т. д. Отсюда диссоціаціонная упругость В выразится въ функціи объема единицы концентраціи соли въ растворѣ:

$$\gamma = \alpha e^{-\frac{k_1}{x_1}}$$

гдѣ γ —диссоціаціонная упругость, α —упругость В въ чистой водѣ, x_1 —объемъ единицы концентраціи соли и k_1 — константа, зависящая отъ природы растворенной соли и отчасти, быть можетъ, отъ природы распределяемаго вещества В *).

Слѣдовательно, задача сводится къ отысканію полупроницаемой перепонки для каждаго даннаго случая, т. е. такой, которая пропускала бы одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи и не пропускала бы ни диссоціирующаго вещества, ни другаго продукта диссоціаціи, ни растворителя. Подобными перепонками, какъ показали Нернст³⁷⁾, могутъ служить жидкія вещества, несмѣшивающіяся съ растворителемъ. Пояснимъ выборъ такой перепонки на слѣдующемъ примѣрѣ.

Имѣемъ въ водномъ растворѣ равновѣсіе:



Сѣрнистый углеродъ способенъ растворить весьма значительное количество іода, но не растворяетъ ни КJ (что очевидно), ни КJ₂ (какъ я убѣдился отдѣльными опытами), ни воды. Поэтому онъ способенъ пропускать чрезъ себя только іодъ. Процессъ проникновенія іода чрезъ CS₂—перепонку можно представить себѣ слѣдующимъ образомъ: іодъ, какъ продуктъ диссоціаціи КJ₃, про-

*) Ясно, что въ $\eta = \alpha e^{-\frac{k_1}{x_1}}$ η означаетъ коэффициентъ распределенія вещества для солянаго раствора объема x_1 , если α —коэффициентъ для чистой воды; константа k_1 означаетъ ту-же величину, что и въ законѣ Съченова.

никаетъ въ тонкій слой CS_2 , насыщаетъ его и отсюда проникаетъ въ водный слой, побуждая диссоціаціей KJ_3 , пока между концентраціями α и γ не достигнетъ соотношеніе, указанное закономъ Съченова, и пока, слѣдовательно, система не придетъ въ равновѣсіе. Толщина слоя CS_2 будетъ оказывать вліяніе на скорость установленія равновѣсія, но никакъ не на константу: равновѣсіе не зависитъ отъ толщины слоя CS_2 .

Въ системѣ, состоящей изъ трехъ слоевъ (первый слой: H_2O ; KJ и J_2 , второй: CS_2 и J_2 и третій: H_2O и J_2) наблюдается двоякаго рода равновѣсіе: 1) между KJ_3 и его продуктами диссоціаціи— KJ и J_2 и 2) равновѣсіе распределенія іода между CS_2 и водой. Равновѣсіе не измѣнится, если слой CS_2 мы раздѣлимъ на двѣ части и будемъ изучать отдѣльно распределеніе іода между CS_2 и воднымъ растворомъ KJ съ одной стороны и равновѣсіе между CS_2 и водой—съ другой: это значительно упроститъ манипуляціи и поведетъ къ большей точности изслѣдованія.

Активная масса іода въ водномъ растворѣ равна отношенію концентраціи его въ CS_2 къ коэффициенту распределенія между CS_2 и водой при данной концентраціи его въ CS_2 . Степень диссоціаціи іода получится отъ дѣленія активной его концентраціи на все количество іода, находящагося въ растворѣ KJ .

Означимъ x степень диссоціаціи, чрезъ a —количество молекулъ KJ , приходящихся на 1 мол. титруемаго обриватистокислымъ натріемъ іода; часть этого іода x будетъ находиться въ растворѣ въ активномъ состояніи, а другая часть $1-x$ будетъ связана съ KJ ; означимъ чрезъ v —объемъ 1 молекулы титруемаго іода, выраженный въ литрахъ; количество KJ , какъ продукта диссоціаціи, будетъ равно $a-(1-x)$, такъ какъ количество KJ_3 равно $1-x$. По закону дѣйствующихъ массъ, отношеніе произведеній активныхъ количествъ взаимодействующихъ веществъ должно быть постоянно:

$$\frac{x}{v} \cdot \frac{(a-1+x)}{v} = k \text{ или}$$

$$\frac{x(a-1+x)}{v(1-x)} = k,$$

гдѣ k означаетъ константу диссоціаціи.

Для рѣшенія уравненія необходимо опредѣлить концентрацію диссоциированнаго іода въ растворѣ $KJ \rightleftharpoons KJ_2$, сравнительно съ концентраціей его въ чистой водѣ. Эту величину можно вычи-

слить, зная величину k_1 въ у—ніи Свѣцова $\gamma'_1 = e^{-\frac{k_1}{x_1}}$. Прямое опредѣленіе k_1 является невозможнымъ, такъ какъ величина химическаго поглощенія іода измѣняется съ концентраціей KJ . Поэтому можно бы думать, что методъ распределенія будетъ имѣть лишь ограниченное примѣненіе для рѣшенія вопросовъ химической ста-

тики. Но мы знаемъ, что кривая уравненія $\gamma'_1 = e^{-\frac{k_1}{x_1}}$ поднимается сначала круто, но скоро становится все болѣе и болѣе пологой, приближаясь асимптотически къ линіи, параллельной оси объемовъ x_1 и отстоящей отъ нея на разстояніи α . Такъ, коэффициентъ поглощенія CO_2 нормальнымъ растворомъ KJ равенъ 0,856; но для $\frac{1}{4}$ норм. онъ равенъ 0,962; для $\frac{1}{3}$ норм.—0,980; для $\frac{1}{4}$ норм.—0,990; для $\frac{1}{3}$ норм.—0,995; т. е. при измѣненіи концентраціи въ 8 разъ коэффициентъ измѣнился только на 3%, при чемъ отклоненіе отъ коэффициента чистой воды не превышаетъ 3,8%. Поэтому, безъ значительной погрѣшности, а иногда и въ предѣлахъ ошибокъ метода изученія явленій диссоціаціи, можно принимать, что для слабыхъ концентрацій диссоціаціонная упрочность вещества равна концентраціи его въ водномъ слѣв. Такъ, для диссоціаціи KJ_2 въ предѣлахъ концентраціи KJ отъ $\frac{1}{4}$ норм. до $\frac{1}{3}$ норм. мнѣ не удалось замѣтить вытѣсняющаго вліянія KJ . Но и помимо этого соображенія, относительный коэффициентъ распределенія можетъ быть опредѣленъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ косвеннымъ путемъ.

Разберемъ сначала нѣсколько изученныхъ мной случаевъ равновѣсія, когда измѣненіемъ коэффициента распределенія съ измѣненіемъ концентраціи соли можно было пренебречь вслѣдствіе его незначительности.

Въ своихъ предварительныхъ опытахъ ²⁴⁾ я принималъ коэффициентъ распределенія іода между H_2O и CS_2 равнымъ 410, какъ онъ былъ найденъ Бертелло и Юнгелейшемъ (въ то время ошибочность опытовъ Бертелло и Юнгелейша мнѣ не была известна). Опыты эти производились съ продажнымъ неочищеннымъ CS_2 ,

такъ какъ Бертелло и Юнглейшъ ничего не говорятъ о его опытѣ; температура опытовъ была равна около 20° Ц. Операція производилась слѣдующимъ образомъ: чистый сухой КJ точно навѣшивался въ требуемомъ количествѣ и разводился водой до опредѣленнаго объема. Іодъ же навѣшивался приблизительно и растворялся въ требуемомъ количествѣ CS₂. Приблизительно равные объемы того и другаго взбалтывались въ стеклянкѣ съ притертой пробкой и оставались въ темномъ мѣстѣ на время отъ 15 до 20 часовъ, чтобы равновѣсіе установилось сполна (при послѣдующихъ опытахъ эта предосторожность оказалась совершенно излишней); температура помѣщенія колебалась за все это время незначительно около 20°. По истеченіи 15—20 часовъ бралось при помощи пипетки отъ 5 до 50 сс. верхняго и нижняго слоя для опредѣленія въ нихъ іода титрованіемъ.

Для выполненія слѣдующаго опыта къ смѣси воднаго и CS₂—растворовъ прибавлялось нѣкоторое количество или раствора КJ той же концентраціи, или CS₂.

Результаты предварительныхъ опытовъ помѣщены въ слѣдующихъ трехъ таблицахъ. Въ 1-мъ столбцѣ каждой таблицы дано количество іода въ 1 л. раствора КJ (A); во второмъ количество его въ CS₂ (C); въ 3-мъ степень диссоціаціи (x), равная $\frac{C}{A \cdot 410}$; въ 4-мъ объемъ одной молекулы іода въ литрахъ (v); въ 5-мъ—количество молекулъ КJ на 1 мол. іода (a) и, наконецъ, въ шестомъ величина $k = \frac{x(a-1+x)}{v(1-x)}$, вычисленная на предположеніи, что въ растворѣ мы имѣемъ соединеніе КJ₃, отчасти диссоціированное. Величина эта увеличена въ 10⁶ разъ.

Т а б л и ц а XLV.

Диссоціація КJ₃ въ водномъ растворѣ при 20°; 1 л. содержитъ 8 гр. КJ.

A	C	x	v	a	k
4,766	109,9	0,05624	53,29	2,568	1809
3,676	71,25	0,04727	69,09	3,299	1707
3,290	61,44	0,04557	77,21	3,721	1710
2,150	35,42	0,04018	118,2	5,693	1673

1,546	23,93	0,03775	164,3	* 7,920	1662
1,166	16,75	0,03504	218,0	10,51	1590
0,9314	13,03	0,03412	272,7	13,14	1577
0,6466	9,017	0,03401	392,9	18,94	1628
0,4122	5,817	0,03442	616,2	20,70	1663
0,3569	4,974	0,03400	712,0	34,31	1648
0,1338	1,893	0,03451	1898,8	91,50	1704

Въ среднемъ 1670.

ТАБЛИЦА XLVI.

1 л. содержитъ 40 гр. КJ.

14,91	57,38	0,009386	77,04	4,106	1729
11,99	42,63	0,008672	21,19	5,106	1699
6,992	22,98	0,008016	36,33	8,753	1726
5,681	18,23	0,007827	44,71	10,76	1727
4,021	12,58	0,007631	63,18	15,22	1732
3,096	9,688	0,007632	82,03	19,77	1760
2,048	6,043	0,007197	124,10	29,89	1688
2,028	6,044	0,007269	125,3	30,18	1706
1,638	4,855	0,007230	155,0	37,36	1727
1,388	4,056	0,007127	183,0	44,08	1690
1,258	3,706	0,007185	201,8	48,63	1708
0,7866	2,258	0,007002	322,9	77,81	1678
0,4595	1,269	0,006720	701,3	169,0	1621

Въ среднемъ 1707

ТАБЛИЦА XLVII.

1 л. содержитъ 100 гр. КJ.

30,27	41,95	0,003380	8,392	5,056	1641
17,43	22,17	0,003102	14,57	8,778	1662
10,39	12,84	0,003014	24,45	14,74	1698
7,122	7,991	0,002737	35,66	22,87	1683
4,949	5,853	0,002884	51,52	30,92	1680
2,717	3,134	0,002814	93,49	56,32	1670
1,913	2,198	0,002802	132,8	79,99	1672
1,318	1,499	0,002772	192,7	116,1	1662

Въ среднемъ 1671

Какъ видно изъ этихъ таблицъ, величина k колеблется незна-
чительно. Если бы въ растворѣ было соединеніе KJ , то мы имѣ-
ли бы слѣдующую изотерму диссоціаціи:

$$k = \frac{x^2 (2a - 1 + x)}{v (1 - x)}.$$

Вычисленіе показываетъ, что k колебалось бы въ этомъ слу-
чаѣ отъ 26370 до 1371 (числа увеличены въ 10^3 разъ), т. е. въ
20 разъ. Еще большее колебаніе величины k обнаруживается, если
предположить, что въ растворѣ образуется соединеніе $(KJ)_2 \cdot J_2$.

Къ тѣмъ же результатамъ приводитъ насъ изученіе диссоціа-
ціи KJ , при 25° , т. е. при той же температурѣ, для которой мною
было изслѣдовано распредѣленіе іода между водой и CS_2 . Сѣрни-
стый углеродъ быдъ взятъ для опытовъ очищенный, какъ описано
въ 1-й главѣ настоящаго сочиненія.

Во всѣхъ своихъ, дальнѣйшихъ опытахъ я пользовался термо-
статомъ, поставленнымъ точно на 25° (колебаніе температуры во
время опытовъ было не болѣе $\pm 0,1^\circ$). Отдѣльными опытами
я убѣдился, что для наступленія равновѣсія достаточно нѣсколь-
кихъ минутъ. Исходя съ одной стороны изъ раствора іода въ KJ
и чистаго CS_2 , а съ другой—изъ раствора KJ , несодержащаго
іода, и изъ CS_2 раствора іода соотвѣтственной концентрации, я
постоянно получалъ одни и тѣ же результаты послѣ 1—2 мин.
сильнаго взбалтыванія при 25° и послѣдующаго отстаиванія въ
термостатѣ до полнаго просвѣтленія слоевъ.

Манипуляція при установкѣ равновѣсія и опредѣленія количе-
ства іода въ растворѣ KJ и CS_2 настолько проста, что ихъ можно
не описывать. Необходимо только, чтобы температура во время
взбалтыванія, отстаиванія и отбирания пробъ для титрованія была
строго постоянна. При соблюденіи этихъ условій результаты по-
лучаются настолько постоянныя, что методъ распредѣленія можно
рекомендовать для испытанія чистоты іодистыхъ солей: весьма ма-
лая примѣсь постороннихъ галоидныхъ солей отзовется на вели-
чинѣ поглощеннаго іода.

Результаты помѣщены въ слѣдующихъ таблицахъ, съ тѣми же
обозначеніями, какъ и раньше. Разница заключается только въ
вычисленіи степени диссоціаціи: здѣсь она вычислялась по вели-

числѣ коэффициента распредѣленія, найденнаго мной и помѣщеннаго подъ рубрикой *h*. Поэтому и константа диссоціаціи меньше (приблизительно на 25%), чѣмъ прежде, несмотря на повышение температуры. Величина *a* въ таблицахъ не помѣщена, такъ какъ она легко вычисляется изъ величины *v*: для нормальнаго раствора эти величины равны; для $\frac{1}{2}$ норм. $a = \frac{1}{2} v$; для $\frac{1}{4}$ норм. $a = \frac{1}{4} v$ и т. д.

Т а в л и ц а. XLVIII.

Диссоціація KJ_3 при 25° въ $\frac{1}{4}$ норм. растворѣ.

<i>A</i>	<i>c</i>	<i>h</i>	<i>v</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
13,55	55,08	590	18,75	0,006891	1367
10,99	43,05	587	23,11	0,006672	1391
7,978	29,25	584	31,84	0,006277	1382
5,401	19,16	583	47,03	0,006084	1401
5,095	17,88	583	49,86	0,006020	1394
3,495	11,97	582	72,67	0,005886	1399
2,903	7,718	582	110,3	0,005759	1396
0,8967	2,955	582	283,3	0,005663	1403

Т а в л и ц а XLIX.

1 л. содержитъ $\frac{1}{4}$ гр. мол. KJ .

14,40	182,1	670	17,64	0,01887	1314
11,21	114,8	623	22,67	0,01645	1365
9,035	82,48	603	28,11	0,01514	1383
5,875	46,73	588	43,23	0,01322	1369
4,052	29,66	584	62,69	0,01253	1386
2,016	13,70	582	126,0	0,01168	1384
0,8813	5,749	582	288,2	0,01121	1380

Т а в л и ц а L.

1 л. содержитъ $\frac{1}{10}$ гр. мол. KJ .

6,980	166,2	659	36,39	0,03614	1341
4,707	87,61	604	53,96	0,03082	1416
3,231	51,99	589	78,61	0,02732	1408
2,674	40,55	587	94,98	0,02583	1385
2,249	33,61	585	112,9	0,02555	1404
1,423	19,75	583	178,1	0,02381	1390
0,8408	11,14	582	302,1	0,02277	1378

Т а в л и ц а L I.

1 л. содержит $\frac{1}{32}$ мол. KJ.					
3,581	167,8	659	70,98	0,07087	1385
3,069	126,4	632	82,76	0,06518	1391
2,532	92,71	608	100,3	0,06022	1402
2,198	75,79	600	115,5	0,05746	1406
1,666	51,91	590	152,4	0,05280	1396
1,145	32,33	585	221,9	0,04829	1364
0,7293	19,68	583	348,3	0,04628	1355

1 л. содержит $\frac{1}{100}$ мол. KJ.					
0,7818	125,4	630	324,9	0,2545	1319

Величина k является в достаточной степени постоянной. О причинах незначительного ее повышения при уменьшении концентрации йода будет указано ниже. Здесь же необходимо сказать, что понижение величины k в слабых растворах KJ при понижении концентрации йода, замеченное мной в предварительных опытах (таблица 45), здесь не наблюдается: оно зависело от неверных данных Вертело и Юнглейша для коэффициента распределения йода. Поэтому и прежнее мое предположение о возможности образования в растворе незначительного количества соединения $(KJ)_2$ также неверно.

Вследствие изменения коэффициента распределения изменилось и абсолютное значение величины k ; но, как и прежде, она оказывается относительно постоянной.

Подобные же результаты получились и при изучении диссоциации HJ_2 . После определения количества йода в водном слое определялось количество HJ титрованием $\frac{1}{10}$ норм. раствором KOH ; после определения количества йода в CS_2 я убеждался каждый раз отдельным опытом в отсутствии в нем HJ .

Т а в л и ц а L I I.

Диссоциация HJ_2 при 25° в $\frac{1}{10}$ норм. (0,1273) растворе.					
11,45	110,0	620	22,18	0,01547	1355
5,461	39,19	587	46,51	0,01223	1315
3,189	21,31	583	79,64	0,01201	1390
1,641	10,31	581	154,9	0,01082	1322
0,774	4,76	580	328,0	0,01069	1329

Т А В Л И Ц А LIII.

1 л. содержит $\frac{1}{16}$ (0,0629) мол. HJ.

6,053	120,4	627	41,96	0,03172	1306
3,474	54,2	590	73,10	0,02644	1350
1,982	27,49	584	128,4	0,02368	1340
1,070	13,87	581	237,4	0,02232	1339
0,5859	7,38	581	443,6	0,02168	1345

Т А В Л И Ц А LIV.

1 л. содержит $\frac{1}{32}$ (0,03145) мол. HJ.

3,240	130,1	632	78,39	0,06350	1324
1,824	56,24	590	139,6	0,05227	1359
0,9884	26,53	584	257,0	0,04597	1337
0,5324	13,55	581	477,1	0,04881	1350

Средняя константа диссоциации HJ, несколько ниже, чѣмъ для KJ₃.

Такіе же результаты получаются и при изученіи диссоціаціи KBr₃. Такъ какъ бромъ слабо дѣйствуетъ на CS₂ съ образованіемъ HBr, что могло бы повести къ ошибочнымъ результатамъ, то CS₂ былъ замѣненъ четыреххлористымъ углеродомъ.

Т А В Л И Ц А LV.

Диссоціація KBr₃ при 25° въ $\frac{1}{4}$ норм. растворя KBr.

15,18	55,96	28,4	10,54	0,1298	0,06227
13,72	50,37	28,4	11,67	0,1293	0,06318
10,32	36,86	28,0	15,51	0,1276	0,06490
7,606	25,94	27,8	21,04	0,1227	0,06408
4,417	14,86	27,8	36,23	0,1212	0,06559
2,587	8,479	27,3	61,84	0,1201	0,06642

Т А В Л И Ц А LVI.

1 л. содержит $\frac{1}{4}$ мол. KBr.

10,07	67,14	28,8	15,89	0,2316	0,06077
9,008	59,25	28,5	17,76	0,2308	0,06201
6,368	39,82	28,3	25,13	0,2210	0,06211
5,533	34,12	28,0	28,92	0,2202	0,06300
2,915	17,35	27,8	54,90	0,2143	0,06423
1,574	9,258	27,6	101,7	0,2131	0,06559

Т а в л и ц а L V I I .

1 л. содержит $\frac{1}{8}$ мол. КВг.					
9,051	106,35	29,4	17,68	0,3996	0,06027
6,596	72,76	28,8	24,26	0,3831	0,06282
4,741	49,89	28,5	33,75	0,3692	0,06222
3,883	39,98	28,3	41,21	0,3638	0,06266
2,775	27,71	27,9	57,65	0,3580	0,06348
1,620	15,68	27,5	98,75	0,3512	0,06410
0,6938	6,596	27,5	230,6	0,3457	0,06454

Т а в л и ц а L V I I I .

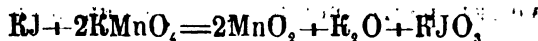
1 л. содержит $\frac{1}{16}$ мол. КВг.					
5,438	89,36	29,2	29,42	0,5627	0,06130
3,758	58,77	28,7	42,57	0,5448	0,06202
2,937	44,78	28,3	54,48	0,5387	0,06311
2,128	31,82	28,1	75,19	0,5322	0,06403
1,179	17,16	27,6	135,7	0,5272	0,06581
0,6347	9,022	27,3	252,1	0,5207	0,06585

Увеличение величины k съ увеличеніемъ объема выражено здѣсь гораздо болѣе рѣзко, чѣмъ для KJ_3 или HJ_3 . Но здѣсь уже можно замѣтить, что при одномъ и томъ же значеніи v величина k тѣмъ больше, чѣмъ рѣзче концентрація соли; въ этомъ нельзя не видѣть вытѣсняющаго вліянія соли на растворенный бромъ, какъ продуктъ диссоціаціи.

Чистота препаратовъ KJ и KBr была провѣрена аналитически. Для анализа перваго я пользовался двумя методами:

Первый методъ заключался въ восстановленіи сѣрниокислаго раствора желѣзныхъ квасцовъ іодистымъ калиемъ, удаленіи іода кипяченіемъ и титрованіи образовавшагося зависнаго желѣза при помощи $\frac{1}{10}$ норм. раствора $KMnO_4$. Этотъ методъ очень быстръ и даетъ хорошіе результаты: приготовленный отщипываніемъ совершенно сухой чистой соли нормальный растворъ KJ оказался по анализу 1,005 норм., а во 2-й разъ 1,004 норм.

Второй методъ—Reimige²³⁾ заключался въ окисленіи KJ въ JO_3 при помощи $\frac{1}{10}$ норм. $KMnO_4$ по уравненію:



и титрованіи избытка $KMnO_4$ (послѣ отстаиванія MnO_2) серно-кислымъ растворомъ соли Мора; отдѣльными опытами я убѣдился, что присутствіе въ растворѣ JO_3H не вліяетъ на окисленіе соли Мора, пока въ растворѣ присутствуетъ $KMnO_4$. Нормальный растворъ KJ оказался по анализу 1,001 норм.. Рекомендованное Reipige—обратное титрованіе при помощи $S_2O_3Na_2$ въ щелочномъ раствора не дало хорошихъ результатовъ, такъ какъ конецъ реакціи весьма неясенъ.

Анализъ KBr производился вѣсовымъ путемъ—взвѣшиваніемъ $AgBr$. Соль оказалась вполне чистой.

Удовлетворительные результаты получаются и при изученіи диссоціаціи соединенія $KBrJ_2$, какъ видно изъ слѣдующихъ данныхъ

Т а в л и ц а LIX.

Диссоціація $KBrJ_2$ при 25° въ $\frac{1}{2}$ норм. растворѣ KBr .

1,555	139,4	640	163,4	0,1400	0,080
1,179	100,3	614	215,4	0,1386	0,080
0,6697	63,65	590	379,3	0,1358	0,079

Т а в л и ц а LX.

1 л. содержитъ $\frac{1}{4}$ мол. KBr .

0,9318	143,4	643	272,6	0,2394	0,078
0,6998	103,0	615	362,9	0,2393	0,078
0,3938	55,05	591	645,0	0,2369	0,077

Т а в л и ц а LXI.

1 л. содержитъ $\frac{1}{8}$ мол. KBr .

0,587	145,0	645	432,8	0,3822	0,077
0,439	104,0	616	578,6	0,3846	0,077
0,4251	99,59	613	597,4	0,3814	0,079
0,2483	55,43	591	1023	0,3783	0,076

Весьма незначительное уменьшеніе константы съ уменьшеніемъ концентраціи указываетъ на вытѣсняющее вліяніе соли на растворенный іодъ, какъ продуктъ диссоціаціи.

Обратимся теперь къ диссоціаціи болѣе крепкихъ растворовъ, для изученія которыхъ необходимо примѣненіе закона Съченова. Какъ сказано выше, коэффициентъ распредѣленія присоединяемаго вещества между растворителемъ, служащимъ полупроницаемой

перепонкой, и солянымъ растворомъ можетъ быть опредѣленъ только косвеннымъ путемъ и, поэтому, не такъ точно.

Укажемъ на нѣкоторые изъ такихъ косвенныхъ методовъ.

Хлористый натрій способенъ присоединять въ водномъ растворѣ іода, образуя соединеніе NaCl_2 ; слѣдовательно, относительный коэффициентъ распредѣленія іода между CS_2 и растворомъ ClNa не можетъ быть опредѣленъ прямымъ путемъ. Для косвеннаго же его опредѣленія можно воспользоваться слабой его способностью присоединять іодъ сравнительно съ KJ : судя по константамъ равновѣсія эта способность для ClNa въ 400 разъ меньше. Поэтому, прибавляя къ раствору KJ нѣкоторое количество ClNa , мы наблюдаемъ значительное пониженіе поглощенія іода вслѣдствіе того, что соль понижаетъ количество дѣйствующей массы іода въ растворѣ KJ ; а вслѣдствіе этого, по теоріи диссоціаціи, должно понизиться и общее количество присоединяемаго къ KJ іода. Количество іода M , поглощенное іодистымъ калиемъ въ присутствіи 1 мол. NaCl , складается изъ двухъ величинъ: 1) количества іода A , поглощеннаго чистымъ растворомъ KJ той же концентраціи и умноженнаго на y (относит. коэффициентъ для норм. раствора NaCl), потому что, какъ увидимъ ниже, KJ поглощаетъ іодъ въ присутствіи индифферентныхъ солей по закону Сѣченова, и 2) количество іода, химически связаннаго съ ClNa . Оно равно валовой величинѣ поглощенія N , уменьшенной активной массой іода въ этомъ растворѣ. Эта послѣдняя величина равна концентраціи іода въ чистой водѣ α , умноженной на y . Къ величинѣ Ay прикладывается только химически связанный съ NaCl іодъ, потому что активная масса его является общей для KJ и NaCl .

Имѣемъ: $M = Ay + N - \alpha y$. Отсюда.

$$y = \frac{M - N}{A - \alpha}$$

Для опредѣленія величины y для NaCl произведены слѣдующіе опыты распредѣленія іода между растворами галоидныхъ металловъ и CS_2 , въ которомъ по наступленіи равновѣсія содержалось приблизительно одно и то же количество іода, именно около 130 гр. въ литрѣ.

Т а в л и ц а L X I I .

$\frac{1}{4}$ норм. NaCl	N=0,5424	C=133,5
«	N=0,5276	C=127,1
$\frac{1}{20}$ норм. KJ	A=4,916	C=130,0
$\frac{1}{20}$ KJ+ $\frac{1}{4}$ NaCl	M=4,124	C=131,2
$\frac{1}{10}$ KJ	A=9,727	C=131,5
$\frac{1}{10}$ KJ+ $\frac{1}{4}$ NaCl	M=8,022	C=131,6

Изъ первыхъ двухъ опытовъ находимъ N=0,5328 при C=131,2. Величина $c=0,207$. Отсюда $y=0,763$. Изъ послѣднихъ двухъ опытовъ $y=0,786$; въ среднемъ $y=0,774$.

Точно такимъ же образомъ опредѣлена величина y для KCl.

Т а в л и ц а L X I I I .

$\frac{1}{4}$ норм. KCl	N=0,4712	C=134,7
$\frac{1}{10}$ « KJ	A=9,724	C=131,5
$\frac{1}{10}$ KJ+ $\frac{1}{4}$ KCl	M=8,172	C=131,6

Изъ перваго опыта вычисляемъ N=0,460 при C=131,6. Отсюда $y=0,812$. Для KCl эта величина получается больше, чѣмъ для NaCl на 0,04, какъ у Свѣнова и Штейнера.

Попытка опредѣлить подобнымъ же образомъ коэффициентъ для KBr не увѣчалась успѣхомъ, такъ какъ іодъ поглощался смѣсью KJ ($\frac{1}{20}$ норм. растворъ) и KBr сильнѣе, чѣмъ однимъ растворомъ KJ той же гѣрности.

Т а в л и ц а L X I V .

	M	C
$\frac{1}{4}$ норм. KBr.+ $\frac{1}{20}$ н. KJ	6,350	128,7
$\frac{1}{2}$ «	« 5,679	131,2
$\frac{1}{4}$ «	« 5,238	132,3
$\frac{1}{8}$ «	« 5,135	132,6
$\frac{1}{\infty}$ «	« 4,916	130,0

Одинаковые результаты получились и при попыткѣ найти относительный коэффициентъ распредѣленія брома между CCl_4 и растворами KCl. Въ этихъ случаяхъ косвенное опредѣленіе коэффициента связано уже съ значительными погрѣшностями.

Наконецъ, возможно и прямое опредѣленіе коэффициента при изученіи распредѣленія галоида между галоиднымъ металломъ и какимъ либо другимъ растворителемъ (CS_2 или CCl_4). Этотъ методъ требуетъ весьма тщательной постановки опытовъ.

Изучаемъ, напримѣръ, распределение іода между CS_2 и двумя растворами KCl —нормальнымъ и двуноральнымъ; пусть концентрація іода въ CS_2 въ обоихъ опытахъ одна и та же, соотвѣтствующая концентрація іода въ чистой водѣ, равной x . Въ такомъ случаѣ концентрація іода, какъ продукта диссоціаціи, въ растворахъ KCl будетъ равна xy и xy^2 (въ частяхъ единицы). Имѣемъ слѣдующихъ два уравненія диссоціаціи:

$$k = \frac{xy(a-1+xy)}{v(1-xy)} \text{ и } k = \frac{xy^2(a'-1+xy^2)}{v'(1-xy^2)}$$

Отсюда

$$\frac{a-1+xy}{v(1-xy)} = \frac{y(a'-1+xy^2)}{v'(1-xy^2)}$$

Получается уравненіе 4-й степени; для поглощенія іода растворами хлористыхъ металловъ величины xy и xy^2 весьма незначительны сравнительно съ a ; поѣтому, уравненіе превращается въ квадратное:

$$\frac{a-1}{v(1-xy)} = \frac{y(a'-1)}{v(1-xy^2)} \quad *)$$

Найденный косвеннымъ путемъ коэффициентъ распределения можетъ быть съ достаточной точностью примѣненъ къ изученію диссоціаціи $NaClJ_2$, какъ показываетъ слѣдующая таблица, въ которой h и k относятся къ даннымъ безъ примѣненія закона Съченова, а H и K' —съ его примѣненіемъ, считая относительный коэффициентъ распределения для нормального раствора равнымъ 0,76.

Т а в л и ц а L X V .

Диссоціація $NaClJ_2$ при 25° ; 1 л. содержитъ $\frac{1}{2}$ мол. $ClNa$.

A	C	h	H	v	x'	k	k'
0,3939	140,1	638	731	644,8	0,4867	0,68	0,47
0,1746	55,67	590	675	1451	0,4725	0,59	0,45

*) Въ настоящее время я занятъ болѣе детальной разработкой методовъ косвеннаго опредѣленія величины y для ихъ примѣненія къ изученію явленій диссоціаціи весьма сильно диссоціированныхъ соединенийъ, какъ $MClJ_2$, $MClBr_2$ и MCl_3 ; въ послѣднемъ случаѣ большинство соединенийъ диссоціировано настолько сильно, что наблюдается даже уменьшеніе поглощенія хлора сравнительно съ водой.

Т а в л и ц а L X V I.

1 л. содержит $\frac{1}{40}$ мол. ClNa .

0,2606	139,4	638	657	974,6	0,8139	0,52	0,43
0,1119	54,91	606	606	2270	0,8098	0,49	0,43

Для нормальных растворов имѣемъ:

	A	C	h	H'	v	x'	k'
NaCl	0,5424	133,5	632	816	468,3	0,3014	0,43
«	0,5276	127,1	630	814	481,4	0,2960	0,42
KCl	0,4712	134,7	633	779	539	0,3667	0,58

Небольшія колебанія величины k' могутъ быть объяснены ошибками, неизбежными при опредѣленіи столь незначительныхъ концентрацій іода, какія мы имѣемъ здѣсь, и при столь значительной диссоціаціи соединения.

Подобныя же результаты получаются при изученіи диссоціаціи KClBr_2 . Какъ указано выше, относительный коэффициентъ распределенія не могъ быть опредѣленъ этимъ косвеннымъ путемъ вследствие того, что KCl не вытѣсняетъ брома изъ раствора KBr_2 . Коэффициентъ распределенія въ этомъ случаѣ принятъ равнымъ 0,83, какъ это найдено Съченовымъ для поглощенія CO_2 .

Вотъ результаты распределенія брома между CO_2 и растворами KCl.

Т а в л и ц а L X V I I.

Диссоціація KClBr_2 при 25° ; 1 л. содержитъ 1 мол. KCl.

A	C	H	v	x	k
14,78	247,6	38,5	10,83	0,4452	0,762
8,432	129,8	36,1	18,98	0,4261	0,720
4,333	64,41	35,0	36,93	0,4257	0,730
2,032	29,03	33,7	78,73	0,4236	0,730

Т а в л и ц а L X V I I I.

1 л. содержитъ $\frac{1}{2}$ мол. KCl.

10,17	210,0	34,3	15,89	0,609	0,740
5,906	117,7	32,7	27,09	0,6089	0,700
3,024	55,75	31,2	52,92	0,5925	0,688
1,534	28,08	30,7	104,4	0,5957	0,731

Т а в л и ц а L X I X

	1 л. содержит 1/4 мол. KCl.				
9,414	237,7	33,3	17,00	0,7579	0,735
4,626	108,1	30,9	34,59	0,756	0,753
2,656	60,02	30,1	60,25	0,7517	0,744
1,260	27,7	29,8	127,0	0,7555	0,766

Методъ распредѣленія или полупроницаемыхъ перегородокъ можно примѣнить не только къ изученію явленій диссоціаціи, но и равновѣсія вообще. При этомъ можно воспользоваться напр. опытнымъ матеріаломъ И. М. Съченова *) надъ поглощеніемъ CO_2 растворами CH_3COONa . Величина химическаго поглощенія CO_2 въ настоящемъ случаѣ находится въ зависимости отъ давленія, что указываетъ на неполное вытѣсненіе уксусной кислоты при помощи угольной по схемѣ: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2\text{NaH}$. Упругостью паровъ уксусной кислоты для слабыхъ растворовъ ея можно пренебречь при температурѣ опытовъ (15,°2); слѣдовательно можно принимать, что слой, раздѣляющій газообразную фазу отъ жидкой, проницаемъ только для углекислоты. Для слабыхъ растворовъ уксуснокислаго натра физическое поглощеніе CO_2 можно принимать равнымъ поглощенію водой. Для болѣе же концентрированныхъ растворовъ необходимо принимать во вниманіе уменьшеніе физически поглощенной CO_2 по закону Съченова.

Означимъ количество молекулъ уксусно-натріевой соли въ 1 литрѣ чрезъ a , изъ которыхъ x пошло на образованіе CO_2NaH ; столько же молекулъ уксусной кислоты стало свободнымъ, а углекислоты связалось химически. Активная масса уксуснокислаго натра равна $a-x$; активная масса CO_2 , положимъ, равна b . Отсюда получаемъ уравненіе равновѣсія:

$$(a-x)b = kx^2.$$

Количество CH_3COONa дано Съченовымъ въ процентахъ; для опредѣленія концентраціи соли въ единицѣ объема я пользовался слѣдующими удѣльными вѣсами CH_3COONa **) при 17°/4°, т. е. при температурѣ близкой къ температурѣ опытовъ Съченова:

5%—1,0292	20%—1,1074
10%—1,0538	25%—1,1374
15%—1,0802	30%—1,1706

При перечисленіи данныхъ Съчезова принималось, что 1 л. углекислоты при 0° и 1 метръ ртутнаго столба вѣситъ 2,5925 гр. или содержитъ 58,92 mgr. молекулъ, а при 15,°2—55,82 mgr. мол. Коэффициентъ поглощенія сначала принятъ равнымъ 1 и концентрація активной массы CO₂ въ растворѣ равной концентраціи ея въ газообразной фазѣ.

Въ слѣдующихъ таблицахъ *p* означаетъ давленіе CO₂ въ мм., *A*—число куб. сант. CO₂ (при 0° и 1 метръ давленія), поглощенныхъ 45,62 сс. раствора CH₃COONa, соответствующее *b+x* mgr. мол. въ 1 литрѣ; изъ нихъ *b* свободныхъ и *x*—въ видѣ CO₂NaH. Допустимъ сначала, что присутствіе соли не дѣйствуетъ вытѣсняющимъ образомъ на свободную углекислоту; величина *k* означаетъ вычисленную при этомъ допущеніи константу равновѣсія.

Растворъ соли приготовлялся Съчезовымъ постепеннымъ разведеніемъ раствора, содержащаго 25,6% безводнаго уксусно-кислаго натра (стр. 44).

Т а б л и ц а LXX.

Концентрація $\frac{25,6 \text{ гр.}}{4} = 792,9 \text{ mgr. мол. въ 1 л.; уд. в. 1,036.}$								
<i>p</i>	<i>A</i>	<i>b+x</i>	<i>b</i>	<i>x</i>	<i>k</i>	<i>b'</i>	<i>x'</i>	<i>k'</i>
559,46	40,363	52,14	31,23	20,91	55,2	22,42	29,72	19,4
680,08	43,977	56,81	35,17	21,64	58,0	25,25	31,56	19,3
725,35	49,256	63,63	40,49	23,14	58,4	29,07	34,56	18,1
803,64	53,495	69,10	44,86	24,24	58,8	32,20	37,10	17,7
Концентрація $\frac{25,6 \text{ гр.}}{9} = 357,5 \text{ mgr. мол.; уд. в. 1,0166.}$								
604,52	37,737	48,75	33,74	15,01	51,4	29,21	19,54	25,8
704,15	42,758	55,23	39,30	15,93	53,0	34,02	21,21	25,4
849,31	50,421	65,13	47,41	17,72	51,5	41,05	24,08	23,6
Концентрація $\frac{25,6 \text{ гр.}}{16} = 196,9 \text{ mgr. мол.; уд. в. 1,0093.}$								
628,85	36,746	47,47	35,10	12,37	42,4	32,57	14,90	26,6
734,99	42,249	54,58	41,03	13,55	41,1	38,07	16,51	25,2
842,31	47,491	61,35	47,02	14,33	41,9	43,63	17,72	24,4
Концентрація $\frac{25,6 \text{ гр.}}{25} = 125,6 \text{ mgr. мол.; уд. в. 1,0058.}$								
640,59	35,904	46,37	35,76	10,61	36,6	34,22	12,15	26,3

711,82	39,524	51,06	39,73	11,13	96,7	38,01	13,05	25,1
839,10	45,706	59,04	46,84	12,20	35,9	44,82	14,22	24,7

Концентрація 0,8% = 98,02 мгр. мол.; уд. в. 1,0047.

641,95	35,136	45,39	35,83	9,56	34,7	34,70	10,69	26,5
730,09	39,554	51,09	40,75	10,34	33,5	39,46	11,63	25,2
847,44	45,525	58,81	47,30	11,51	30,2	45,80	13,01	22,0

Концентрація 0,4% = 48,91 мгр. мол.; уд. в. 1,0023.

627,62	32,914	42,51	35,03	7,48	25,9	34,56	7,95	22,5
714,40	37,182	48,03	39,88	8,15	24,5	39,44	8,59	21,6
825,88	42,457	54,85	46,10	8,75	24,5	45,59	9,26	21,1
835,59	43,122	55,70	46,64	9,06	22,7	46,13	9,57	20,0

Концентрація 0,1% = 12,2 мгр. мол.; уд. в. 1,0005.

637,85	30,558	39,47	35,60	3,87	20,0	35,77	3,70	22,2
836,38	39,811	51,42	46,69	4,73	15,7	46,91	4,51	17,8

Изъ опытовъ видно, что константа равновѣсія k остается приблизительно постоянной въ каждомъ рядѣ опытовъ, т. е. при одной и той же концентраціи $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$: колебанія ея незначительны, неправильны и, очевидно, лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ метода, въ особенности, если принять во вниманіе, что ошибка въ опредѣленіи CO_2 , равная 1%, вызываетъ измѣненіе константы на 15% и болѣе. Но при переходѣ отъ одной концентраціи къ другой величина k сильно измѣняется, возрастая съ повышеніемъ концентраціи.

Примемъ теперь, что коэффициентъ поглощенія для чистой воды при 15,°2 равенъ 1,01 (наибѣроятный, по опытамъ Съченова, коэффициентъ для этой температуры), а для растворовъ CH_3COONa измѣняется по закону Съченова; если для нормального раствора CH_3COONa (присутствіемъ незначительнаго количества CO_2NaH можно пренебречь) относительный коэффициентъ поглощенія равенъ 0,65, то для 0,7929 норж. онъ равенъ 0,7107; для 0,3575—0,8573; для 0,1979—0,9187; для 0,1256—0,9474, для 0,09802—0,9587; для 0,04891—0,9782; для 0,0122—0,9947. При такомъ допущеніи количество активной массы CO_2 будетъ, конечно, иное, чѣмъ мы принимали: это количество означено въ таблицахъ V' ; въ послѣднемъ столбцѣ помѣщена константа равновѣсія

$$k' = \frac{(a - x')V'}{x'^2}$$

При средних концентраціях CH_3COONa величина K' остается въ достаточной степени постоянной; отклоненіе отъ равновѣсія, выраженнаго уравненіемъ

$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2\text{NaH}$, замѣчается въ крѣпкихъ растворахъ, что, быть можетъ, объясняется образованіемъ высшихъ углекислыхъ соединеній (напр. $2\text{NaHCO}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}_2$) или другими причинами, предвидѣть которыя мы пока не можемъ; что касается отклоненій величины K' для слабыхъ растворовъ, то они лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ метода. Если въ предпоследнемъ опытѣ примемъ константу равной 25 вмѣсто 22,2 найденныхъ, то величина валоваго поглощенія CO_2 будетъ равна 30,44 сс. вмѣсто 30,55 сс. найденныхъ.

Изъ этихъ данныхъ можно вычислить, что жадность угольной кислоты по отношенію къ уксусной равна приблизительно 0,2, а по отношенію къ C_2H_5 —0,0007 *); иначе говоря, углекислота, взятая въ молекулярныхъ количествахъ съ солями уксусной и соляной кислотъ, вытѣсняетъ 17% первой кислоты и 0,07% второй. На основаніи явленій гидролиза Шильдсъ нашелъ, что жадность углекислоты еще меньше, именно 0,000009 (l. c.).

Случай равновѣсія между веществами, находящимися въ растворѣ, для изученія которыхъ могъ бы быть примѣненъ методъ распрежденія, безъ сомнѣнія нерѣдки, и въ существующій по этому вопросу литературѣ ихъ можно не мало видѣть, по преимуществу въ явленіяхъ поглощенія газовъ растворами различныхъ веществъ. Но въ большинствѣ случаевъ перечисленіе результатовъ опытныхъ данныхъ не приводитъ къ ясному обнаруженію явленій равновѣсія или по недостатку, или несовершенству опытнаго матеріала, или же вслѣдствіе нарушенія чистоты явленія равновѣсія какими либо побочными обстоятельствами.

Замѣченная Свченовымъ зависимость химическаго поглощенія CO_2 растворами CO_2Na_2 отъ давленія (или концентраціи активной массы CO_2), но только не выше 30 мм. ртутнаго столба, несомнѣнно указываетъ на явленіе равновѣсія по типу: $2\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{H}_2 + \text{CO}_2\text{Na}_2$, которое, очевидно, можетъ быть изучено лишь при высшихъ температурахъ.

*) Жадность уксусной кислоты по отношенію къ соляной принята равной 0,0035, какъ это видно изъ данныхъ Оствальда ¹⁰⁰).

Зависимость отъ давления величины химическаго поглощенія CO_2 растворами лимоннатріевой соли (Съченовъ, 1. с. стр. 48) также указываетъ на обратимый процессъ вытѣсненія лимонной кислоты посредствомъ угольной, совершающагося быть можетъ по уравненію: $\text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2\text{NaH}$; но явленіе диссоціаціи кислой соли на среднюю и свободную кислоту, возможность которой доказана опытами Бертелло и С. Мартена, препятствуетъ примѣненію метода распределенія къ обнаруженію явленія равновѣсія. Этимъ побочнымъ обстоятельствомъ объясняется, быть можетъ, непонятный съ перваго взгляда фактъ, замѣченный Съченовымъ, что въ присутствіи лимонной кислоты величина валоваго поглощенія CO_2 не зависитъ отъ концентраціи соли въ растворѣ.

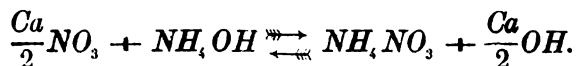
Какъ показали изслѣдованія Гюфнера ¹⁰¹⁾, соединеніе гемоглобина крови съ кислородомъ находится въ водномъ растворѣ въ состояніи диссоціаціи. Методъ распределенія или поглощенія кислорода растворами гемоглобина, безъ сомнѣнія, можетъ быть примененъ для проверки данныхъ Гюфнера какъ относительно диссоціаціи оксигемоглобина на гемоглобинъ и кислородъ, такъ и диссоціаціи сложныхъ молекулъ гемоглобина на простѣйшія, какъ думаетъ Гюфнеръ.

Усиленная растворимость этиловаго эфира въ водныхъ растворахъ хлористаго водорода, а также и газообразнаго C_2H_4 въ эфирѣ, замѣченная Шунке ¹⁰²⁾, указываетъ на существованіе соединенія этиловаго эфира съ C_2H_4 , аналогичное $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$. ¹⁰³⁾ Шунке думаетъ, однако, что поглощеніе эфира водными растворами C_2H_4 , есть результатъ простаго растворенія, а не химическаго соединенія, такъ какъ при разбавленіи водой почти весь эфиръ выдѣляется изъ раствора *). Ниже мы увидимъ, что подобный же несостоятельный аргументъ приводится и противъ существованія

*) Помѣщенная Лотаромъ Мейеромъ въ *Zeitschr. f. phys. Chemie* за 1894 г. статья Шунке представляетъ перепечатку его диссертациа, появившейся еще въ 1878 году. Аргументы противъ существованія химическихъ соединеній при явленіяхъ растворенія, вроде только что приведеннаго, были въ духъ того времени, когда подъ именемъ химическихъ соединеній разумѣли по преимуществу только соединенія опредѣленнаго состава.

въ растворѣ соединеній KJ_3 , KBr_3 и т. д. Опровергать такого рода аргументы нѣтъ надобности. Я потратилъ не мало времени и труда на перечисленіе результатовъ опытовъ Шунке, но не получилъ удовлетворительныхъ данныхъ для диссоціаціи ни соединенія $C_4H_{10}O.SiH$, ни какого-либо инаго. Перечисленія привели меня къ убѣжденію, что въ соединеніи съ эфиромъ находится только та часть SiH , которая, по теоріи электролитической диссоціаціи, не диссоціирована на іоны: почти полное выдѣленіе эфира изъ SiH — раствора при его разведеніи водой не можетъ быть объяснено только возрастаніемъ степени термолитической диссоціаціи вслѣдствіе увеличенія объема системы. Вводить же поправку на проявленіе электролитической диссоціаціи не представлялось возможнымъ въ виду отсутствія ея данныхъ для весьма крѣпкихъ растворовъ хлористаго водорода, особенно въ присутствіи нѣкотораго количества неэлектролита.

Рауль ¹⁰⁵⁾ изслѣдовалъ поглощеніе амміака водой и соляными растворами и нашелъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ растворимость понижается (напр. для растворовъ KOH), повидимому по закону Съченова; въ другихъ же случаяхъ (напр. для крѣпкихъ растворовъ азотнокальціевой соли) повышается приблизительно пропорціонально содержанію соли. Безъ сомнѣнія, и здѣсь мы имѣемъ дѣло съ явленіемъ равновѣсія по схемѣ:



Рауль отвергаетъ, однако, возможность подобнаго объѣна на томъ основаніи, что по испареніи раствора остатокъ не содержитъ амміака. Ясно, что этотъ фактъ не говоритъ противъ образованія NH_4NO_3 , такъ какъ при испареніи растворъ ѣдкой извести вновь вытѣснитъ амміакъ. Недостатокъ экспериментальныхъ данныхъ не позволяетъ примѣнить принципъ распредѣленія и къ настоящему случаю.

Goodwin ¹⁰⁶⁾ изслѣдовалъ вліяніе присутствія галондныхъ солей (K , Na , Li , Sr , Ca , Mg , Fe , Co , Ni , Mn , Cd и SiH) различныхъ концентрацій на поглощеніе хлора водой при разныхъ температурахъ. При этомъ оказалось, что присутствіе SiH и $SiLi$ повышаетъ поглощаемость хлора водой, присутствіе же осталь-

ныхъ солей понижаетъ. Безъ сомнѣнія, и здѣсь мы имѣемъ дѣло съ явленіемъ равновѣсія $MCl_3 \rightleftharpoons MCl + Cl_2$, быть можетъ усложненномъ образованіемъ гидрата хлора. Такъ какъ Goodwin изучилъ только вліяніе температуры на поглощеніе хлора, а не концентрации его, то примѣненіе принципа распредѣленія къ изученію этого равновѣсія оказалось затруднительнымъ. Тоже нужно сказать и объ изслѣдованіяхъ Кумпфа ¹⁰⁷⁾ надъ поглощеніемъ хлора растворами $ClNa$. Опыты по распредѣленію хлора между растворами солей (не только хлористыхъ) и какимъ-либо растворителемъ являются весьма интересными въ виду того вліянія, какое можетъ оказать на явленія распредѣленія образованіе гидрата хлора.

На явленіе равновѣсія между анилиномъ и его хлористо-водородной солью въ водномъ ратворѣ указываетъ повышеніе растворимости анилина въ растворахъ его соли (сравнительно съ водой), замѣченное А. П. Лидовымъ ¹⁰⁸⁾. И здѣсь методъ распредѣленія обѣщаетъ дать небезъинтересные результаты.

Наконецъ, при помощи метода распредѣленія можно изучить диссоціацію двойныхъ соединеній пивриновой кислоты съ различными углеводородами, напр. сенафреномъ, антраценомъ и проч., въ средѣ какого-либо растворителя, не смѣшивающагося съ водой, которая, растворяя пивриновую кислоту, могла бы служить полупроницаемой перегородкой. Диссоціація этихъ соединеній въ спиртовомъ растворѣ была изучена Берендомъ ¹⁰⁹⁾ на основаніи принципа совмѣстной растворимости двойнаго соединенія и его компонентов: явленіе оказалось совершенно аналогичнымъ диссоціаціи $CIN.O(CH_3)_2$; въ томъ и другомъ случаѣ твердое соединеніе, переходя въ другую фазу, диссоциируетъ не сполна.

Однимъ словомъ, всѣ явленія увеличенія растворимости и поглощенія указываютъ на возможность примѣненія метода распредѣленія къ изученію свойствъ неопредѣленныхъ соединеній, находящихся въ растворѣ. И едва ли можно ограничивать примѣненіе этого метода лишь извѣстными случаями: можно думать, что оно столь же безгранично, какъ безгранична область химическихъ соединеній неопредѣленного состава.

Независимость явленій равновѣсія отъ полупроницаемыхъ перепонокъ.

Полупроницаемая перепонка служить лишь средствомъ для изученія равновѣсія въ растворахъ. Поэтому можно думать, что эти явленія происходятъ независимо отъ свойствъ перепонки лишь бы онѣ обладали общимъ свойствомъ—пропускать чрезъ себя одинъ изъ продуктовъ равновѣсія и не пропускать ни диссоціирующаго соединенія, ни растворителя. Въ самомъ дѣлѣ, вся задача сводится къ опредѣленію осмотическаго давленія (при изученіи частнаго случая равновѣсія—диссоціи) продукта диссоціи; величина же осмотическаго давленія, какъ показалъ В. Гоффъ^{1, 2)}, не можетъ зависѣть отъ свойствъ полупроницаемыхъ перепонокъ, лишь бы онѣ были сполна непроницаемы для одного изъ веществъ.

Но можно возразить, что въ изученныхъ мной явленіяхъ диссоціи полигаллоидныхъ металловъ въ водномъ растворѣ другой растворитель, способный поглощать галлоидъ, дѣйствуетъ «химически» на полигаллоидный металлъ, разлагая его (какъ напр. сѣрная кислота дѣйствуетъ на хлораль-гидратъ), такъ что наблюдаемое равновѣсіе не есть равновѣсіе между свободнымъ и связаннымъ галлоидомъ въ водномъ растворѣ, а равновѣсіе между связаннымъ галлоидомъ полигаллоиднаго металла и галлоидомъ другаго растворителя. Въ этомъ случаѣ, очевидно, характеръ полупроницаемой перепонки окажетъ сильное вліяніе на результатъ равновѣсія. Въ первомъ же случаѣ константа равновѣсія будетъ одна и та-же, независимо отъ того, какую бы перепонку (или растворитель, не смѣшивающійся съ водой) мы не взяли для изученія равновѣсія. Такого именно мнѣнія держались Бертелло и С. Мартенъ на основаніи того, что количество растворителя (въ ихъ опытахъ эфира) не вліяетъ на результатъ равновѣсія въ водномъ растворѣ, и высказали «весьма вѣроятную» гипотезу, по которой равновѣсіе происходитъ независимо отъ вещества, взятаго въ качествѣ распределителя *).

*) Опытъ Бертелло и С. Мартена, безъ сомнѣнія, не говоритъ въ пользу этой гипотезы, такъ какъ всякое разнородное равновѣсіе не зависить отъ относительныхъ количествъ участвующихъ въ равновѣсіи фазъ.

При изученіи явленій диссоціаціи KBr_3 и KJ_3 я имѣлъ возможность экспериментальнымъ путемъ доказать, что равновѣсіе устанавливается въ водномъ растворѣ независимо отъ столь различныхъ растворителей, какъ CS_2 , CCl_4 и $CHBr_3$, способныхъ поглощать, какъ мы видѣли, весьма различныя количества галогеновъ. На основаніи этого я думаю, что «весьма вѣроятную» гипотезу Бертелло и С. Мартена можно считать несомнѣннымъ фактомъ.

Опыты, по которымъ я пришелъ къ такому заключенію, слѣдующіе:

1) Навѣшено 6,434 гр. брома и разбавлено 33,8 сс. CS_2 ; отсюда взято 20 сс. и 40 сс. $\frac{1}{8}$ норм. раствора KBr . По установленіи равновѣсія при 25° 1 л. воднаго раствора содержалъ 5,576 гр. Br_2 , а CS_2 —169,1 гр. Бромистаго водорода не образовалось совсѣмъ.

2) Навѣшено 2,688 гр. брома и прибавлено 37,4 сс. CCl_4 . Этого раствора взято 20 сс. и 40 сс. $\frac{1}{8}$ норм. раствора KBr . Послѣ установленія равновѣсія 1 л. воднаго раствора содержалъ 5,336 гр. брома, а CCl_4 —56,61 гр.

3) Для бромформа взято приблизительно такое количество брома, чтобы концентрація его въ $\frac{1}{8}$ норм. растворѣ KBr была 5 гр. на 1 л.

Сопоставимъ результаты этихъ опытовъ.

Т а в л и ц а LXXI.

	A	c	h	v	x	k
CS_2	5,576	169,1	81,0	28,69	0,3743	0,06173
CCl_4	5,336	56,61	28,4	29,99	0,3736	0,06213
$CHBr_3$	4,642	115,0	67,20	34,48	0,3689	0,06236

Константа диссоціаціи совершенно независитъ отъ взятаго распредѣлителя.

То же самое имѣемъ и для KJ_3 .

Т а в л и ц а LXXII.

CS_2	1)	5,196	146,9	647	48,89	0,04369	0,001391
CCl_4	2)	5,027	18,82	85,5	50,23	0,04362	1404
«	3)	1,269	3,223	85,5	200,1	0,02970	1382
«	4)	6,683	10,69	85,5	38,01	0,01870	1413
$CHBr_3$	5)	4,114	80,72	482	67,73	0,04065	1460
«	6)	3,801	69,50	473	66,82	0,03865	1432

Все опыты, за исключением 4-го, относящегося къ $\frac{1}{10}$ норм. раствору KJ, произведены съ $\frac{1}{20}$ норм. растворомъ KJ при 25°; только пятый опытъ относится къ 26°, чѣмъ и объясняется отступление константы диссоціаціи отъ другихъ (на 4%).

Эти опыты можно считать важными, во-первыхъ, потому, что они подтверждаютъ справедливость заключенія о пригодности метода распределенія для изученія явленій равновѣсія въ растворахъ, а во-вторыхъ, потому, что даютъ возможность на основаніи явленій равновѣсія опредѣлить коэффициентъ распределенія; слѣдовательно, этими опытами подтверждается еще разъ ошибочность коэффициента распределенія іода между водой и CS₂, найденнаго Бертелло и Юнглейшемъ.

Вопросъ о вліяніи среды на равновѣсіе веществъ.

Многочисленныя изслѣдованія Н. А. Меншуткина¹¹⁰⁾ показали, что среда или тотъ растворитель, въ которомъ происходитъ реакція, оказываетъ весьма сильное вліяніе на скорость теченія ея; такъ, въ гексанѣ скорость присоединенія триэтиламина къ іодистому этилу при 100° въ 742 раза меньше, чѣмъ въ бензиловомъ спиртѣ. Данныя Меншуткина не оставляютъ сомнѣнія, что такъ называемый индифферентный растворитель участвуетъ въ реакціи, замедляя или ускоряя ее.

Отвѣтъ же на вопросъ, вліяетъ ли растворитель на предѣлъ реакціи или на константу равновѣсія, въ настоящее время является не столь рѣшительнымъ. Вполнѣ опредѣленный отвѣтъ получается у насъ лишь въ случаѣ явленій диссоціаціи сложнѣйшихъ молекулъ вещества на простѣйшія, напр. двойныхъ молекулъ уксусной кислоты (въ газообразной, бензоловой или водной фазахъ), или диссоціаціи молекулъ электролитовъ на іоны; въ этихъ случаяхъ является несомнѣннымъ, что константа диссоціаціи находится въ зависимости отъ свойствъ среды и стоитъ, быть можетъ, въ связи съ величиной ея диэлектрической постоянной (Нернстъ, l. c.). При другихъ же явленіяхъ равновѣсія, когда въ реакцію входятъ различныя вещества, изъ которыхъ каждое можно изолировать въ отдѣльности, или при типичныхъ явленіяхъ диссоціаціи, напр. KJ₃, рѣшительный отвѣтъ на поставленный вопросъ мы по-

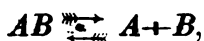
лучаемо только въ законахъ распредѣленія вещества между растворителями.

Раньше мы вывели слѣдующую зависимость между коэффициентами распредѣленія 4-хъ реагирующихъ веществъ и константами ихъ равновѣсія:

$$k\alpha\beta = k'\gamma\delta,$$

гдѣ k и k' суть константы равновѣсія въ двухъ растворителяхъ и α , β , γ и δ —коэффициенты распредѣленія.

Константы равновѣсія будутъ равны только тогда, когда $\alpha\beta = \gamma\delta$, т. е. когда произведенія коэффициентовъ распредѣленія входящихъ въ взаимодействие веществъ и образующихся, равны между собой. Если же мы имѣемъ дѣло съ типичнымъ явленіемъ диссоціаціи



то константы равновѣсія равны, когда коэффициентъ распредѣленія тѣла AB равенъ произведенію коэффициентовъ его продуктовъ диссоціаціи. Если, наконецъ, диссоціація происходитъ по типу $A_2 \rightleftharpoons 2A$, то константа въ обѣихъ фазахъ будетъ одинакова, когда коэффициентъ распредѣленія двойныхъ молекулъ равенъ квадрату коэффициента простыхъ молекулъ.

Такъ какъ въ случаѣ равенства и неизмѣнности молекулярнаго состоянія, коэффициенты распредѣленія стоятъ въ простой зависимости отъ растворимости вещества, то вопросъ о степени диссоціаціи тѣлъ въ различныхъ растворителяхъ находится въ непосредственной связи съ растворимостью ихъ. Такимъ образомъ, два такихъ явленія, какъ диссоціація и растворимость, неизмѣющія съ перваго взгляда между собой ничего общаго, должны находиться, по теоріи распредѣленія, въ определенной связи. Поэтому, изученіе диссоціаціи въ различныхъ растворителяхъ заслуживаетъ полнаго вниманія со стороны химиковъ *).

*) Наиболее подходящей средой для изученія диссоціаціи трехгалогидныхъ металловъ, кромѣ воды, по результатамъ изслѣдованій, оказался этиленъ-гликоль: онъ растворяетъ въ достаточномъ количествѣ KJ , не говоря уже объ іодѣ, не смѣшивается съ CCl_4 ; не измѣняется отъ дѣйствія іода при обыкновенной температурѣ въ теченіе нѣсколькихъ дней и т. д.

Я изслѣдовалъ только вопросъ о томъ, какимъ образомъ въ водномъ растворѣ KJ_3 и KBr_3 примѣсь постороннихъ солей, химически не дѣйствующихъ ни на растворенную соль, ни на галоидъ, вліяетъ на степень диссоціаціи трехгалоиднаго металла. Результатъ получился вполнѣ опредѣленный, именно, что присутствіе посторонней соли замѣняетъ, хотя и незначительно, константу диссоціаціи и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше прибавлено посторонней соли. При слабыхъ же концентраціяхъ вліяніе незначительно и разница уже ложится въ предѣлы ошибокъ метода.

Слѣдующія таблицы могутъ иллюстрировать этотъ выводъ. Для опытовъ съ KJ_3 служилъ CS_2 , съ KBr_3 — CCl_4 .

Т А Б Л И Ц А LXXIII.

Диссоціація KJ_3 въ присутствіи Na_2SO_4 при 25° .

1 л. содержитъ $\frac{1}{20}$ мол. KJ_3 .

SO_4Na_2 :	A	C	H	v	x	k
$\frac{1}{1}$ норм.	3,752	130,8	932	67,70	0,0375	0,00139
$\frac{1}{2}$ «	4,254	129,5	766	59,71	0,03974	140
$\frac{1}{4}$ «	4,706	131,2	697	53,97	0,0400	134
$\frac{1}{8}$ «	4,806	130,2	664	52,85	0,0408	135

Константа диссоціаціи въ этомъ случаѣ осталась безъ замѣтнаго измѣненія (очевидно, вслѣдствіе ошибочности 1-го опыта).

Т А Б Л И Ц А LXXIV.

Диссоціація KJ_3 въ присутствіи NO_3Na при 25° .

1 л. содержитъ $\frac{1}{20}$ мол. KJ_3 .

NO_3Na	A	C	H	v	x	k
$\frac{1}{2}$ норм.	4,386	131,7	732	58,58	0,04154	1457
$\frac{1}{2}$ «	4,595	131,5	681	55,28	0,0420	1435
$\frac{1}{4}$ «	4,796	131,0	657	52,96	0,0416	1385
$\frac{1}{8}$ «	4,881	131,3	645	52,04	0,0417	1374
$\frac{1}{\infty}$ «	4,916	130,0	634	51,67	0,0417	1369

Константа диссоціаціи въ вѣдкихъ растворахъ замѣтно повышается и постепенно понижается по мѣрѣ уменьшенія концентраціи NO_3Na .

Т а в л и ц а LXXV.

Диссоціація KBr_3 въ присутствіи K_2SO_4 при 25°.

1 л. содержитъ $\frac{1}{16}$ мол. KBr .

K_2SO_4						
$\frac{1}{1}$ норм.	3,682	77,29	37,1	43,46	0,565	0,06834
$\frac{1}{2}$ <	4,141	76,33	32,7	38,64	0,5633	0,06614
$\frac{1}{4}$ <	4,403	75,61	30,76	36,34	0,5584	0,06364
$\frac{1}{8}$ <	4,518	74,74	29,80	35,41	0,5553	0,06233
$\frac{1}{16}$ <	4,581	74,66	29,33	34,92	0,5556	0,06221
$\frac{1}{\infty}$ <	4,798	76,65	28,95	33,34	0,5517	0,06034

Опыты не оставляютъ сомнѣнія въ томъ, что прибавленіе K_2SO_4 влияетъ на равновѣсіе KBr_3 ; это влияние постепенно сглаживается по мѣрѣ уменьшенія концентраціи.

Т а в л и ц а LXXVI.

Диссоціація KBr_3 въ присутствіи Na_2SO_4 при 25°.

1 л. содержитъ $\frac{1}{16}$ мол. KBr .

Na_2SO_4						
$\frac{1}{1}$ норм.	3,108	68,44	39,15	51,49	0,5626	0,06949
$\frac{1}{2}$ <	3,535	66,28	33,54	45,26	0,559	0,06688
$\frac{1}{4}$ <	3,809	65,88	31,06	42,00	0,5569	0,06529
$\frac{1}{8}$ <	3,943	64,93	29,70	40,57	0,5543	0,06407
$\frac{1}{16}$ <	4,033	65,08	29,30	39,68	0,5507	0,06271

Результатъ опытовъ съ Na_2SO_4 совершенно тотъ же, что и съ K_2SO_4 .

Всѣ опыты при ихъ постановкѣ были рассчитаны такъ, чтобы концентрація іода въ CS_2 и брома въ CCl_4 была постоянна. Вслѣдствіе этого, несмотря на различіе концентраціи галоида въ водной фазѣ и константы диссоціаціи, степень диссоціаціи галоида остается почти строго постоянной, независимой отъ концентраціи прибавленной соли. Отсюда слѣдуетъ: *относительный коэффициентъ поглощенія галоида растворомъ галоиднаго металла одной и той же концентраціи измѣняется въ соляныхъ растворахъ различной крепости по закону Ошчелова.*

Дѣлательство, означимъ A_{∞} —концентрацію галоида въ растворѣ чистаго галоиднаго металла и чрезъ A_n —ту-же концентрацію въ случаѣ прибавленія $\frac{1}{n}$ мол. посторонней соли; въ этомъ случаѣ имѣемъ:

$$x = \frac{C}{A_n H_n} = \frac{C}{A_\infty h} = \text{Const.}; \frac{h}{H_n} = y_n = e^{-\frac{k_1}{x_1}}; A_n = A_\infty \frac{h}{H_n}$$

или

$$\frac{A_n}{A_\infty} = e^{-\frac{k_1}{x_1}} = y_n.$$

Отсюда легко выводится слѣдующая зависимость между константами k_n и k :

$$k_n = k + w (1 - y_n),$$

гдѣ w означаетъ активную массу галонда (въ граммъ-молекулахъ на 1 литръ) въ растворѣ галонднаго металла безъ прибавленія индифферентной соли. Дѣйствительно, имѣемъ слѣдующія изотермы равновѣсія: 1) для раствора галонднаго металла безъ прибавленія индифферентной соли и 2) для раствора, къ которому прибавлено n гр. экв. соли:

- 1) $x (a - 1 + x) = kv (1 - x)$ и
- 2) $x (a_n - 1 + x) = k_n v_n (1 - x)$.

Но $a = a_n y_n$ и $v = v_n y_n$. Отсюда

$$\frac{k_n}{k y_n} = \frac{\frac{a}{y_n} - (1 - x)}{a - (1 - x)}$$

Изъ у—нія 1) имѣемъ

$$a = (1 - x) \left(1 + \frac{kv}{x} \right) = (1 - x) \left(1 + \frac{k}{w} \right).$$

Слѣдовательно

$$k_n = k + w (1 - y_n).$$

Вычисленіе показываетъ, что для K_2SO_4 теоретическія константы хороша согласуются съ опытыми, а для Na_2SO_4 наблюдается нѣкоторое отклоненіе, указывающее, что въ данномъ случаѣ величина вѣдоваго помощенія не вполне строго слѣдуетъ закону Сьченова.

О примѣненіи метода распредѣленія къ изученію вліянія температуры на равновѣсіе веществъ.

Вопросъ о вліяніи температуры на распредѣленіе веществъ между жидкими растворителями является въ настоящее время почти незатронутымъ: мы имѣемъ лишь единственное наблюденіе въ этой области. Бертелло и Юнголейшъ (1. с.) нашли, что коэффициентъ распредѣленія янтарной кислоты уменьшается съ повышеніемъ температуры, какъ видно изъ слѣдующихъ данныхъ:

Т а б л и ц а LXXVII.

	A	c	k
При 0°	37,6	7,8	0,21
< 15°	37,6	6,0	0,16
< 0°	9,8	1,9	0,20
< 15°	10,6	1,9	0,18

То же самое мы имѣемъ и для распредѣленія іода между водой, CS₂, и CHBr₃.

Т а б л и ц а LXXVIII.

	H ₂ O	CS ₂	k
При 5°	0,1589	102,0	642
< 25°	0,1629	100,0	614

Т а б л и ц а LXXIX.

	H ₂ O	CHBr ₃	k
При 25°	0,1752	85,11	485,7
< 34,°5	0,1915	86,06	450
< 48,°5	0,2157	83,16	385,6

Уменьшеніе коэффициента распредѣленія съ повышеніемъ температуры находится, безъ сомнѣнія, въ связи съ болѣе сильнымъ повышеніемъ растворимости іода (и янтарной кислоты) въ водѣ, чѣмъ въ CS₂ или CHBr₃. Для брома же коэффициентъ измѣняется незначительно и въ обратную сторону.

Т а б л и ц а LXXX.

	H ₂ O	CCl ₄	k
При 25°	2,054	58,36	28,41
	1,266	35,92	28,37
При 36,°5	1,808	53,89	29,80
	0,9680	28,15	29,07

Это явление находится въ связи съ уменьшеніемъ растворимости брома въ водѣ при повышеніи температуры.

Вопросъ о вліяніи температуры на поглощеніе газовъ жидкостями разработанъ болѣе подробно ¹¹¹⁾; но и здѣсь мы еще не имѣемъ столько надежныхъ данныхъ, чтобы сдѣлать какое-либо заключеніе объ этомъ вопросѣ, имѣющемъ общій интересъ, или вывести рациональную формулу для выраженія зависимости между температурой и коэффициентомъ поглощенія или распределенія.

Болѣе надежные результаты получаются при разсмотрѣніи вопроса о примѣненіи метода распределенія къ изученію вліянія температуры на константу диссоціаціи.

Зависимость между константой равновѣсія и температурой выражается слѣдующею формулой ¹¹²⁾:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\rho}{RT^2},$$

гдѣ ρ означаетъ теплоту реакціи. Газовая константа R , выраженная въ тепловыхъ единицахъ и рассчитанная на 1 гр. мол. диссоціирующаго вещества, равна приблизительно 2 малымъ калоріямъ; въ тѣхъ же единицахъ обыкновенно выражается и величина ρ .

Интегрируя предъидущее уравненіе, имѣемъ:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\rho}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для примѣненія этой формулы къ диссоціаціи KJ_2 , мной были произведены опыты съ $\frac{1}{10}$ норм. растворомъ KJ_2 при слѣдующихъ температурахъ: $0^\circ, 5^\circ, 13^\circ, 17^\circ, 25^\circ$ (съ CS_2), $34.^\circ 5$ и $48.^\circ 5$ (съ $CHCl_3$). При $5^\circ, 25^\circ, 34.^\circ 5$ и $48.^\circ 5$ коэффициенты распределенія были найдены прямымъ опытомъ (табл. 76 и 77); для промежуточныхъ температуръ коэффициентъ опредѣлялся интерполяціей, а для 0° — экстраполяціей.

Т а б л и ц а LXXXI.

Вліяніе температуры на диссоціацію KJ_2 .

t	A	CS_2	h	v	x	k
0°	6,020	101,0	647,6	42,19	0,02591	0,0007158
5°	5,589	102,0	642	45,45	0,02843	0,0008370

13. ^o 5	4,886	103,8	633,6	51,98	0,03353	0,001089
17 ^o	4,660	102,2	623	54,51	0,03519	0,001179
25 ^o	4,164	101,2	614	61,0	0,03958	0,001412

Т а в л и ц а LXXXII.

t	A	СНBr ₂	h	v	x	k
31, ^o 5	4,023	87,57	451	63,10	0,04826	0,001771
48, ^o 5	3,617	87,39	388,0	70,23	0,06227	0,002424

Константа диссоціації весьма сильно возрастаетъ съ температурой. Сведемъ результаты этихъ опытовъ въ отдельную таблицу:

Т а в л и ц а LXXXIII.

t	lg nat k	lnk ₁ —lnk	ρ
0 ^o	—0,84263		
5 ^o	—0,77470	0,06793	2092
13, ^o 5	—0,66031	0,11439	2143
17 ^o	—0,62591	0,08440	1634
25 ^o	—0,54759	0,07882	1692
34, ^o 5	—0,44820	0,09939	1917
48, ^o 5	—0,31110	0,13710	1936

Въ среднемъ 1900

Величина ρ является въ достаточной степени постоянной. По всей вероятности, применение метода при большихъ интервалахъ температуры и, въ особенности, при прямомъ опредѣленіи коэффициента распределенія должно повести къ большей точности результатовъ и къ большому постоянству величины ρ.

Такимъ образомъ методъ распределенія съ достаточной точностью можетъ быть примененъ къ вычисленію теплоты диссоціаціи КJ, въ водномъ растворѣ, какъ это применялось для диссоціаціи газообразныхъ соединений ⁽¹³⁾: J₂, N₂O₄, СН₃(СН₃)₂О и т. п.

Для КBr, константа диссоціаціи измѣняется незначительно, что служить признакомъ, что теплота реакціи невелика.

Т а в л и ц а LXXXIV.

Вліяніе температуры на диссоціацію КBr₂.

t	A	СCl ₄	h	v	x	k
25 ^o	2,937	44,78	28,3	54,48	0,5387	0,06314
36, ^o 5	2,687	44,06	29,5	59,53	0,5557	0,06884

Отсюда вычисляемъ, что теплота реакціи КBr+Br₂ въ водномъ растворѣ приблизительно равна 630 мал. калоріямъ.

Г Л А В А IV.

Полигалонидныя соединенія металловъ и ихъ состоянiе въ водномъ растворѣ.

Необычайность факта, что iодъ, столь мало растворимый въ водѣ, весьма легко растворяется въ водномъ растворѣ iодистаго калия, занимаетъ умы химиковъ въ теченiе 30 слишкомъ лѣтъ.

Бодримонъ ¹¹⁶⁾ высказалъ мысль, что растворъ iода въ iодистомъ калии не представляетъ химическаго соединенiя, такъ какъ при повторномъ взбалтыванiи съ CS_2 iодъ удаляется изъ раствора ополна. Пшофардъ ¹¹⁵⁾ при обмѣнномъ разложенiи такого раствора съ уксусно-кислымъ свинцомъ получилъ въ осадкѣ соединенiя, близкiя по составу съ PbJ_2 и PbJ_{10} ; отсюда онъ заключаетъ о существованiи въ водномъ растворѣ соединенiй KJ_2 и KJ_3 . Доссюсъ и Вайтъ ¹¹⁶⁾ нашли, что iодъ вытѣсняется не только CS_2 , но и токомъ воздуха, и заключили вновь, что комплексъ iода съ iодистымъ калиемъ есть простой растворъ. Такое мнѣнiе держалось въ химiи до 1877 года, пока Джонсонъ ¹¹⁷⁾ не выдѣлилъ изъ раствора опредѣленнаго соединенiя KJ_3 въ кристаллическомъ видѣ съ точкой плавленiя 45° .

Въ послѣднее время Wells и Wheller выдѣлили въ твердомъ видѣ почти всѣ возможныя по теорiи трехгалонидныя соединенiя рубидiя и цезiя, а также отчасти калия и таллiя, а Penfield изучилъ ихъ кристаллографическiя свойства ¹¹⁸⁾.

Соединенiя эти слѣдующiя:

Трехгалонидный типъ.

CsJ_3	RbJ_3	KJ_3
$CsBrJ_2$	—	—
$CsBr.BrJ$	$RbBr.BrJ$	$KBr.BrJ$

CsCl.BrJ	RbCl.BrJ	—
CsCl.ClJ	RbCl.ClJ	KCl.ClJ
CsBr ₃	RbBr ₃	—
CsCl.Br ₂	RbCl.Br ₂	—
CsCl.ClBr	RbCl.ClBr	—

Ими же получены въкоторыя пятигалогидныя соединенія.

Пятигалогидный типъ.

CsJ,

CsBr₅,

CsCl.JCl, RbCl.JCl, KCl.JCl,*) NaCl.JCl, .2H₂O LiCl.JCl, .4H₂O.

Соединенія типа RJ₃, а также CsBrJ₃, получались насыщеннѣе при нагрѣваніи воднаго или спиртоваго растворовъ RJ и CsBr іодомъ; такъ какъ растворимость трехгалогидныхъ соединеній въ водѣ уменьшается по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса металла, то соединенія цезія и отчасти рубидія весьма хорошо выкристаллизуются по охлажденіи раствора; соединеніе же калия кристаллизуется лишь послѣ весьма сильнаго охлажденія или испаренія въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой. Для цезія, изъ опасенія получить пятигалогидное соединеніе одновременно съ трехгалогиднымъ, берутъ количество іода, недостаточное для образованія CsJ, **); для рубидія и калия—теоретическое.

Совершенно также получаютъ и соединенія RBr₃ и RClBr₃. Соединеніе CsClBr₃ отличается малой растворимостью въ водѣ сравнительно съ CsCl; поэтому оно выкристаллизуется весьма легко по прибавленіи половиннаго противъ теоретическаго количества брома, слабомъ нагрѣваніи смѣси до растворенія всего брома и послѣдующемъ охлажденіи. Соответствующее соединеніе рубидія RbCl.Br₃ образуется при тѣхъ же условіяхъ. Оба соединенія, несмотря на легкость полученія, мало постоянны: соединенія цезія не могли быть получены въ сухомъ вѣдѣ, а соединеніе рубидія при перекристаллизаціи изъ воды превращается постепенно въ RbBr₃.

Для полученія соединеній типа RBr. BrJ и RCl. BrJ къ крѣп-

*) Это соединеніе получилъ Eilhol еще въ 1839 г. (1).

***) Соединеніе CsJ, менѣе растворимо въ водѣ, чѣмъ CsJ.

кому раствору RBr и RCl прибавляют при нагревании эквивалентныя количества брома и іода и охлаждають. Для получения $CsCl.BrJ$ берутъ не болѣе $\frac{1}{4}$ требуемаго количества брома и іода, такъ какъ въ противномъ случаѣ часть хлора замѣщается бромомъ съ образованіемъ $CsBr.BrJ$; то же самое замѣчается и при перекристаллизаціи $CsCl.BrJ$. Замѣчательно, что соответствующее соединеніе рубидія образуется безъ указанныхъ предосторожностей и не измѣняется при перекристаллизаціи.

Соединенія $RCl.ClJ$ и $RCl.ClBr$ образуются при пропускании хлора въ насыщенные при нагреваніи растворы солей $RCl.J$, и $RCl.Br$, или смѣси RCl съ соответственнымъ количествомъ брома и іода. При полученіи іодистыхъ соединеній хлоръ пропускается въ недостаточномъ количествѣ, такъ какъ иначе образуются соединенія высшаго типа $RCl.JCl$, (соли Filhol'a). Соединеніе $CsCl.ClJ$ диморфно: при отношеніи эквивалентныхъ количествъ $CsCl$ и іода образуется ромбоэдрическая модификація; если же $CsCl$ взято въ 3—4 раза больше противъ іода, то образуются кристаллы ромбической системы.

Соединенія типовъ RCl_3 и $RClJ_2$, а также $RBrJ_2$ (кроме $CsBrJ_2$) не могли быть получены вслѣдствіе малой ихъ стойкости.

Трехіодистый цезій, умѣренно растворимый въ спиртѣ, становится растворимымъ болѣе отъ прибавленія двухъ атомовъ іода вслѣдствіе образованія CsJ_3 , выкристаллизовывающагося при охлажденіи насыщеннаго при нагреваніи раствора. Кристаллы CsJ_3 по внѣшнему виду похожи на іодъ, но отличаются болѣе хрупкостью и внѣшней формой.

Пятибромистый цезій образуется соединеніемъ теоретическихъ количествъ $CsBr$ и брома изъ насыщеннаго при нагреваніи воднаго раствора. Это соединеніе весьма непрочное и легко теряетъ на воздухѣ бромъ.

Много постояннѣе соединенія типа $RCl.JCl_2$, получающіяся насыщеніемъ хлоромъ водныхъ растворовъ хлористыхъ металловъ, въ которыхъ прибавлено теоретическое количество іода. Эти соединенія хорошо кристаллизуются и при перекристаллизаціи изъ воды не измѣняютъ своего состава. Соединенія цезія, рубидія и калия кристаллизуются безъ воды, а соединеніе натрія съ 2 мол. воды и литія—съ 4. На воздухѣ они теряютъ JCl , и оставляютъ

RCl; но RbCl.JCl₃ при нагревании сначала теряет Cl₂ и дает RbCl. ClJ.

Трехгалогидные соединения цезия, рубидия и таллия, а также KBr. BrJ кристаллизуются в ромбической системе и изоморфны между собой. KJ₃ и KCl.ClJ моноклинической системы с близким отношением осей к ромбическим формам. Отношение осей для этих соединений следующее (средняя ось принята за единицу):

	Cs	Rb	K	Tl
RJ ₃	0,6824 : 1,1051	0,6858 : 1,1234	0,7065 : —	0,6828 : 1,1217
			$\alpha = 86^{\circ}47' \frac{1}{2}$	
RBr.J ₂	0,6916 : 1,1419	—	—	
RBr.BrJ	0,7203 : 1,1667	0,7130 : 1,164	0,7158 : 1,1691	
RCl.BrJ	0,723 : 1,176	0,7271 : 1,1745	—	
RCl.ClJ	0,7373 : 1,192	0,7341 : 1,1963	0,7335 : 1,2204	
			$\alpha = 83^{\circ}20'$	
RBr ₃	0,6873 : 1,0581	0,6952 : 1,1139	—	
RCl.Br ₂	0,699 : —	0,70 : 1,1269	—	
RCl.ClBr	0,7186 : 1,1237	0,7146 : 1,1430	—	

Кристаллы CsJ, триклинической системы с отношением осей 0,9423 : 1 : 0,4277 и углами $\alpha = 96^{\circ}56'$; $\beta = 89^{\circ}55' \frac{1}{2}$ и $\gamma = 90^{\circ}21' \frac{1}{2}$.

Кристаллы CsCl.JCl₃ и KCl.JCl₃ моноклинической системы с близким отношением осей:

CsCl.JCl ₃	0,9423 : 1 : 0,4277; $\alpha = 86^{\circ}20'$
KCl.JCl ₃	0,9268 : 1 : 0,4472; $\alpha = 84^{\circ}18'$

Таким образом все соединения трехгалогидного типа по форме весьма близки между собой, равно как и соединения пятигалогидного типа *).

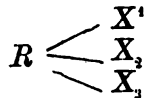
Это обстоятельство указывает на то, что аналогичные соединения построены одинаковым образом. По теории для политалогидных соединений возможны следующие формы их строения.

1) Образование этих соединений можно приписывать высшей

*) Исключение составляет соединение RbCl.JCl₃, кристаллизующееся также в моноклинической системе, но с иным отношением осей: 1,1390 : 1 : 1,975 и $\alpha = 67^{\circ}6' \frac{1}{2}$. Быть может это соединение, как и CsCl.ClJ, диморфно. Водные соединения NaCl.JCl₃·2H₂O и LiCl.JCl₃·4H₂O кристаллизуются также в иной форме.

атомности металловъ. Известно, что элементы съ высшимъ молекулярнымъ вѣсомъ имѣютъ склонность къ проявленію различной атомности; полигалогидныя же соединенія цезія наиболѣе прочны. Кромѣ того, по системѣ Менделѣева, Cs стоитъ въ одной группѣ съ Au, элементомъ какъ одно, такъ и трехатомнымъ.

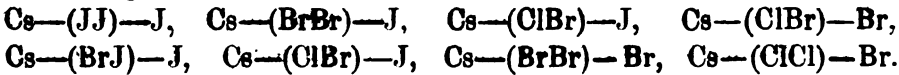
Но противъ такого допущенія говорятъ слѣдующія соображенія: во-первыхъ, соединеніе CsBr.BrJ постояннѣе, чѣмъ CsCl.J₂; CsCl.ClBr постояннѣе, чѣмъ CsCl.Br₂; поэтому, постоянство соединеній зависитъ не отъ одной только большей или меньшей летучести присоединившихся галогидовъ. Отсюда можно заключить, что два галоида въ трехгалогидномъ металлѣ связаны между собой, что исключается формулой



производимой отъ трехатомнаго металла. Во-вторыхъ, въ случаѣ трехатомности металла, CsBr₃ являлся бы аналогичнымъ соединенію FeBr₃, и относился бы одинаково при электролизѣ; на самомъ же дѣлѣ электропроводимость раствора KJ уменьшается отъ прибавленія іода⁹⁶); то же замѣчается и для раствора BrH и брома. Въ соединеніи KJ₃ группа J₃ относится, какъ самостоятельный одноатомный іонъ¹²⁰). Поэтому и металлъ въ трехгалогидныхъ соединеніяхъ одноатоменъ.

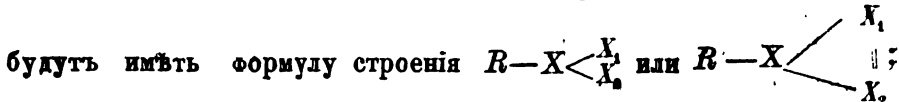
2) Полигалогидныя соединенія металловъ аналогичны солямъ кислородныхъ кислотъ галогидовъ; по мнѣнію Ремсена¹²¹) и Менделѣева¹²²) группа X₂, состоящая изъ двухъ атомовъ галоида, играетъ ту же роль, какъ одинъ атомъ кислорода; поэтому CsClJ₂ аналогично CsClO. Безъ сомнѣнія, едва ли можно сомнѣваться въ аналогіи подобныхъ соединеній: какъ MClO легко отдаетъ кислородъ, превращаясь въ MCl; также легко теряютъ два атома галоида и трехгалогидные металлы. Правда, кислородныя соединенія являются болѣе прочными и тѣмъ прочнѣе, чѣмъ болѣе атомовъ кислорода содержатъ; полигалогидныя же соединенія наоборотъ. Но этотъ фактъ доказываетъ только то общепризнанное положеніе, по которому свойства соединенія зависятъ не только отъ

свойствъ одного изъ компонентовъ, но и всѣхъ остальныхъ,—и стоять въ согласіи съ существованіемъ весьма многихъ перекисныхъ соединений, для которыхъ аналогичныхъ пергалонидныхъ не известно. Но аналогія, конечно, еще не рѣшаетъ вопроса о конститутіи. Ремонъ считаетъ ихъ построенными по типу $R-(X, X_2)-X$, гдѣ X означаетъ галондъ съ наивысшимъ молекулярнымъ вѣсомъ, какъ напр.



Такое строеніе соответствовало бы строенію кислородныхъ соединений $M-(O)_n-X$, что едва ли можно считать справедливымъ, такъ какъ оно не ограничиваетъ предѣла вступленія кислородныхъ атомовъ въ молекулу хлористаго металла. Если даже допустить такое строеніе кислородныхъ соединений или отсутствіе аналогіи ихъ съ пергалонидными, то все же съ точки зрѣнія теоріи атомности элементовъ является непонятной связь двухъ одноатомныхъ элементовъ при помощи также одноатомнаго галонда, хотя бы для связи потребно было всегда два атома.

3) Полигалонидныя соединенія металловъ правильнѣе производить отъ полиатомности галондовъ. Трехатомныя соединенія



пятигалонидныя соединенія построены аналогично трехгалониднымъ^{*)}. Дѣйствительно, такое строеніе находится въ согласіи съ положеніемъ галондовъ въ періодической системѣ; оно не противорѣчитъ возможности существованія связи между двумя атомами галонда; оно въ достаточной степени объясняетъ двойное разложеніе $RbCl \cdot JCl_3$ въ зависимости отъ условій реакціи:

- 1) $RbCl \cdot JCl_3 = RbCl + JCl_3$,
- 2) $RbCl \cdot JCl_3 = RbCl \cdot ClJ + Cl_2$;

оно находится въ согласіи съ теоріей химическихъ формъ Ф. М. Флавицкаго¹²³⁾, позволяющей провести аналогію между галонидными соединеніями металловъ съ соединеніями солей съ кристаллизационной водою¹²⁴⁾. Эта аналогія простирается не только на

*) Jørgensen Berl. Ber. 1869, 460.

кристаллическія соединенія пергалонидныхъ металловъ и кристалло-гидратовъ, но и на ихъ растворы: въ томъ и другомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ явленіемъ диссоціаціи. Допущеніе существованія полиатомности галондовъ находится въ согласіи съ мнѣніемъ Wells'a (l. c.), что полигалонидныя соединенія аналогичны двойнымъ солямъ, существованіе которыхъ можетъ быть сведено, на основаніи теоріи химическихъ формъ, къ проявленію атомности элементовъ. Уменьшеніе прочности молекулы по мѣрѣ наростанія въ ней галондовъ находится въ связи съ уменьшеніемъ прочности кристалло-гидратовъ по мѣрѣ увеличенія количества молекулъ воды.

Слѣдовательно, въ настоящее время строеніе полигалонидныхъ металловъ правильнѣе производить отъ полиатомности галондовъ.

Изъ другихъ полигалонидныхъ неорганическихъ соединеній можно указать на іодоціанистый кадій¹²⁷⁾ KCNJ₂, трехіодистый аммоній¹²⁸⁾ NH₄J₃, а также нѣкоторыя полиіодистыя двойныя соли. Но въ особенности многочисленны полигалонидныя соединенія органическихъ основаній: три и пентаіодистыя соединенія тетра-метилъ- и тетра-этил-аммонія, соединенія (CH₃)₄NCl₃J и (CH₃)₄NCl₂JCl₂¹²⁹⁾, смѣшанныхъ аммоніевыхъ основаній: триметил-этилъ, триметиламил-аммонія¹³⁰⁾, триметилъ и триэтилфенил-аммонія¹³¹⁾, полиіодистыя соединенія фосфонія и арсонія¹³²⁾ и полигалонидныя соединенія сульфонія¹³³⁾ (напр. (CH₃)₃SCl₂J, (CH₃)₃SBr₂J, (CH₃)₃SClBrJ), трехбромистыя и трехіодистыя соединенія гуанидина¹³⁴⁾, полиіодистыя соединенія ангидро- и альдегидиновыхъ основаній¹³⁵⁾, азоксидосоединеній¹³⁶⁾, кофеина¹³⁷⁾, пиридина и хинолина¹³⁸⁾, цианна¹³⁸⁾, полиіодистыя соединенія весьма многихъ алколоидовъ, основательно изученныя Jørgensen'омъ¹³⁹⁾ и хлороіодистыя соединенія хлористоводородныхъ солей многихъ сложныхъ основаній, изученныя Диттмаромъ¹⁴⁰⁾ (пиррола, пиридина, хиволина, тозухинолина, β-нафтохинолина, хинальдина, дихинолина и многихъ естественныхъ алколоидовъ). Изъ полиіодистыхъ соединеній алколоидовъ обращаетъ на себя вниманіе двойная соль хинина:



названная *герпатитомъ* по имени химика, впервые ее получившаго¹⁴¹⁾. Кристаллы этой соли поляризуютъ свѣтъ подобно турмалину. Эта соль, какъ и другія близкія по составу, а также двойныя соли съ селеновой кислотой были изучены Jørgensen'омъ.

Доссіосъ и Вейтъ, сторонники механической теоріи растворовъ, съ этой же точки зрѣнія смотрѣли и на растворъ іода въ іодистыхъ металлахъ; этотъ взглядъ былъ оставленъ, когда Джонсонъ въ 1877 г. выдѣлилъ кристаллическое соединеніе KJ_3 . Не трудно видѣть, что существованіе KJ_3 въ кристаллическомъ видѣ не можетъ еще служить доказательствомъ существованія этого же соединенія въ растворѣ: какъ извѣстно, многія кристаллическія соединенія въ растворахъ не обнаруживаются (нѣкоторыя двойныя соли, полиморфныя разности и т. п.). Существованіе въ растворѣ галоида съ галойднымъ металломъ необходимо было доказать на основаніи свойствъ самаго раствора. Бертелло приходитъ къ заключенію о существованіи въ растворѣ трехлористаго водорода ¹²⁵) (trichlorure d'hydrogène) и пербромистыхъ хлористыхъ металловъ ¹²⁶) (perbromure de chlorures) на основаніи сильно повышенной растворимости хлора въ крѣпкихъ растворахъ хлористаго водорода и брома въ растворахъ хлористыхъ металловъ (Ba и Sr). Какъ мы видѣли выше, увеличеніе растворимости и поглощенія веществъ растворами другихъ, служитъ несомнѣннымъ признакомъ химическаго соединенія растворяемаго вещества съ раствореннымъ. Только Доссіосъ и Вейтъ, увлеченные своими механическими воззрѣніями на природу растворовъ, просмотрѣли очевидность этого положенія, высказаннаго впервые еще Бертелло.

Существованіе соединенія іода съ KJ въ растворѣ нужно считать окончательно доказаннымъ послѣ появленія работы Леблана и Нойеса ¹⁴²) надъ измѣненіемъ точки замерзанія раствора KJ въ присутствіи іода; если бы іодъ существовалъ въ растворѣ отдѣльно отъ KJ , то онъ увеличилъ бы депрессию замерзанія раствора на величину, пропорціональную количеству прибавленнаго іода; между тѣмъ, по прибавленіи $\frac{1}{5}$ мол. іода въ 1 л., Лебланъ и Нойесъ замѣтили пониженіе депрессіи на $0,04^\circ$ вмѣсто ожидаемаго повышенія на $0,38^\circ$, а по прибавленіи $\frac{2}{5}$ мол. іода—пониженіе на $0,05^\circ$ вмѣсто повышенія на $0,76^\circ$. Отсюда слѣдуетъ, что іодъ и KJ въ водномъ растворѣ соединены между собой. Необходимо только замѣтить, что на основаніи опытовъ Леблана и Нойеса нельзя заключить о составѣ образующихся пергалойдныхъ соединеній.

Факты полного вытѣсненія іода посредствомъ CS_2 или тока

воздуха указываютъ, что часть іода находится въ свободномъ состояніи, т. е. что соединеніе находится въ состояніи диссоціаціи. Это положеніе вытекаетъ изъ того, что если бы соединеніе не было диссоціировано, то іодъ не могъ бы даже отчасти переходить въ среду иного растворителя, подобно тому, какъ кристаллогидраты теряютъ воду только въ случаѣ ихъ диссоціаціи. Изъ спиртоваго раствора трехъ-іодистаго калия CS_2 не извлекаетъ іода или извлекаетъ весьма слабо; это значитъ, что здѣсь KJ_3 или не диссоціированъ, или диссоціированъ весьма слабо. Въ водномъ же растворѣ CS_2 или иной растворитель встрѣчаетъ уже готовый іодъ, какъ продуктъ диссоціаціи.

Изъ изученія явленій диссоціаціи полигалогидныхъ соединеній на основаніи принциповъ, изложенныхъ въ предыдущей главѣ, мы приходимъ къ заключенію, что въ разбавленныхъ растворахъ находятся соединенія трехгалогиднаго типа, а не пяти—или одногалогиднаго ($2MJ_3$). Это мы видѣли для соединеній KJ_3 , HJ_3 , KBr_3 , $KBrJ_2$, $NaClJ_2$ и $KClBr_2$. То же самое мы видимъ и для соединеній LiJ_3 , NaJ_3 и $\frac{Ba}{2}J_3$ (таблица 87), какъ показываютъ слѣдующія данныя распределенія іода между CS_2 и $\frac{1}{16}$ норм. растворами іодистыхъ металловъ.

Таблица LXXXV.
Диссоціація LiJ_3 при 25°.

A	C	h	v	x	k
					0,00
5,951	180,1	632	42,68	0,03457	1428
4,471	84,34	604	56,82	0,03124	1461
3,110	51,23	589	81,68	0,02797	1456
2,173	32,60	585	116,9	0,02585	1438
1,829	18,76	582	191,2	0,02425	1427.

Таблица LXXXVI.
Диссоціація NaJ_3 при 25°.

A	C	h	v	x	k
					0,00
6,048	132,7	632	41,99	0,03472	1424
4,688	87,74	604	54,19	0,03099	1426
3,191	51,99	589	79,59	0,02766	1429
2,219	33,49	585	114,4	0,02579	1429
1,384	19,51	582	183,5	0,02421	1419.

Константы диссоціаціи могутъ служить мѣрой прочности полигалогидныхъ соединеній: наименѣе диссоціированными въ слабыхъ растворахъ оказываются трехіодистые металлы (HJ_3 , LiJ_3 , NaJ_3 , KJ_3 , и $\frac{\text{Ba}}{2} \text{J}_3$) съ константой 0,0014; затѣмъ слѣдуетъ трехбромистый калий съ константой около 0,064; немного лишь болѣе константа для KBrJ_3 ; она равна 0,078. Наиболѣе диссоціированы NaClJ_2 съ константой 0,43, KClJ_2 — съ 0,58 и KClBr съ константой 0,74. Отсюда можно заключить, что соединенія типа RClJ_2 прочнѣе, чѣмъ типа RClBr (а эти послѣдніе, вѣроятно, прочнѣе, чѣмъ RCl_2), хотя соединенія RClJ и не получены въ кристаллическомъ видѣ.

Изученіе явленій термолитической диссоціаціи полигалогидныхъ соединеній въ водномъ растворѣ позволитъ затронуть нѣкоторые вопросы, касающіеся состоянія веществъ въ растворахъ.

Какъ мы видѣли, трехгалогидныя соединенія нужно отнести не къ соединеніямъ многоатомнаго металла, а многоатомнаго галогена; иначе говоря, молекула галогена, присоединяясь къ галогиду металла, образуетъ одноатомный радикалъ, состоящій изъ трехъ атомовъ галогена. По теоріи электролитической диссоціаціи, въ достаточно разбавленныхъ растворахъ молекула галогиднаго металла распадается на іоны; поэтому, явленіе присоединенія молекулъ галогена должно зависетьъ только отъ свойствъ галогиднаго іона, съ какимъ бы металломъ онъ ни былъ соединенъ. Диссоціація іона J_3 будетъ происходить по типу $\bar{\text{J}}_3 \rightleftharpoons \text{J}_2 + \bar{\text{J}}$; изотерма диссоціаціи выразится тѣмъ-же уравненіемъ, какъ и MJ_3 .

Для провѣрки этого положенія я избралъ іодистыя соли металловъ: литія, натрія, калия и барія. Первоначальные опыты съ продажными препаратами дали неудовлетворительные и колеблющіеся результаты вслѣдствіе недостаточной ихъ чистоты (LiJ и NaJ содержали около 1% хлористыхъ металловъ). Вслѣдствіе этого LiJ , NaJ и BaJ_2 приготовлены насыщеніемъ чистыхъ Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ посредствомъ JH , приготовленной изъ чистаго іода; продажный же іодистый калий содержалъ лишь слѣды хлористаго калия.

Особенное вниманіе было обращено на приготовленіе растворовъ одного и того же титра, именно точно $\frac{1}{10}$ норм. Для этого

первоначально приготовленный крепкий раствор былъ анализи-
рованъ по осажденію серебромъ и взвѣшиванію AgJ ; раствора бра-
лось такое количество (по вѣсу), чтобы образовавшееся AgJ въ-
силу не менѣе 1,5—2,0 гр. Послѣ этого взятое по объему коли-
чество анализированнаго раствора, необходимое для образованія
250 сс. $\frac{1}{16}$ норм. раствора, съ весьма небольшимъ избыткомъ,
отвѣшивалось и разбавлялось при 25° до 250 сс.; для образованія
точно $\frac{1}{16}$ норм. раствора въ шейку $\frac{1}{4}$ литровой колбы добавля-
лось количество воды, соответствующее взятому небольшому из-
бытку соли.

Для изученія равновѣсія бралось каждый разъ 40 сс. $\frac{1}{16}$ норм.
раствора и 25 сс. CS_2 съ однимъ и тѣмъ-же содержаніемъ іода.
Смѣсь взбалтывалась точно при 25° въ теченіе нѣсколькихъ ми-
нутъ и ставилась въ термостатъ. Послѣ полного просвѣтлѣнія ра-
створа бралось для титрованія 25 сс. воднаго раствора и 10 сс.
сѣрнистоуглероднаго.

Результаты помѣщены въ слѣдующихъ таблицахъ:

ТАБЛИЦА LXXXVII.

Диссоціація LiJ_3 , NaJ_3 , KJ_3 и $\frac{\text{Ba}}{2}\text{J}_3$ при 25°

	A	C	h	v	x	k
						0,00
Li	6,128	133,6	632	41,45	0,03449	1400
Na	6,138	132,9	632	41,38	0,03427	1390
K	6,326	140,8	640	40,15	0,03477	1387
Ba	6,118	133,3	632	41,52	0,03448	1401

ТАБЛИЦА LXXXVIII.

Li	4,640	85,09	604	54,76	0,03036	1403
Na	4,670	85,72	604	54,39	0,03039	1400
K	4,680	85,72	604	54,27	0,03033	1396
Ba	4,680	85,85	604	54,27	0,03037	1398

ТАБЛИЦА LXXXIX.

Li	3,292	53,99	590	77,16	0,02780	1427
Na	3,292	54,15	590	77,16	0,02788	1433
K	3,231	51,99	589	78,61	0,02555	1404
Ba	3,341	53,56	590	76,01	0,02717	1392

Т а в л и ц а X C.

Li	2,325	34,69	586	109,2	0,02546	1399
Na	2,345	34,57	586	108,3	0,02516	1381
K	2,316	34,82	586	109,7	0,02566	1412
Ba	2,301	34,95	586	110,4	0,02592	1429

Изъ этихъ таблицъ видно, что всѣ трехъіодистые металлы, не смотря на громадную разницу въ атомномъ вѣсѣ ихъ, диссоціированы одинаково; это явленіе находитъ объясненіе въ настоящее время только въ теоріи электролитической диссоціаціи. Отступленія замѣчаются только для слабыхъ концентрацій іода и объясняются существованіемъ неизбѣжныхъ ошибокъ при опытахъ. Вообще же замѣчено, что чѣмъ тщательнѣе опыты обставлены (точное соблюденіе постоянства температуры, полное взвѣсываніе и отстаиваніе и т. п.), тѣмъ менѣе замѣчалось разницы въ явленіяхъ термолитической диссоціаціи различныхъ іодистыхъ металловъ.

Но константа диссоціаціи HJ_3 замѣтно уклоняется отъ константы другихъ трехъіодистыхъ металловъ. Для полученія сравнительныхъ результатовъ HJ былъ приготовленъ взаимодействіемъ теоретическихъ количествъ BaJ_2 и H_2SO_4 ; опыты съ KJ , BaJ_2 и HJ были поставлены въ совершенно одинаковыя условія, такъ что уклоненіе HJ нельзя объяснить ошибками опытовъ.

	A	C	h	v	a	x	k
HJ_3	5,890	114,9	623	43,12	2,695	0,03129	1294
KJ_3	5,723	115,6	623	44,38	2,774	0,03242	1364
$\frac{Ba}{2}J_3$	5,743	115,9	623	44,23	2,764	0,03238	1359

Опыты съ HJ и BaJ_2 были повторены съ вновь приготовленными растворами одинаковой концентраціи; результатъ оказался тотъ же. Отсюда слѣдуетъ, что соединеніе HJ_3 диссоціируетъ слабѣе, чѣмъ іонъ J_3 .

Отсутствіе разницы въ диссоціаціи LiJ_3 , NaJ_3 , KJ_3 и $\frac{Ba}{2}J_3$ даетъ намъ право заключить, что и другіе трехъіодистые металлы, какъ напр. RbJ_3 и CsJ_3 , несмотря на относительную прочность ихъ въ кристаллическомъ видѣ, а также и пергалонидныя соединенія орга-

ических оснований, будутъ диссоцірованы одинаково*). Нельзя поэтому заключать, что свойства кристаллическихъ соединений вполне сохраняются въ растворахъ: въ настоящемъ случаѣ различіе уничтожается дѣйствіемъ на нихъ растворителя.

Весьма важнымъ для теоріи растворовъ является вопросъ: существуютъ-ли въ растворѣ полигалоидныхъ металловъ, при всѣхъ ихъ концентраціяхъ, только соединения трехгалоиднаго типа, или же при высшихъ концентраціяхъ галоида возможно образование высшихъ полигалоидныхъ соединений (RJ_3 , RJ_4 и т. д.)? И будетъ-ли происходить этотъ переходъ внезапно, скачкомъ, или же постепенно?

Предварительные опыты распредѣленія іода между CS_2 и растворами LiJ и NaJ показали, что константа диссоціаціи при значительныхъ концентраціяхъ не остается постоянной, но *уменьшается* по мѣрѣ увеличенія концентраціи галоида.

Для опытовъ былъ приготовленъ растворъ LiJ уд. в. 1,1285 при 17,°5. Для анализа взято 5 сс. раствора, въсѣвшіе 5,6725 гр.; AgJ получено 1,5512 гр. 1 гр. раствора содержитъ 0,15593 гр. LiJ ; 1 литръ=175,97 гр. или 1,313 гр. мол. Слабѣйшія концентраціи получались постепеннымъ разбавленіемъ этого раствора.

Т а в л и ц а XCI.

Диссоціація LiJ , при 25°

1 л. содержитъ 175,97 гр.=1,313 мол.

A	C	h	v	x	k
190,5	150,8	648	1,333	0,001221	0,000690
114,5	77,99	602	2,2182	1132	0,000978
54,89	33,28	585	4,627	1126	0,001148
22,53	13,84	582	11,25	1055	0,001294

Т а в л и ц а XCII.

1 л. содержитъ 105,58 гр.=0,788 гр. мол.

100,35	171,14	662	1,994	0,002576	0,001020
65,57	84,69	604	3,052	2138	1135
43,47	50,17	589	4,603	1960	1211
15,77	17,02	582	12,68	1855	1347

*) Интересными являются опыты надъ диссоціаціей соединения іода съ FeJ_2 : *будетъ ли гипотетическое соединеніе FeJ_3 относиться къ солямъ окиси желѣза или пергалоиднымъ соединеніямъ закиси?*

Т А В Л И Ц А X C I I I .

1 л. содержитъ 52,79 гр. $\text{LiJ} = 0,394$ мол.

43,87	160,9	655	5,79	0,00560	1224
34,94	106,5	617	7,263	0,00494	1275
16,80	40,61	587	15,12	0,00412	1357

Т А В Л И Ц А X C I V .

1 л. содержитъ 44 гр. $\text{LiJ} = 0,328$ мол.

38,09	166,4	658	6,668	0,006640	1196
24,61	84,94	604	10,32	5707	1331
18,49	56,80	592	13,74	5189	1326
13,67	39,20	586	18,577	4894	1351

Т А В Л И Ц А X C V .

1 л. содержитъ 29,33 гр. $= 0,219$ мол.

16,985	87,615	605	14,95	0,008527	1312
12,30	56,53	592	20,66	7762	1333
7,953	32,71	585	31,91	7030	1331
4,676	18,05	582	54,32	6633	1339

Т А В Л И Ц А X C V I .

1 л. содержитъ 21,12 гр. $= 0,15$ мол.

13,60	105,0	617	18,68	0,01251	1330
10,13	72,40	597	25,06	1196	1430
6,357	37,25	586	39,96	1000	1342
3,567	19,43	582	71,20	0936	1358

Т А В Л И Ц А X C V I I .

1 л. содержитъ 14,07 гр. $= 0,105$ мол.

7,633	81,22	602	33,28	0,01768	1358
5,547	51,89	590	44,75	1586	1377
2,899	24,74	584	87,60	1471	1390
2,442	19,51	583	104,0	1370	1328
1,497	11,63	582	169,6	1338	1344

Т А В Л И Ц А X C V I I I .

1 л. содержитъ 8,798 гр. $= 0,06565$ мол.

5,043	85,47	604	50,37	0,02806	1338
3,682	55,58	591	68,99	2554	1352
2,320	32,31	584	109,5	2385	1385
0,9178	11,39	582	276,7	2132	1354

9*

Для опытовъ съ NaJ, былъ приготовленъ растворъ NaJ уд. в. 1,185 при 23°. 5 cc. этого раствора въсили 5,9169 гр.; по осажденіи получено 1,8984 гр. AgJ. Следовательно, 1 л. содержитъ 242,7 гр. NaJ. 200 cc. этого раствора были разведены до 250 cc.

Т А В Л И Ц А X C I X .

Диссоціація NaJ, при 25°.

1 л. содержитъ 194,16 гр. NaJ=1,294 мол.

196,0	140,9	649	1,296	0,001184	0,000620
116,8	76,71	600	2,174	1045	878
64,43	40,48	587	3,942	1070	1115
23,90	15,37	582	10,63	1105	1327

Т А В Л И Ц А C .

1 л. содержитъ 116,5 гр.=0,776 мол.

104,5	166,2	658	2,430	0,002416	0,000886
57,03	71,45	597	4,454	2098	1162
36,85	42,61	587	6,892	1968	1247
13,41	14,66	582	18,94	1879	1363

Т А В Л И Ц А C I .

1 л. содержитъ 55,25 гр.=0,3883 мол.

42,87	154,4	651	5,925	0,005533	1223
29,33	81,22	603	8,660	4596	1263
21,68	47,63	588	11,71	3737	1138

Т А В Л И Ц А C II .

1 л. содержитъ 48,54 гр.=0,324 мол.

36,12	157,2	653	7,031	0,006670	1234
24,12	81,47	602	10,51	5606	1292
17,85	56,40	591	14,22	5346	1364
12,84	38,61	586	19,78	5251	1443

Т А В Л И Ц А C III .

1 л. содержитъ 32,96 гр.=0,216 мол.

16,30	87,65	606	15,59	0,008745	1283
12,00	56,64	591	21,16	7986	1359
7,56	32,89	585	33,60	7436	1391
4,483	18,26	585	56,66	6867	1369

ТАБЛИЦА CV.

1 л. содержитъ 24,27 гр. = 0,163 мол.

12,91	92,03	608	19,67	0,01172	1324
9,720	62,32	593	26,13	1083	1356
6,062	34,26	586	41,90	0953	1330
3,682	19,51	582	68,99	09105	1356

ТАБЛИЦА CV.

1 л. содержитъ 16,18 гр. = 0,108 мол.

8,346	91,84	607,5	30,43	0,01811	1335
6,253	61,56	593	40,62	1660	1412
3,882	33,83	585	65,41	1492	1411
2,106	17,36	583	120,6	1414	1430
1,400	11,07	582	181,5	1359	1421

ТАБЛИЦА CVI.

1 л. содержитъ 6,0673 гр. = 0,04045 мол.

3,362	94,63	610	75,55	0,04615	1346
2,084	49,30	589,5	121,8	4013	1363
1,177	24,68	584	215,9	3591	1340
0,883	17,94	583	287,8	3485	1379

Опыты показываютъ, что сильное уменьшеніе константы замѣчается только въ крѣпкихъ растворахъ; въ слабыхъ же константа является въ достаточной степени постоянной. Эти результаты предварительныхъ опытовъ подтвердились систематическимъ изученіемъ диссоціаціи KJ , HJ и KBr , при 25° .

ТАБЛИЦА CVII.

Диссоціація KJ , при 25°

1 л. содержитъ 1 мол. KJ .

128,65	126,8	631	1,974	0,001561	0,000773
101,8	91,78	608	2,767	1483	949
70,72	59,69	592	3,592	1426	0,001031
59,04	43,89	587	4,789	1394	1105
27,84	22,20	583	9,125	1367	1220
14,30	11,38	582	17,76	1367	1292
8,165	6,433	581	31,11	1356	1315
3,587	2,821	581	70,80	1384	1365

ТАБЛИЦА CVIII.

1 л. содержит $\frac{1}{2}$ мол. КJ.

56,09	138,0	638	4,528	0,003857	1084
42,09	89,52	607	5,763	3504	1098
33,86	66,35	595	7,502	3294	1213
25,60	47,94	588	9,921	3184	1276
23,17	42,49	587	10,96	3125	1282
18,88	33,56	585	13,45	3038	1328
13,98	23,81	583	18,70	3007	1347
8,623	14,55	582	29,46	2898	1355
4,916	8,802	582	51,66	2866	1382
2,777	4,585	582	91,48	2837	1391
2,711	4,496	582	93,71	2850	1398
1,060	1,745	582	239,7	2829	1407

ТАБЛИЦА СІХ.

1 л. содержит $\frac{1}{4}$ мол. КJ.

27,56	156,9	651	9,218	0,008732	1255
22,92	114,2	622	11,08	8012	1296
20,81	98,51	612	12,16	7705	1307
16,71	72,05	598	15,20	7208	1300
13,55	55,08	590	18,75	6891	1367
10,99	43,05	587	23,11	6672	1391

Продолженіе этихъ опытовъ съ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ и $\frac{1}{32}$ норм. растворами КJ, помѣщены въ таблицахъ 48—51.

Подобные же результаты получаются и съ НJ. Подъ рубрикой *n* по прежнему помѣщается действительный титръ НJ.

ТАБЛИЦА СХ.

Диссоціація НJ₂ при 25°.

A	C	h	n	h	x	k
164,2	161,6	655	0,988	1,547	0,001503	0,000516
85,76	57,51	592	0,998	2,962	1133	750
57,13	36,01	585	1,008	4,447	1077	845
32,19	21,00	583	1,013	7,890	1121	995
17,78	10,71	582	1,013	14,29	1036	979

Т А Б Л И Ц А С X I .

1 л. содержит $\frac{1}{2}$ мол. HJ.

69,35	187,6	672	0,4833	3,663	0,004025	0,000845
43,65	83,22	606	0,5016	5,820	3147	0,001044
23,46	37,6	586	0,5041	18,82	2803	1157
14,88	22,27	583	0,5041	17,08	2568	1148
7,744	11,07	581	0,5041	32,80	2461	1171
5,350	7,431	581	0,5041	47,48	2391	1134

Т А Б Л И Ц А С X II .

1 л. содержит $\frac{1}{4}$ мол. HJ.

27,55	143,5	642	0,2468	9,22	0,00816	1140
14,59	54,59	590	0,2521	17,50	6324	1241
6,623	21,35	582	0,2521	38,35	5538	1259
2,486	7,380	581	0,2521	102,1	5110	1243
1,039	3,057	581	0,2521	244,0	5063	1263

Продолженіе опытовъ съ $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{16}$ и $\frac{1}{32}$ норм. растворами HJ помѣщено въ таблицахъ 52—54.

Подобные же результаты получаютъ и при изученіи распределенія брома между CCl_4 и крѣпкими растворами KBr .

Т А Б Л И Ц А С X III .

Диссоціація KBr , при 25° .

1 л. содержит 1 мол. KBr .

104,46	335,26	33,9	1,5317	0,09511	0,04301
71,68	177,3	30,3	2,232	0,08183	0,05246
60,23	140,8	30,0	2,656	0,07792	0,05516
54,89	124,0	30,0	2,915	0,07530	0,05560
41,00	85,10	29,1	3,900	0,07134	0,05847
26,42	51,54	28,4	6,057	0,06869	0,06243
21,48	41,47	28,4	7,448	0,06796	0,06380
19,17	36,16	28,4	8,346	0,06641	0,06317
13,48	25,04	28,0	11,87	0,06618	0,06533
8,135	14,74	27,5	19,67	0,06590	0,06726
4,972	8,868	27,3	32,18	0,06534	0,06770
3,113	4,956	27,3	57,67	0,06544	0,06887

Т а в л и ц а СХІV.

1 л. содержит $\frac{1}{2}$ мол. КВг.					
52,37	311,0	33,2	3,055	0,1789	0,05038
26,93	113,3	29,5	5,941	0,1427	0,05835
15,18	55,96	28,4	10,54	0,1298	0,06227
7,606	25,94	27,8	21,04	0,1227	0,06408

Т а в л и ц а СХV.

1 л. содержит $\frac{1}{4}$ мол. КВг.					
31,44	328,8	33,5	5,090	0,3137	0,05238
15,96	122,2	29,7	10,03	0,2579	0,05978
10,07	67,14	28,8	15,89	0,2316	0,06077
5,533	34,12	28,0	28,92	0,2202	0,06300

Т а в л и ц а СХVІ.

1 л. содержит $\frac{1}{8}$ мол. КВг.					
19,09	291,3	32,9	8,380	0,4636	0,05288
12,12	155,1	30,3	13,20	0,4223	0,06943
9,051	106,35	29,4	17,68	0,3996	0,06027
6,596	72,76	28,8	24,26	0,3831	0,06222

Т а в л и ц а СХVІІ.

1 л. содержит $\frac{1}{16}$ мол. КВг.					
14,085	298,0	33,0	11,36	0,6412	0,05525
10,49	201,3	31,1	15,25	0,6170	0,06024
7,604	133,9	30,0	21,04	0,5871	0,06081
5,438	89,36	29,2	29,42	0,5627	0,06130

Продолженіе этихъ опытовъ съ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ и $\frac{1}{16}$ норм. растворами КВг помѣщены въ таблицахъ 55—58.

При вычисленіи величины k принималось, что при данной концентраціи CS_2 или CCl_4 количество свободного галонда въ растворѣ равно его количеству въ чистой водѣ, что вѣрно лишь для разбавленныхъ растворовъ; если же принять во вниманіе законъ Съченова, то разница между крѣпкими и слабыми растворами обнаружится еще рельефнѣе. Однако-же въ опытахъ съ КВг замѣтно проявленіе закона Съченова; если сравнить величины k при весьма незначительной концентраціи титруемаго брома, когда въ растворѣ присутствуетъ только соединеніе КВг, вмѣстѣ съ продуктами его диссоціаціи; въ этомъ случаѣ въ крѣпкихъ растворахъ КВг величина k больше, чѣмъ въ слабыхъ, и убываетъ съ уменьшеніемъ

концентраціи приблизительно такъ, какъ того требуетъ законъ. Такъ, при объемѣ титруемаго брома, равнымъ 60 (около 3 гр. брома въ 1 л.), для $\frac{1}{4}$ норм. раствора $k=0,068$; для $\frac{1}{2}$ норм. — 0,066; для $\frac{1}{4}$ норм. — 0,0645; для $\frac{1}{8}$ норм. — 0,635 и для $\frac{1}{16}$ норм. — 0,063. Для KJ и NJ это явление не обнаруживается, быть можетъ, потому, что въ крѣпкихъ растворахъ склонность къ образованію высшихъ полигалонидныхъ соединений здѣсь велика и при значительномъ объемѣ титруемаго объема, или же вълѣдствіе того, что свободный іодъ вытѣняется іодистыми соединениями незначительно.

При оцѣнкѣ результатовъ этихъ опытовъ можно спросить, дѣйствительно ли уменьшеніе константы для крѣпкихъ концентрацій обусловливается образованіемъ высшихъ полигалонидныхъ соединений? Не можетъ ли оно зависеть отъ измѣненія молекулярнаго состоянія галониднаго или трехгалониднаго металла? Въ слабыхъ растворахъ степень диссоціаціи трехгалониднаго металла зависитъ исключительно отъ свойствъ электроотрицательнаго іона; металлическій же іонъ не оказываетъ никакого вліянія. По мѣрѣ увеличенія концентраціи количество электролитически недиссоциированныхъ молекулъ KJ и KJ₃ будетъ возрастать все болѣе и болѣе. Не зависитъ ли уменьшеніе константы диссоціаціи отъ того, что соединеніе KJ₃ термолитически диссоциировано слабѣе, чѣмъ іонъ J₃? Эта мысль съ перваго взгляда казалась весьма правдоподобной, тѣмъ болѣе, что возрастаніе степени термолитической диссоціаціи по мѣрѣ разбавленія раствора происходитъ постепенно соотвѣтственно постепенному измѣненію электролитической диссоціаціи. Однако же, изъ опытовъ мы видимъ, что константа термолитической диссоціаціи измѣняется не въ зависимости отъ концентраціи галониднаго металла, а титруемаго галоида, т. е. соединенія MX₃. Для подтвержденія этого факта произведенъ былъ рядъ опытовъ съ различными іодистыми металлами и различными концентраціями ихъ, начиная съ $\frac{1}{4}$ норм. и кончая $\frac{1}{16}$ норм.; концентрація же присоедиляющагося іода оставалась приблизительно постоянной, именно около 6 гр. въ 1 литрѣ.

Т а в л и ц а СХVIII.
Диссоціація LiJ₃ при 25°.

<i>n</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>h</i>	<i>v</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
$\frac{1}{4}$	6,284	5,355	581	40,42	0,001467	1433

$\frac{3}{4}$	5,881	6,686	581	43,19	0,001957	1428
$\frac{1}{3}$	5,862	10,16	581	43,34	0,002983	1428
$\frac{2}{3}$	5,862	13,69	581,5	43,63	0,004042	1430
$\frac{1}{4}$	6,030	22,03	583	42,12	0,006267	1425
$\frac{1}{3}$	6,011	49,34	589	42,27	0,01394	1438
$\frac{1}{16}$	5,951	130,1	632	42,68	0,03457	1428

Для этихъ опытовъ былъ приготовленъ растворъ LiJ уд. в. 1,1665 при 25°; для анализа взято 5 сс. = 5,8328 гр. (вмѣсто 5,8325 по уд. в.); получено AgJ—2,0152 гр. 1 л. содержитъ 1,715 мол. LiJ. Для полученія нормальнаго раствора взято 116.6 сс. и разведено до 200 сс. Послѣдующія концентраціи получились изъ норм. раствора послѣдовательнымъ разведеніемъ.

Т а б л и ц а СХІХ.

Диссоціація NaJ, при 25°.

$\frac{1}{4}$	5,870	5,057	581	43,27	0,001483	1450
$\frac{3}{4}$	5,910	6,854	581	42,98	1996	1454
$\frac{1}{2}$	5,449	10,32	581	42,69	2987	1431
$\frac{2}{3}$	7,982	19,46	583	31,82	4182	1415
$\frac{3}{8}$	6,207	14,82	581,5	40,92	4107	1449
$\frac{1}{4}$	4,789	17,21	583	53,04	6162	1435
$\frac{1}{2}$	6,029	22,01	583	42,13	6263	1427
$\frac{1}{3}$	6,048	49,50	589	41,99	0,01390	1431
$\frac{1}{16}$	6,048	132,7	632	41,99	0,03472	1424

Т а б л и ц а СХХ.

Диссоціація KJ, при 25°.

$\frac{1}{4}$	6,035	4,791	581	42,09	0,001366	1336
$\frac{3}{4}$	6,015	6,627	581	42,22	1896	1380
$\frac{1}{2}$	6,001	10,11	581	42,33	2900	1386
$\frac{2}{3}$	6,299	14,604	581,5	40,32	3987	1402
$\frac{1}{4}$	6,120	21,98	583	41,50	6161	1401
$\frac{1}{3}$	6,100	49,72	589	41,64	0,01384	1431
$\frac{1}{16}$	5,981	131,9	632	42,47	0,0349	1438

Т а в л и ц а С Х Х I.

Диссоциация $\frac{Ba}{2}J_3$ при 25°.

$\frac{1}{4}$	5,751	4,918	581	44,16	0,001472	1441
$\frac{3}{4}$	5,850	6,743	581	42,43	1984	1445
$\frac{1}{2}$	5,874	10,31	581	43,24	3022	1445
$\frac{3}{8}$	6,197	14,80	581,5	40,98	4107	1449
$\frac{1}{4}$	5,989	22,11	583	42,51	6833	1444
$\frac{1}{8}$	6,039	49,63	589	42,06	0,01395	1437
$\frac{1}{16}$	6,048	132,9	632	41,99	0,03478	1422

Опыты показывают, что при одинаковых концентрациях MJ_3 величина k является постоянной и независимой от концентрации MJ . Если бы термолитическая диссоциация соединения MJ_3 разилась от диссоциации иона J_3 , то присутствие въ растворѣ значительнаго количества электроположительныхъ ионовъ понизило бы степень электролитической диссоциации MJ_3 и вызвало бы уменьшеніе константы, чего мы не видимъ. Точно также мы видѣли, что прибавленіе SO_4K_2 къ растворамъ KJ и KBr не уменьшило константы диссоциации, а увеличило, какъ того требуетъ законъ Сьченова.

Но и помимо этихъ данныхъ можно предвидѣть теоретически, что константа MJ_3 и иона J_3 должны быть приблизительно одинаковы.

Электролитическая диссоциация калиевыхъ солей различныхъ кислотъ, слѣдовательно HJ и HJ_3 , при одинаковыхъ молекулярныхъ концентраціяхъ является приблизительно одинаковой; иначе говоря, растворы солей одинаковой молекулярной концентраціи являются изогидричными. Если бы константа термолитической диссоциации иона J_3 была меньше, чѣмъ KJ_3 , то часть іода была бы отнята отъ KJ_3 и соединилась бы съ J_3 ; такимъ образомъ, степень эл. диссоциации KJ_3 сравнительно съ KJ повысилась бы, что противорѣчитъ принципу изогидричности. Къ тѣмъ же результатамъ приходимъ, допуская, что константа J_3 больше, чѣмъ соединенія KJ_3 .

Поэтому, устранивъ возможность измѣненія константы проявленіемъ электролитической диссоциации, намъ остается допустить, что измѣненія обуславливается только образованіемъ въ растворѣ

высших полигаллоидныхъ соединеній металловъ. Такое допущеніе находитъ себѣ подтвержденіе въ аналогіи съ одновременнымъ существованіемъ въ парообразномъ состояніи различныхъ молекулъ сѣры. Бильцъ¹⁴³⁾, на основаніи своихъ опредѣленій плотности паровъ сѣры при разныхъ температурахъ и вопреки даннымъ Дюма¹⁴⁴⁾, приходитъ къ заключенію, что только при высокихъ температурахъ получаются постоянныя числа для молекулярнаго состава S_2 ; при болѣе же низкихъ не замѣчается постоянства ни для состава S_6 , ни для какого-либо иного. Это обстоятельство указываетъ на явленіе постепенной диссоціаціи какой-то сложной молекулы сѣры. Рикке¹⁴⁵⁾ далъ теорію подобнаго рода «постепенной» диссоціаціи (*stufenweise Dissociation*), по которой при данныхъ условіяхъ давленія и температуры нужно признать одновременное существованіе нѣсколькихъ родовъ молекулъ, и показалъ на основаніи изслѣдованій Бильца, что для сѣры одновременно происходятъ два процесса диссоціаціи:

- 1) $S_6 = S_6 + S_2$ и
- 2) $S_6 = 3S_2$.

Безъ сомнѣнія, и въ явленіяхъ диссоціаціи полигаллоидныхъ металловъ мы находимъ примѣръ такого рода «постепенной» диссоціаціи. Подробное изслѣдованіе ея не входило въ задачу настоящаго сочиненія; но нельзя не указать, что изслѣдованіе этихъ явленій съ точки зрѣнія теоріи Рикке можетъ привести къ весьма интереснымъ результатамъ.

М. Вильдерманъ¹⁴⁶⁾ и М. Ролофъ¹⁴⁷⁾ также приходятъ къ заключенію о возможности образованія въ растворѣ высшихъ полигаллоидныхъ соединеній. Вильдерманъ приходитъ къ такому заключенію на основаніи повышенной растворимости брома въ крѣпкихъ растворахъ KBr . Мои опыты надъ растворимостью брома въ растворахъ KBr различной концентрации также говорятъ въ пользу образованія высшихъ пербромистыхъ соединеній.

Т а в л и ц а СХХІІ.

Растворимость брома въ растворахъ KBr .

	A	v	a	x
$\frac{1}{1}$	211,0	0,7584	0,7168	0,1612
$\frac{1}{2}$	120,0	1,334	0,6457	0,2834

$\frac{3}{8}$	97,79	1,635	0,5971	0,3477
$\frac{1}{4}$	76,49	2,092	0,5122	0,4445
$\frac{3}{16}$	65,40	2,447	0,4507	0,5194
$\frac{1}{8}$	54,72	3,133	0,3917	0,6214
$\frac{3}{32}$	49,61	3,225	0,2983	0,6854
$\frac{1}{16}$	43,87	3,647	0,2252	0,7751
$\frac{1}{32}$	39,00	4,102	0,1265	0,8717

Величина a выражает действительное количество KBr , приходящееся на 1 мол. брома; при вычислении этой величины принималось во внимание, что 1 мол. брома, растворяясь в KBr , занимает объем, приблизительно равный 44 сс. (на основании определения уд. веса $\frac{1}{4}$ норм. раствора и опытов поглощения брома $СН$). Поглощение брома вследствие образования KBr , настолько велико, что при расчете на диссоциацию KBr , для константы получаются отрицательные величины.

Подобные же результаты получаются и при растворении брома в растворах $СН$.

Т а в л и ц а СХХIII.

Растворимость брома в растворах $СН$.

n	A	v	a	x	k
4 норм.	220,7	0,7521	2,836	0,1546	0,590
2 «	126,5	1,2645	2,446	0,2697	0,501
1 «	79,45	2,014	1,995	0,4295	0,531
$\frac{1}{2}$ «	56,43	2,835	1,4175	0,6046	0,550
$\frac{1}{4}$ «	44,77	3,574	0,8935	0,7622	0,588
$\frac{1}{8}$ «	39,37	4,064	0,5080	0,8667	0,599
$\frac{1}{16}$ «	36,51	4,383	0,2739	0,9345	0,680

Кислотный титр $СН$ вследствие растворения брома и увеличения объема уменьшался и определялся, поэтому, каждый раз после титрования брома; величина a , как и в предыдущей таблице, выражает действительное количество молекул HCl , приходящихся на 1 мол. брома в единице объема. Но уже начиная с $\frac{1}{2}$ норм. раствора $СН$, количество поглощенного брома не изменяет заметно титра $СН$. Уменьшение константы с увеличением концентрации несомненно указывает на существование в растворе соединения $HCl.Br$, несмотря на то, что в слабых растворах даже соединение $HCl.Br$, почти вполне диссоциировано.

Къ тѣмъ же результатамъ приходимъ при перечисленіи данныхъ Доссюса и Вейта (l. с.) надъ растворимостью іода въ растворахъ КJ различныхъ концентрацій*). Явленія увеличенной растворимости, безъ сомнѣнія, указываютъ на образованіе соединенія растворяемаго вещества съ раствореннымъ. Можно думать, что на основаніи увеличенія растворимости нельзя было заключить о характерѣ образующихся соединеній только потому, что въ растворѣ образуются одновременно по крайней мѣрѣ два диссоціированныхъ соединенія— MX_1 и MX_2 . И только изученіе явленій распределенія способствовало разъясненію вопроса объ увеличенной растворимости.

М. Роловъ на основаніи своихъ опытовъ также приходитъ къ заключенію объ образованіи высшихъ пербромистыхъ соединеній. Одновременно со мной**) онъ указалъ на возможность примѣненія метода распределенія къ изученію диссоціаціи KBr_3 и КJ. Разница между моимъ методомъ и Ролова заключается какъ въ исходномъ пунктѣ (я исходилъ изъ понятія о полупровицаемыхъ перепонкахъ; Роловъ же изъ принципа распределенія Нернста), такъ и въ операціяхъ при опредѣленіи степени диссоціаціи. Роловъ поступаетъ слѣдующимъ образомъ: въ стеклянкѣ съ притертой пробкой помѣщается 4 сс. CS_2 , 1 сс. Br_2 и 20 сс. воды; смѣсь тщательно взбалтывается при постоянной температурѣ и послѣ отстояванія въ термостатѣ берется опредѣленное количество воднаго слоя для титрованія. Послѣ этого вода замѣнялась растворомъ KBr опредѣленной крѣпости; затѣмъ такимъ же порядкомъ опредѣлялось количество брома въ растворѣ KBr . Операція повторялась нѣсколько разъ съ растворами KBr различной концентраціи. Подъ конецъ весь растворъ KBr былъ снятъ и замѣненъ слоемъ воды, такъ что были произведены условія 1-го опыта съ той лишь

*) Констатированная Коллеромъ **) значительная растворимость іода въ водномъ растворѣ танина зависить, по моимъ опытамъ, отъ дѣйствія іода на танинъ и образованія HI .

**) Результатъ моихъ предварительныхъ опытовъ надъ диссоціаціей КJ, былъ доложенъ 25 ноября 1893 г. въ засѣданіи отдѣленія химіи Общества Любителей Естествознанія (Ж. XXVI (2), 16) и 11 января 1894 г. въ засѣданіи секціи химіи IX съезда естествоиспытателей и врачей (Ж. XXVI (2), 16). Статья Ролова появилась въ еврейской языкѣ „Zeitschr. f. phys. Chemie“ за 1894 г.

разницей, что количество брома въ водѣ было нѣсколько меньше, чѣмъ въ 1-мъ случаѣ. Количество брома, соответствующее диссоциированному брому въ каждомъ изъ растворовъ KBr , опредѣлялось *интерполированиемъ* между данными 1-го и послѣдняго опытовъ. Это 1-й способъ Ролофа—при постоянномъ приблизительно количествѣ диссоциированнаго брома и переменнѣй концентрации KBr .

При 2-мъ способѣ варіировало количество CS_2 при неизмѣнной концентрации KBr . Берется 1 сс. брома, 3 сс. CS_2 и 10 сс. H_2O и опредѣляется, какъ прежде, количество брома въ водѣ. Послѣ прибавленія KBr опредѣлялось количество брома въ его растворѣ; эта операція производилась по разбавленію CS_2 слоя до 6, 9 и 12 сс. Подъ конецъ растворъ KBr замѣнялся водой; слѣдовательно, воспроизведены условія 1-го опыта съ той только разницей, что CS_2 слой увеличенъ до 12 сс. Соответственно этому концентрація брома въ водѣ была приблизительно въ 4 раза меньше противъ первоначальной. Промежуточные концентрации опредѣлялись по прежнему *интерполированиемъ* изъ данныхъ начального и конечнаго опытовъ.

Изъ описанія метода видно, что едва ли возможно точно опредѣлить *интерполированиемъ* количество диссоциированнаго брома въ каждомъ изъ опытовъ. Дѣйствительно, при сравненіи данныхъ моихъ и его опытовъ получается значительная разница; на основаніи опытовъ Ролофа можно было бы придти даже къ противоположнымъ выводамъ, чѣмъ на основаніи моихъ.

Въ слѣдующихъ таблицахъ В означаетъ количество молекулъ брома въ 1 л. раствора KBr ; А—количество молекулъ KBr ; D—количество молекулъ диссоциированнаго брома, найденное Ролофомъ *интерполированиемъ*; D',—ту же величину на основаніи моихъ опытовъ; k и k'—константы диссоціаціи по опытамъ Ролофа и моимъ.

ТАБЛИЦА СХХІV.

Диссоціація KBr , по опытамъ Ролофа и моимъ.

В	А	D	D'	k	k'
0,1111	0,250	0,0261	0,02875	0,0508	0,0585
0,0686	0,125	259	0,02840	500	598
0,0472	0,0625	257	0,02775	488	613

0,1273	0,250	0,0316	0,03419	510	576
0,0795	0,125	315	0,03397	505	590
0,0555	0,0625	313	0,03327	498	606

Подобная же разница получается и при 2 способъ Ролофа.

Т а в л и ц а СХХV.

0,1078	0,125	0,0475	0,04922	0,0510	0,0558
0,0646		236	2640	501	600
0,0452		157	1757	508	613
0,0362		117	1364	480	619

Величина k въ моихъ опытахъ весьма сильно уклоняется отъ данныхъ Ролофа. Можно было бы думать, что KBr , взятый мной для опытовъ, былъ нечистъ; однако же, анализъ показалъ совершенную чистоту препарата: навѣшено 1,5068 гр. сухаго KBr ; получено 2,3770 гр. $AgBr$; требуется же для чистаго KBr —2,3773 гр. Поэтому, разница объясняется, во всей вѣроятности, неточностью интерполляціи, принятой Ролофомъ. Правда, мои опыты относятся къ 25°, а Ролофа—къ 32°,6; но выше мы видѣли, что при повышеніи температуры константа диссоціаціи KBr , повышается. Поэтому, дѣйствительная разница между моими и его опытами будетъ значительно больше.

Въ моихъ опытахъ замѣчается пониженіе величины k съ повышеніемъ концентраціи брома, что указываетъ на образованіе нѣкотораго количества KBr въ крѣпкихъ растворахъ. У Ролофа наоборотъ: съ повышеніемъ концентраціи константа увеличивается; отсюда нужно бы заключить, что высшія бромистыя соединенія образуются при слабыхъ концентраціяхъ брома, а при крѣпкихъ разрушаются. Ролофъ же дѣлаетъ обратное заключеніе, тождественное съ моимъ: «*При этомъ—особенно при высшихъ концентраціяхъ—образуются въ незначительномъ количествѣ крупны Br_3 , Br_4 и т. д., такъ какъ значенія k не остаются абсолютно постоянными*» (стр. 344) *).

Интереснымъ является вопросъ, всѣ ли іодистые металлы въ крѣпкихъ растворахъ обнаруживаютъ одинаковую склонность къ

*) При перечисленіи данныхъ Досіюса и Вейта надъ растворимостью іода въ растворахъ KJ Ролофъ принимаетъ растворимость іода въ водѣ при 6,3° равной 0,00006 гр. мол. іода въ 1 литрѣ, какъ ошибочно цитируется въ *Jahresber. der Chemie* за 1869 г., а не 0,0006 гр. мол., какъ должно быть.

образованію высшихъ соединеній. Для рѣшенія этого вопроса произведены сравнительные опыты съ нормальными растворами LiJ, NaJ, KJ и $\frac{Ba}{2}J$. При этомъ рассчитывалось, чтобы концентрація іода была во всѣхъ случаяхъ приблизительно одинакова: бралось по 25 сс. норм. раствора MJ съ содержаніемъ $\frac{1}{2}$ мол. іода въ литръ и по 20 сс. сѣрнистаго углерода съ такимъ же содержаніемъ іода. Послѣ установленія равновѣсія для титрованія бралось по 5 сс. того и другаго раствора.

Т а б л и ц а СХХVI.

Диссоціація LiJ, NaJ, KJ, и $\frac{Ba}{2}J$, при 25°.

	А	с	h	v	х	k
Li	124,43	130,9	634	2,041	0,001659	0,000849
Na	123,63	132,8	635	2,054	1692	871
K	128,65	126,8	631	1,974	1561	773
$\frac{Ba}{2}$	126,05	129,15	633	2,015	1619	813

Наибольшей поглощательной способностью обладаетъ KJ, быть можетъ потому, что онъ легче всѣхъ другихъ исследованныхъ солей даетъ полигалонидныя соединенія въ кристаллическомъ видѣ; соединенія Rb и Cs, вѣроятно, будутъ отличаться еще большей поглощательной способностью въ крѣпкихъ растворахъ.

Итакъ, образованіе высшихъ полигалонидныхъ соединеній въ крѣпкихъ растворахъ и одновременное существованіе ихъ съ трехгалонидными соединеніями являются несомнѣнными. Если въ крѣпкомъ растворѣ существуетъ соединеніе KJ, то, по закону активныхъ массъ, оно должно существовать и въ разбавленныхъ растворахъ (хотя бы въ ничтожномъ количествѣ), коль скоро существуютъ продукты его диссоціаціи: KJ₂ и J₂; поэтому KJ, долженъ существовать и въ томъ случаѣ, когда іода недостаточно даже для образованія KJ₂, какъ это было во всѣхъ моихъ опытахъ съ KJ. Нельзя, слѣдовательно, утверждать, что непрочное соединеніе KJ, должно превратиться ошолна въ KJ₂, коль скоро къ раствору его прибавить KJ въ избыткѣ: противъ такого утвержденія говорятъ и теорія диссоціаціи, и опыты.

Г Л А В А V.

Выводы.

Съ тѣхъ поръ, какъ изученіе явленій и свойствъ растворовъ стало занимать умы химиковъ, и до самаго послѣдняго времени господствовали два главныхъ направленія во взглядахъ на природу растворовъ: физико-механическое и химическое.

Основываясь на кинетическихъ понятіяхъ Клаузіуса о природѣ матеріи въ ея различныхъ агрегатныхъ состояніяхъ, Доссіосъ ¹⁴⁹⁾ въ 1867 году всецѣло перенесъ эти понятія на растворы. Это воззрѣніе, нашедшее себѣ солидную поддержку въ явленіяхъ тождества основныхъ законовъ матеріи въ состояніи газа и раствора, въ настоящее время можно считать господствующимъ. Оно объединило въ стройное цѣлое разрозненные факты, наблюдаемые въ области растворовъ, и поставило себя на высоту теоріи, способной предвидѣть неизвѣстные до того факты и явленія.

Но при болѣе детальномъ изученіи свойствъ растворовъ физико-механическое воззрѣніе оказалось недостаточнымъ. «Механическое представленіе о растворахъ, говоритъ Менделѣевъ ¹⁵⁰⁾, есть первое, грубѣйшее приближеніе; нынѣ, какъ я стараюсь доказать, имъ ограничиться нельзя: необходимо принять химическое воздѣйствіе» и т. д.

Совершенно определенное воззрѣніе на растворы, какъ химическія соединенія, высказалъ еще Бертолле ¹⁵¹⁾ въ своемъ «Опытѣ химической статистики»: «Растворъ есть истинное соединеніе; единственное различіе между ними зависитъ отъ точки зрѣнія, съ какою на нихъ смотрѣть: въ растворахъ обращаютъ преимущественно вниманіе на подвижность (liquidité), приобретаемую твердымъ тѣломъ вслѣдствіе соединенія, и особенно на однородность всѣхъ

частей сложной жидкости; то же самое нужно сказать и о газообразномъ растворѣ. Въ соединеніяхъ же рассматриваютъ преимущественно другія свойства ихъ, происшедшія чрезъ соединеніе составныхъ частей, сравнивая ихъ съ тѣми, какими обладали соединенныя теперь тѣла: наиболѣе же часто растворъ зависитъ отъ образованія мало постояннаго соединенія, обнаруживающаго характеристическія свойства раствореннаго тѣла».

Послѣ Вертелле въ химіи начинается 50 лѣтній періодъ изученія химическихъ соединеній опредѣленнаго состава, къ которымъ нельзя отнести растворы. На природу ихъ было обращено вниманіе лишь послѣ появленія знаменитыхъ изслѣдованій С. К. Девиля и его учениковъ надъ явленіями диссоціаціи.

Бертело ¹⁵³⁾ рассматриваетъ растворы, какъ химическія соединенія въ состояніи диссоціаціи. По его мнѣнію растворы стоятъ между механическими смѣсями и дѣйствительными химическими соединеніями. Исходя изъ положенія, что тѣла содержатся въ водныхъ растворахъ въ состояніи гидратаціи, Бертело думаетъ, что растворы представляютъ смѣсь (le mélange) свободной части растворителя и химическаго соединенія его съ растворимымъ, подобно тому, какъ газообразныя вещества представляютъ смѣсь (?) соединенія съ его продуктами диссоціаціи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ растворенныя вещества являются гидратированными сполна, въ другихъ же только отчасти: растворъ состоитъ изъ смѣси безводнаго вещества, гидрата и растворителя.

Д. И. Менделѣевъ, изслѣдуя дифференціальныя свойства растворовъ, несомнѣнно доказалъ существованіе въ растворахъ опредѣленныхъ гидратовъ *). Онъ, какъ и Бертело, смотритъ на растворы, какъ на диссоциирующія соединенія, называя *ассоціаціей* взаимодѣйствіе между гидратомъ и продуктами его диссоціаціи. Но идеи Менделѣева о природѣ растворовъ весьма существенно отличаются отъ Бертело: достаточно привести слѣдующія слова, сказанныя имъ по поводу теоріи Бертело: «Мое мнѣніе состоитъ въ томъ, что въ растворахъ нужно признать подвижное равновѣсіе составныхъ его началъ, а потому я никакъ не могу, напримѣръ,

*) Существованіе гидратовъ, какъ показалъ Thwing (l. c.), можно обнаружить и при изученіи интегральныхъ свойствъ растворовъ.

допустить мысль о томъ, что во всякихъ растворахъ соляной кислоты въ водѣ содержится нѣкоторое ея определенное соединеніе HCl и H_2O , механически смѣшанное съ водою. Это механическое смѣшеніе даннаго $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ съ водою само есть растворъ этого тѣла въ водѣ и дѣло пониманія растворовъ не подвигается впередъ, если мы раствореніе HCl переводимъ только на раствореніе определенного соединенія $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Мой взглядъ на растворы динамическій и я не согласенъ съ господствующимъ статическимъ» (стр. 24).

Химическая теорія растворовъ, опираясь на несомнѣнные факты, легшіе въ ея основу, носить въ себѣ зачатки многообъщающей теоріи, способной въ недалекомъ будущемъ объяснить всѣ свойства растворовъ. Но, несмотря на нѣкоторыя попытки, до сихъ поръ съ точки зрѣнія этой теоріи не были объяснены основные свойства и законы растворовъ: В. Гоффа, Рауля, Благдена, Генри и т. д. Малый успѣхъ теоріи растворовъ, какъ диссоціирующихъ соединеній, при объясненіи этихъ явленій кроется, по моему мнѣнію, въ томъ, что растворы сравнивали съ диссоціирующими газообразными соединеніями, на комбинацію которыхъ съ ихъ продуктами диссоціаціи смотрѣли, какъ на смѣсь нѣсколькихъ газовъ; что явленія диссоціаціи растворенныхъ веществъ, съ которыми и можно было бы сравнивать растворы, оставались до сихъ поръ почти совершенно неизученными. Поэтому-то методъ распределенія, единственный въ настоящее время общій и точный методъ, пригодный для изученія означенныхъ явленій, заслуживаетъ полного вниманія.

Изученныя мной явленія диссоціаціи полигалондныхъ соединеній металловъ въ водномъ растворѣ обнаруживаютъ удивительное сходство съ явленіями растворовъ: мы не встрѣчаемъ ни одного явленія въ диссоціирующихъ растворенныхъ системахъ, какое не повторялось бы въ той же мѣрѣ и въ растворахъ.

Остановимся прежде всего на явленіи осмотического давленія, близкая связь котораго съ явленіями диссоціаціи видна уже изъ того, что для тѣхъ и другихъ существуетъ одинъ методъ изученія—полупроницаемыхъ перегородокъ.

Въ уравненіи $x(a-1+x) = kv(1-x)$ x означаетъ степень

диссоціаці галонда, равную $\frac{C}{Ah}$, гдѣ C —означаетъ концентрацію галонда въ средѣ, проникаемой только для него, A —концентрацію титруемаго галонда въ развѣрѣ галонднаго металла и h —коэффициентъ распредѣленія. Числитель дроби $\frac{C}{Ah}$ означаетъ упругость продукта диссоціаці въ среду, проникаемую только для него; знаменатель же ту упругость въ эту среду, какую мы получили бы, удаливъ совершенно изъ воднаго раствора второй продуктъ диссоціаці, съ которымъ галондъ связанъ, т. е. замѣнивъ растворъ чистой водой.

Чтобы перейти отъ настоящаго равновѣсія къ тому, какое наблюдается между растворителемъ и растворимымъ, мы должны въ нашемъ примѣрѣ отрѣшиться отъ растворителя, свойства котораго входятъ въ приведенное уравненіе съ нѣкоторымъ постояннымъ коэффициентомъ (какъ мы видѣли, k зависитъ отъ свойствъ среды, въ которой диссоціація происходитъ). Представимъ равновѣсіе между двумя веществами: водой и сахаромъ. Вода способна проникать чрезъ поры стѣнокъ псевферовой ячейки, а также и въ газообразную фазу (въ видѣ паровъ), между тѣмъ какъ сахаръ неспособенъ ни на то, ни на другое. Поэтому, воду въ ея равновѣсіи съ сахаромъ мы уподобляемъ галонду, а сахаръ—галондному металлу. Степень диссоціаці воды въ ея соединеніи съ сахаромъ равна упругости ея въ среду, проникаемую только для нея, къ той упругости, какую мы получимъ, удаливъ сахаръ. Иначе говоря:

Степень диссоціаціи растворителя равна отношенію упругости паровъ раствора къ упругости паровъ чистаго растворителя.

Это положеніе подтверждается данными другихъ изслѣдователей изъ области растворовъ. Второй выводъ изслѣдованія Д. П. Коновалова ⁴⁾: «Объ упругости пара растворовъ» гласитъ: «Изслѣдованіе упругости пара при образованіи раствора можетъ служить характеристикой при взаимодействіи тѣлъ». Нернстъ ¹⁵⁾ въ статьѣ: «Ueber die Beteiligung eines Lösungsmittels an den chemischen Reactionen» приходитъ къ слѣдующему заключенію: «Актив-

ная масса растворителя при постоянной температурѣ пропорциональна упругости паровъ раствора *) .

Докажемъ, что въ уравненіи $x(a-1+x)=kv(1-x)$ константа будетъ одна и та же, отнесемъ ли мы степень диссоціаціи x къ одному или другому продукту диссоціаціи. Положимъ, что степень диссоціаціи x' относится не къ галоиду, а къ галоидному металлу; означимъ чрезъ a' количество молекулъ галоида, приходящихся на 1 мол. галоиднаго металла; чрезъ v' — объемъ одной молекулы галоиднаго металла.

$$x'(a'-1+x')=k'v'(1-x').$$

$$\text{Но } x'=\frac{a-1+x}{a}; a'=\frac{1}{a} \text{ и } v'=\frac{v}{a}$$

Отсюда

$$\frac{a-1+x}{a} \left(\frac{1}{a} - 1 + \frac{a-1+x}{a} \right) = k' \frac{v}{a} \left(1 - \frac{a-1+x}{a} \right)$$

или

$$x(a-1+x)=k'v(1-x).$$

Слѣдовательно $k=k'$.

*) Вотъ выводъ этого положенія: Положимъ, что мы изучаемъ равновѣсіе между уксусной кислотой и амиленомъ въ растворѣ послѣдняго; x — есть активная масса амилена, s — масса кислоты и s' — уксусно-амилового ээтра. По закону дѣйствующихъ массъ имѣемъ:

$$xs=Ks'$$

При переходѣ системы въ газообразное состояніе между реагирующими веществами устанавливается подобное же равновѣсіе; пусть π — масса амилена (упругость его паровъ), p и p' — упругость паровъ кислоты и ээтра; имѣемъ слѣд. u — нѣе равновѣсіа:

$$\pi p = K' p'$$

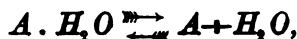
По принципу же распредѣленія имѣемъ: $s = \pi r$ и $s' = \pi' r'$. Отсюда

$$x = \pi \times \text{Const.}$$

Т. е. активная масса растворителя пропорциональна упругости паровъ раствора. По мѣрѣ приближенія раствореннаго вещества (кислоты или ээтра) къ нулю, активная масса растворителя приближается ко всей массѣ взятаго растворителя, а упругость паровъ раствора къ упругости чистаго растворителя. Отсюда: отношеніе активной массы растворителя ко всей его массѣ равно отношенію парціальной упругости паровъ раствора къ упругости паровъ чистаго растворителя.

Значитъ, константу равновѣсія между водой и сахаромъ получимъ одну и ту же, отнесемъ ли степень диссоціаціи къ сахару или водѣ.

Положимъ, что имѣемъ слѣдующее равновѣсіе раствора:



гдѣ A означаетъ или безводное растворенное вещество, или недиссоціирующій (при данной температурѣ) гидратъ. Означивъ чрезъ δ упругость пара раствора, чрезъ Δ упругость пара чистаго растворителя, имѣемъ: $x = \delta/\Delta$. Для слабыхъ растворовъ объемъ 1 мол. растворителя можно считать постояннымъ и равнымъ объему раствора; для воды онъ равенъ 0,018 литра. Слѣдовательно, изотермой раствора будетъ служить выраженіе:

$$\frac{\delta}{\Delta} \left(a - \frac{\Delta - \delta}{\Delta} \right) = 0,018k \left(\frac{\Delta - \delta}{\Delta} \right).$$

Отсюда (полагая $\frac{\Delta - \delta}{\delta} = \frac{\Delta - \delta}{\Delta}$, что справедливо для слабыхъ растворовъ)

$$\frac{\Delta - \delta}{\Delta} = \frac{a}{1 + 0,018k} = \frac{n}{N(1 + 0,018k)},$$

гдѣ n означаетъ количество молекулъ растворителя, а N —растворителя.

Относительное пониженіе упругости пара растворителя (въ какую бы то ни было среду) вследствие растворенія въ немъ какого-либо вещества пропорціонально концентрации послѣдняго (законы Рауля и Нерста).

Съ этимъ положеніемъ термодинамически связывается другое:

Пониженіе точки замерзанія слабыхъ растворовъ пропорціонально концентрации раствореннаго вещества (законъ Благдена).

Представимъ Писсеферову ячейку¹⁵⁴⁾ (проницаемую для воды и непроницаемую для раствореннаго вещества), содержащую слабый растворъ сахара и погруженную въ чистую воду. Вслѣдствіе химическаго притяженія между водой и сахаромъ, вода будетъ проникать чрезъ поры ячейки и поднимать растворъ сахара до тѣхъ поръ, пока разность $\Delta - \delta$ не будетъ равна вѣсу столба

паровъ воды, равнаго по вышинѣ столбу раствора, заключеннаго въ ячейкѣ:

$$\Delta - \delta = H \cdot \frac{M}{v},$$

гдѣ M —молекулярный вѣсъ растворителя, v —объемъ его молекулы въ парообразномъ состояніи; слѣд., отношеніе $\frac{M}{v}$ равно плотности паровъ растворителя (по водороду); H —высота столба раствора. Но $\Delta v = RT$; поэтому

$$\frac{\Delta - \delta}{\Delta} = \frac{MH}{RT} = \frac{n}{N(1+0,018k)}$$

Отсюда осмотическое давленіе

$$P = HS = \frac{RTnS}{MN(1+0,018k)},$$

гдѣ S —удѣльный вѣсъ раствора, весьма близкій къ уд. вѣсу растворителя. Но MN означаетъ массу растворителя, а $\frac{MN}{S}$ —объемъ растворителя на n мол. раствореннаго вещества. Означивъ чрезъ V объемъ одной его молекулы, имѣемъ

$$PV(1+0,018k) = RT.$$

Осмотическое давленіе различается отъ газоваго (какое имѣло бы растворенное вещество при одинаковыхъ температурѣ и объемѣ, будучи превращено въ газообразное состояніе) на величину $0,018k$, гдѣ константа равновѣсія можетъ служить мѣрой сродства между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ: чѣмъ меньше k , тѣмъ сильнѣе это сродство, и наоборотъ.

Если бы это сродство было равно тому, какое обнаруживается между іодомъ и KJ въ водномъ растворѣ, то осмотическое давленіе отличалось бы отъ газоваго на $0,018 \times 0,0014 = 0,000025$, т. е. на величину неувловимую. Если бы константа равновѣсія была даже въ 1000 разъ больше (а сродство меньше), то и въ этомъ случаѣ при современныхъ методахъ опредѣленія осмотическаго давленія мы не могли бы уловить разницу между давленіемъ

осмотическимъ и газовымъ. Изъ вывода формулы $PV(1+0,018k) = RT$ видно, что осмотическое давленіе близко къ газовому потому, что количество свободного (въ смыслѣ диссоціаціи) безводнаго вещества или его недиссоціирующаго гидрата въ слабыхъ растворахъ ничтожно сравнительно со всемъ его количествомъ, находящимся въ растворѣ.

Такимъ образомъ, одинъ изъ самыхъ основныхъ законовъ растворовъ—осмотического давленія (законъ В. Гоффа) является слѣдствіемъ химическихъ воззрѣній на природу растворовъ.

По В. Гоффу⁴⁹⁾, мѣрой сродства, обнаруживаемаго между раствореннымъ веществомъ и водой, служитъ величина осмотического давленія, равнаго приблизительно газовому. Отсюда какъ будто слѣдуетъ, что все вещества (кроме электролитовъ) обладаютъ одинаковымъ сродствомъ ко всемъ растворителямъ. Такой выводъ, съ перваго взгляда несогласный съ химической теоріей растворовъ, немало способствовалъ развитію механическихъ воззрѣній на природу растворовъ. По нашимъ воззрѣніямъ мѣрой сродства служитъ величина k^*).

$$k = \frac{RT - PV}{0,018.PV}$$

Означивъ чрезъ G газовое давленіе, имѣемъ

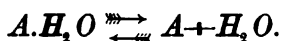
$$k = \frac{G - P}{0,018P}$$

Такъ какъ осмотическое давленіе мало отличается отъ газового, то можно принять, что сродство между раствореннымъ веществомъ и растворителемъ тѣмъ больше, чѣмъ меньше разность между газовымъ давленіемъ и осмотическимъ. Выше мы видѣли, что между этой разностью и способностью раствореннаго вещества вытѣснять изъ раствора какое-либо распределяемое тѣло, во всей вѣроятности, существуетъ некоторая связь и что недостатокъ точныхъ опытныхъ данныхъ (по преимуществу для растворовъ неэлектролитовъ, представляющихъ простѣйшій случай равновѣсія) не позволяетъ провести параллель между ними.

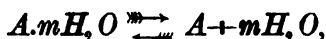
^{*)} Между величиной сродства и k ; безъ сомнѣнія, существуетъ болѣе сложная зависимость, а не просто обратная пропорціональность.

Изложенная теорія осмотического давления ведетъ къ нѣкоторымъ дальнѣйшимъ выводамъ.

1) При выводѣ формулы осмотического давления мы приняли, что равновѣсіе между растворителемъ и растворимымъ происходитъ по схемѣ:



Только въ этомъ случаѣ законъ осмотического давления является слѣдствіемъ химической теоріи растворовъ. Общая же схема равновѣсія раствора будетъ слѣдующая:



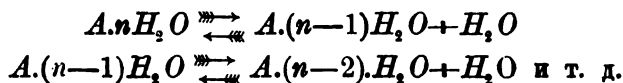
гдѣ A означаетъ или безводное вещество, или недиссоціирующий гидратъ. Изотермой такого равновѣсія служить выраженіе:

$$x^m (ma - 1 + x) = 0,018k (1 - x),$$

которое приводитъ къ слѣдующему уравненію осмотического давления для слабыхъ растворовъ (полагая $\left(\frac{\hat{c}}{\Delta}\right)^n = 1$):

$$PV (1 + 0,0018k) = mRT.$$

Иначе говоря, осмотическое давление только въ томъ случаѣ близко къ газовому, если $m=1$, или когда равновѣсіе раствореннаго вещества съ растворителемъ при разбавленіи раствора измѣняется постепенно, отъ предъидущаго гидрата къ ближайшему послѣдующему:



По Менделѣеву, для серной кислоты въ слабыхъ растворахъ существуютъ слѣдующіе гидраты: $2SO_3.H_2O$, $SO_3.H_2O$, $SO_3.2H_2O$, $SO_3.3H_2O$ и $SO_3.7H_2O$. Пикерингъ¹⁵⁵) пополняетъ этотъ рядъ еще двумя гидратами: $SO_3.5H_2O$ и $SO_3.6H_2O$ (не считая многихъ, относящихся къ низшимъ концентраціямъ $SO_3.H_2O$). Въ особенности онъ считаетъ прочно установленнымъ существованіе гидрата $SO_3.5H_2O$, застывающаго сплошь при -25° . Прибавленіе къ нему какъ H_2O , такъ и моногидрата вызываетъ сильное пониженіе точки

плавления, какъ и нужно ожидать для истиннаго химическаго соединения. Такимъ образомъ, для крѣпкихъ растворовъ $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2$ (отъ 90% до 39% SO_3), гдѣ химизмъ проявляется наиболее рѣзко, мы дѣйствительно имѣемъ послѣдовательный рядъ гидратовъ: не остается только гидрата $\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ *). Въ другихъ случаяхъ—съ болѣе слабымъ проявленіемъ химизма—недостающихъ членовъ значительно больше. Причину такого явленія нетрудно понять. Упомянутые гидраты сѣрной кислоты открыты на основаніи существованія разрыва или излома въ дифференціальныхъ свойствахъ растворовъ, въ частности въ измѣненіи удѣльнаго вѣса по составу. Представимъ теперь, что дифференціальное свойство какого-либо промежуточнаго гидрата, вслѣдствіе весьма малаго отличія его прочности отъ соседнихъ, близко къ арифметической срединѣ между свойствами соседнихъ гидратовъ: въ такомъ случаѣ мы не можемъ открыть данный гидратъ по данному методу: является потребнымъ иной методъ. И, дѣйствительно, по методу распределенія и опредѣленія діэлектрической постоянной можно открыть гидратъ (весьма вѣроятный а priori) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, на который не даетъ указанія методъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ. Въ болѣе слабыхъ растворахъ промежуточные гидраты открыть еще труднѣе: для этого нужно, чтобы вслѣдствіе выдающагося химизма (сильнѣйшаго или слабѣйшаго, чѣмъ у соседнихъ) свойства гидрата измѣнились слишкомъ рѣзко; въ противномъ случаѣ проявленіе этого гидрата ляжетъ въ предѣлы ошибокъ методовъ его констатированія.

Большая или меньшая прочность гидрата будетъ зависѣть отъ величины константы диссоціаціи k и отчасти отъ величины осмотическаго давленія. Въ тѣхъ случаяхъ, когда величина k испытываетъ скачекъ (быстро увеличивается или уменьшается), мы можемъ ожидать «особыхъ точекъ» въ величинѣ осмотическаго давленія или въ пониженія температуры замерзанія растворителя. Какъ извѣстно, этотъ именно методъ содѣйствовалъ Пигерингу въ открытіи немалаго числа гидратовъ въ растворахъ ¹⁵⁶⁾.

Итакъ, на основаніи всего сказаннаго мы должны признать, что гидраты можно открыть только тогда, когда свойства ихъ

*) Но существованіе и этого гидрата, я надѣюсь, будетъ констатировано иными методами, чѣмъ какіе примѣнялись до сихъ поръ.

значительно разнятся от арифметической середины сошедших; по одному методу можно открыть одни гидраты; по другому—иные изъ нихъ подтверждаются, а другіе не подтверждаются и, наоборотъ, открываются новые. Положимъ даже, что ни по одному изъ методовъ намъ не удалось открыть какой-либо промежуточный гидратъ: это, безъ сомнѣнія, еще не доказываетъ, что образованіе его въ растворѣ невозможно. Вопреки мнѣнію Нерста¹⁵⁷⁾, можно думать, что гидратовъ будетъ открыто тѣмъ больше, чѣмъ болѣе точныя данныя получатся при изслѣдованіи свойствъ растворовъ. Въ исключительныхъ случаяхъ некоторые гидраты будутъ констатированы по всемъ методамъ изслѣдованія; это значитъ, что здѣсь химизмъ проявился весьма сильно, и нужно ожидать, что при ослабленіи диссоціи гидрата (охлажденіи раствора) онъ выдѣлится въ кристаллическомъ видѣ; таковы гидраты: $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и, быть можетъ, $\text{SO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2) По мѣрѣ разбавленія раствора происходитъ образованіе все новыхъ и новыхъ гидратовъ; но отсюда не слѣдуетъ, что прежніе гидраты сплошн исчезаютъ. Д. И. Менделѣевъ говоритъ: «Вообразимъ себѣ двѣ системы или два рода частицъ, напр. частицы воды и частицы сѣрнаго ангидрида, дающія растворъ, и представимъ, какъ это въ примѣрѣ нашемъ и очевидно, что эти частицы могутъ существовать не только отдѣльно, но и образовывать два, даже три и болѣе опредѣленные соединенія. Тамъ здѣсь известны: пиросѣрная $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_2$, моногидратъ $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ и двуугидратъ $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$, какъ самостоятельныя частицы въ химическомъ и физическомъ отношеніяхъ. Если же все онѣ могутъ существовать самобытно, какъ могутъ быть и частицы H_2O и SO_2 , то жать никакого основанія, какъ мнѣ кажется, думать, что въ подвижной и равновѣсной системѣ онѣ не образовались и не существовали бы, притомъ одновременно и независимо другъ отъ друга. Капельно-жидкую среду нельзя представить иначе, какъ подобную газообразно-жидкой, т. е. въ состояніи подвижнаго равновѣсія подъ вліяніемъ тѣхъ условій, которыя на нее дѣйствуютъ, а именно подъ давленіемъ не только атмосферы, среди которой она находится, но и поверхностнаго слоя и подъ вліяніемъ температурнаго состоянія или запаса живой соли. А потому частицы, въ эти условія поставленныя, будутъ въ постоянномъ другъ съ другомъ

объёмъ. Однѣ соединяются въ моногидратъ, другія въ пирокислоту, третья въ двугидратъ, останется и часть свободныхъ, что ясно по поверхностному испаренію либо ангидрида, либо воды. И тѣ частицы ангидрида, которыя въ данный моментъ и въ данномъ мѣстѣ свободны, чрезъ моментъ и въ иномъ мѣстѣ той же массы образуютъ или пирокислоту, или моно или двугидратъ. При данной массѣ частицъ воды и ангидрида среднее количество въ данный моментъ каждаго рода частицъ будетъ опредѣлено условіями, въ которыхъ находится масса; но если эти условія сохранятся, а относительная масса частицъ воды и ангидрида измѣнится, перемѣнится и количество частицъ свободныхъ или образующихъ то либо другое изъ возможныхъ соединеній. Вообразимъ, что условія даны какъ неизмѣнными, и относительная масса частицъ H_2O и SO_2 такова, что воды меньше, чѣмъ нужно для моногидрата, но больше чѣмъ для пирокислоты. Тогда частицъ SO_2 свободныхъ будетъ еще относительно много (оттого кислоты этого состава дымятъ), преобладать же будутъ частицы пирокислоты и моногидрата, частицъ же двугидрата, а особенно воды будетъ, конечно, мало; онѣ будутъ, такъ сказать, только случайно образовываться для того, чтобы тотчасъ же вступить во взаимодействіе со свободными частицами ангидрида. Какъ теплотное, такъ и химическое подвижное равновѣсіе не нарушится, пока условія и масса сохранятся. Но прибавимъ воды. Число свободныхъ частицъ SO_2 и пирокислоты будетъ уменьшаться, количество частицъ моногидрата возрастаетъ и будетъ преобладать по мѣрѣ приближенія къ относительному равенству химическихъ массъ SO_2 и H_2O ; возрастетъ, но мало, и число случайностей образованія двугидрата и свободныхъ молекулъ воды, потому что еще есть свободныя частицы SO_2 , которыя съ ними дадутъ пирокислоту и моногидратъ».

Такимъ образомъ для каждой концентраціи мы наблюдаемъ диссоціацію не одного какого-либо гидрата, но и многихъ другихъ; диссоціація всѣхъ ихъ происходитъ по одному типу, и наблюдать мы можемъ лишь среднюю константу равновѣсія.

Что подобное допущеніе является результатомъ не только теоретическихъ соображеній, но и опыта, доказываетъ возможность одновременнаго существованія въ растворѣ соединеній KJ , и KJ_5 .

даже въ случаѣ значительнаго избытка КJ, когда іода далеко недостаточно для образованія КJ₃. Еслибы мы имѣли возможность прибавить къ раствору КJ очень большое количество іода, то вѣроятно могли бы констатировать присутствіе въ крѣпкихъ растворахъ КJ, КJ₂ и т. д. при одновременномъ существованіи КJ₃, КJ₂ и даже свободнаго КJ. То обстоятельство, что при значительномъ избыткѣ КJ не образуется (КJ)₂J₂ или вообще (КJ)_nJ₂, зависитъ отъ того, что КJ не способенъ въ водномъ растворѣ полимеризоваться. Весьма возможно, что въ иныхъ растворителяхъ образованіе такихъ соединеній и будетъ доказано.

3) По мѣрѣ ослабленія раствора констатированіе гидратовъ становится все менѣе и менѣе надежнымъ воиѣдствіе того, что разность въ свойствахъ раствора и растворителя становится все менѣе и менѣе. Къ тому же приходимъ и по другимъ соображеніямъ. По мѣрѣ ослабленія раствора отношеніе активной массы растворителя ко всей его массѣ все больше и больше приближается къ единицѣ. Возьмемъ гидратъ C₂H₅O.3400H₂O (составъ приближительный), открытый Пикерингомъ¹⁵⁶). При содержаніи 1 мол. вещества на 100 мол. воды относительное пониженіе упругости пара растворителя равно 0,0102¹⁵⁶), а при 1:3400—0,0003, т. е. при этомъ составѣ 99,97% воды является въ свободномъ видѣ (въ смыслѣ диссоціаці) и только 0,03% въ недиссоціированномъ. При такомъ избыткѣ дѣйствующей массы растворителя нужно ждать, что диссоціація гидрата спирта незначительна. На основаніи этихъ данныхъ мнѣ кажется мало вѣроятнымъ, чтобы существованіе «особой точки» при составѣ C₂H₅O+3400H₂O (0,07% спирта) указывало на образованіе гидрата именно этого состава, а не какого-то гораздо болѣе крѣпкаго.

4) При выводѣ формулы $PV(1+0,018k)=RT$ для случая равновѣсія сахара и воды мы сравнивали сахаръ съ КJ, а воду съ іодомъ. Однако же такое сравненіе имѣетъ то неудобство, что воду къ сахару мы можемъ прибавить въ безграничномъ количествѣ, а іодъ съ КJ лишь въ ограниченномъ. Представимъ, что при изученіи диссоціаці КJ₃ мы подобрали такой растворитель, который растворялъ бы КJ, но не КJ₂ или іодъ и не смѣшивался бы съ водой. Какъ мы знаемъ, константа диссоціаці остается безъ измѣненія какъ отъ выбора втораго растворителя, такъ и отъ того,

что степень диссоціаціи мы отнесемъ не къ іоду, а къ KJ . Естественное сравненіе KJ съ водой, а іода съ раствореннымъ веществомъ приводитъ насъ къ новому сходству въ свойствахъ растворовъ и диссоціирующихъ химическихъ соединений. При значительномъ содержаніи іода образуется все болѣе и болѣе соединения KJ_2 , а при болѣе концентраціи вѣроятно и KJ_3 , и KJ_4 , и т. д.; т. е. молекулярный вѣсъ присоединившагося іода увеличивается въ зависимости отъ увеличенія его концентраціи. Для растворовъ мы имѣемъ тоже самое: почти всѣ изслѣдованные до сихъ поръ случаи равновѣсія между растворителемъ и растворимымъ указываютъ на постепенное увеличеніе молекулярнаго вѣса растворимаго съ увеличеніемъ его концентраціи и на распаденіе (обратимое) сложныхъ молекулъ на простѣйшія по мѣрѣ ослабленія раствора.

Изъ закона осмотического давленія, какъ мы видѣли, термодинамически выводится законъ Генри. Повтому, показавъ, что законъ осмотического давленія является слѣдствіемъ химической теоріи растворовъ, мы тѣмъ самымъ доказываемъ, что и законъ Генри является слѣдствіемъ той же теоріи. Однакоже, этотъ законъ можно вывести непосредственно изъ теоріи растворовъ, какъ диссоціирующихъ соединений.

Допустимъ, какъ и прежде, что растворы аналогичны диссоціирующимъ соединениямъ въ водныхъ растворахъ, и рассмотримъ явленія распредѣленія галоидовъ между водными растворами галоидныхъ металловъ, съ которыми галоиды вступаютъ въ несомнѣнные химическія соединения, и растворителями, проникаемыми только для галоидовъ. Мѣриломъ коэффициента распредѣленія нужно считать степень диссоціаціи галоида, независимую, какъ мы видѣли выше, отъ молекулярнаго состоянія галоида въ другой фазѣ. Дѣйствительно, въ изотермѣ диссоціаціи $x(a-1+x) = kan(1-x)$, гдѣ n означаетъ степень разбавленія нормальнаго раствора галоиднаго металла, степень диссоціаціи галоида x равна $\frac{C}{Aa}$, гдѣ

$\frac{C}{A}$ означаетъ коэффициентъ распредѣленія галоида между растворомъ галоиднаго металла и растворителемъ, употребленнымъ въ

качествъ полупроницаемой перегородки, k —тотъ же коэффициентъ для чистой воды. Эта послѣдняя величина постоянна въ тѣхъ случаяхъ когда молекулярный составъ галоида не измѣняется при переходѣ въ другую фазу. Въ этомъ случаѣ $\frac{A}{C}$ измѣняется съ концентраціей совершенно также, какъ и x ; если x достигаетъ постояннаго значенія, то и C/A также постоянно. Не трудно видѣть, что степень диссоціаціи x , убывая по мѣрѣ увеличенія a , скоро достигаетъ постояннаго значенія. Изъ уравненія диссоціаціи имѣемъ

$$x = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(kan + a - 1)^2 + 4kan} - (kan + a - 1) \right]$$

Положимъ, что $k=1$ и $n=1$ (такой приблизительно случай имѣемъ при диссоціаціи KClBr_2) въ нормальномъ растворѣ KCl) или, что тоже, $k=0,0625$ и $n=16$ (такой случай имѣемъ при диссоціаціи KBr въ $\frac{1}{16}$ норм. растворѣ KBr). Для этихъ случаевъ вычисляемъ слѣдующую зависимость между x и a :

a	= 10	20	30	40	50	60	70	80
x въ %	= 51,25	50,65	50,45	50,30	50,25	50,20	50,20	50,16

Не смотря на измѣненіе концентраціи галоида въ 8 разъ, степень диссоціаціи и коэффициентъ распредѣленія галоида остались весьма постоянными. Изъ формулы видно, что коэффициентъ распредѣленія тѣмъ скорѣе достигаетъ постояннаго значенія, чѣмъ больше k и n , т. е. чѣмъ больше степень диссоціаціи при однихъ и тѣхъ же значеніяхъ a .

Для подтвержденія этихъ слѣдствій приведемъ вѣсколько примѣровъ изъ моихъ опытовъ.

Для диссоціаціи KBrJ_2 въ $\frac{1}{2}$ норм. растворѣ KBr имѣемъ (таблица 59):

a =	81,67	107,7	189,6
x =	14,00	13,86	13,58

Тоже въ $\frac{1}{4}$ норм. растворѣ (таблица 60).

a =	68,15	90,74	161,25
x =	23,94	23,93	23,69

Тоже въ $\frac{1}{8}$ норм. (таблица 61).

$a =$	54,09	72,33	74,68	127,9
$x =$	38,22	38,46	39,14	37,83

Тоже имѣемъ и для диссоціаціи NaClJ, въ $\frac{1}{8}$ норм. растворѣ NaCl (таблица 65).

$a =$	322,4	725,5
$x =$	48,67	47,25

Тоже и въ $\frac{1}{10}$ норм. растворѣ NaCl (таблица 66).

$a =$	97,46	227
$x =$	81,39	80,98

Наконецъ тоже видимъ и для диссоціаціи KClBr, въ норм. растворѣ (табл. 47):

$a =$	18,98	36,93	78,73
$x =$	42,61	42,57	42,36

Тоже и въ $\frac{1}{2}$ норм. растворѣ (таблица 48):

$a =$	7,946	13,54	26,46	52,2
$x =$	60,9	60,9	59,2	59,2

И въ $\frac{1}{4}$ норм. растворѣ (таблица 49):

$a =$	4,25	8,647	15,06	31,75
$x =$	75,8	75,6	75,2	75,6

Изъ этихъ примѣровъ мы наглядно убѣждаемся, что въ случаѣ значительной диссоціаціи и избытка галогеннаго металла, законъ Генри является слѣдствіемъ равновѣсія между растворенными веществами.

Нетрудно видѣть, что коэффициентъ распределенія является постояннымъ для всѣхъ диссоциирующихъ соединений, независимо отъ величины k или x , лишь бы a значительно превышало 1 или, правильнѣе, $1-x$. Въ такомъ случаѣ уравненіе $x(a-1+x) = kan(1-x)$ превращается въ $a = kn(1-x)$; отсюда $x = \frac{kn}{1+kn} = Const.$

Эта величина является предѣломъ, къ которому стремится степень диссоціаціи по мѣрѣ увеличенія a .

Въ предварительныхъ моихъ опытахъ надъ диссоціаціей KJ, имѣемъ (табл. 45):

$a =$	13,14	18,94	20,7	34,31	91,50
$x =$	3,41	3,40	3,44	3,40	3,45

Или изъ таблицы 46:

$a =$	29,89	30,18	37,36	44,08	48,63	77,81	169,0
$x =$	0,72	0,73	0,72	0,71	0,72	0,70	0,67

Изъ таблицы 47:

$a =$	22,87	30,92	56,32	80,0	116,1
$x =$	0,27	0,29	0,28	0,28	0,28

Совершенно тѣ же результаты получимъ и изъ другихъ опытовъ, лишь бы количество галоиднаго металла во много разъ превосходило количество галоида.

Полагая, что растворы суть также диссоціирующія соединенія и что при равновѣсїи раствора наблюдаются тѣ же законности, какъ и въ случаѣ диссоціи соединеній въ растворахъ, видимъ, что законъ Генри является необходимымъ, когда одинъ изъ продуктовъ диссоціи находится въ значительномъ избыткѣ, т. е. когда растворъ слабый. И, дѣйствительно, мы знаемъ, что законъ Генри применимъ лишь для разбавленныхъ растворовъ. Аммиакъ, неслѣдующій закону Генри при низкихъ температурахъ, строго слѣдуетъ ему при 100° , когда диссоціи соединенія повышена и концентрація его въ водной фазѣ незначительна при одной и той же концентраціи въ газообразной фазѣ. То же можно сказать и о SO_2 , слѣдующей уже при 40° закону Генри.

Коэффициентъ распредѣленія галоида въ трехгалоидныхъ соединеніяхъ металловъ остается постояннымъ только при одной и той же концентраціи галоиднаго металла, т. е. при постоянномъ значеніи величины n ; съ переменной ея измѣняется и коэффициентъ распредѣленія. Для растворовъ же законъ Генри справедливъ приблизительно для всѣхъ концентрацій растворимаго (за исключеніемъ крѣпкихъ растворовъ). Здѣсь какъ будто заключается разногласіе между явленіями растворовъ и диссоціирующихъ растворенныхъ веществъ. Но разногласіе это только кажущееся. Въ явленіяхъ растворовъ масса одного изъ продуктовъ диссоціи при значительномъ избыткѣ его (растворителя) стоитъ въ постоянномъ отношеніи къ объему системъ, т. е. для растворовъ величина n постоянна: увеличить объемъ системы равновѣсія во сколько нибудь разъ мы можемъ не иначе, какъ увеличивъ массу дѣйствующаго вещества во столько же разъ. Поэтому, степень диссоціи распредѣляемаго вещества остается постоянной, не смот-

ря на изменение массы растворителя. Отношение между массой и объемом мы были бы в состоянии изменить лишь в томъ случаѣ, если бы могли подобрать вещество, совершенно индифферентное къ водѣ (но растворяющееся въ ней) и не растворяющее распределяемого вещества, такъ что смѣсь растворителей поглощала бы вещество пропорціонально содержанию воды. По механической теоріи растворовъ коэффициентъ распределения является независимымъ отъ объема системы безъ всякихъ ограниченій; по химической же онъ постояненъ лишь въ томъ случаѣ, если объемъ системы пропорционаленъ массѣ растворителя. Осуществленіе опыта, гдѣ бы последнее условіе не было соблюдено, послужитъ рѣшающимъ критеріемъ для выбора той или иной теоріи растворовъ, подобно тому, какъ опытъ Фуво надъ опредѣленіемъ скорости распространенія свѣта въ водѣ сравнительно съ воздухомъ былъ рѣшающимъ при выборѣ между двумя теоріями свѣта—истечения и волнообразнаго движенія.

Перейдемъ теперь къ тому случаю, когда молекулярный вѣсъ распределяемого вещества въ одной фазѣ въ кратное число разъ больше, чѣмъ въ другой. Положимъ, что имѣемъ въ водномъ растворѣ систему равновѣсія



т. е. молекулярный вѣсъ іода вдвое больше, чѣмъ въ случаѣ диссоціации KJ_2 . Означимъ чрезъ A —общее количество титруемаго іода (число граммъ—молекулъ въ 1 л.), x' —количество свободного іода, a' —общее количество KJ и чрезъ k —константу равновѣсія. Изотермой равновѣсія будетъ служить выраженіе $x'^2 (2a' - A' + x') = k (A - x')$. Отсюда, полагая $\frac{a'}{A} = a$; $\frac{x'}{A} = x$ и $\frac{1}{A} = v = an$, имѣемъ

$$\frac{x'^2}{A} (2a - 1 + x) = kan (1 - x).$$

Когда x незначительно, a -же велико сравнительно съ единицей, имѣемъ

$$\frac{x'^2}{A} = \frac{kan}{2} = Const.$$

Но между концентраціей активной массы іода въ водѣ и какой либо иной средѣ, гдѣ іодъ является въ видѣ J_2 , существуетъ по-

степенное отношеніе. Поэтому, отношеніе квадрата концентраціи распределяемаго вещества въ средѣ, гдѣ оно является въ видѣ простыхъ молекулъ, къ 1-й степени концентраціи его въ средѣ, гдѣ оно содержится въ водѣ двойныхъ молекулъ, постоянно и не зависитъ отъ концентраціи вещества въ той или иной средѣ. Такимъ образомъ, и потенцированный законъ Генри непосредственно выводится изъ химической теоріи растворовъ.

Такимъ путемъ я и думалъ первоначально рѣшить вопросъ о томъ, содержится ли іодъ въ водномъ растворѣ КJ въ видѣ КJ, или КJ₂. По опытамъ Бекмана ²⁹⁾, іодъ въ CS₂ содержится въ водѣ простыхъ молекулъ; таковы же молекулы іода и въ водѣ. Поэтому, если при распределеніи іода между крѣпкимъ КJ и CS₂ получится постоянно отношеніе, то мы имѣемъ соединеніе КJ₂. Для всѣхъ опытовъ служилъ одинъ и тотъ же растворъ КJ, именно удѣльнаго вѣса 1,191 при 20°, что соответствуетъ 26 1/2% КJ. Температура во время опытовъ незначительно колебалась около 18°.

Таблица СХХVII.

Распределеніе іода между CS₂ и растворомъ КJ при 18°.

A	C	C/A
108,9	46,76	0,429
46,42	19,16	0,413
30,82	12,96	0,420
23,41	9,959	0,425
14,62	6,292	0,430
11,78	4,870	0,414
8,422	3,557	0,423
5,822	2,453	0,421
2,676	1,140	0,426
1,239	0,516	0,416

Коэффициентъ распределенія остается въ достаточной степени постояннымъ: колебанія его то въ ту, то въ другую сторону отъ средняго значенія объясняются колебаніемъ температуры.

Большинство газовъ строго слѣдуетъ закону Генри: отступленій сравнительно немного, какъ наприм. для угольной кислоты. Какъ мы видѣли выше, это отступленіе можно объяснить полимеризаціей молекулъ угольной кислоты въ газообразной фазѣ. Это

объясненіе—весьма правдоподобное—будетъ справедливо только тогда, когда докажется, что въ водной фазѣ молекулы угольной кислоты не полимеризованы.

Но такихъ соображеній недостаточно для объясненія уклоненій амміака, весьма сильно растворимаго въ водѣ. Съ точки зрѣнія химической теоріи растворовъ это вполне понятно: въ случаѣ незначительнаго избытка втораго продукта диссоціаціи замѣчается уклоненіе отъ закона Генри для перваго именно въ ту сторону, какъ это мы видимъ для амміака.

Для всѣхъ случаевъ распределенія веществъ между жидкими растворителями замѣчается уклоненіе отъ закона Генри. Мы это объясняемъ полимеризаціей или диссоціаціей молекулъ въ одной изъ фазъ. Мнѣ кажется, что въ настоящее время для большинства этихъ явленій и невозможно отрицать правильности такого объясненія. Но въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напримѣръ при поглощеніи веществъ болѣе дѣятельными (въ смыслѣ Вертело) растворителями, уклоненіе это можно приписать измѣненію степени диссоціаціи раствореннаго вещества, зависящему отъ измѣненія активной массы растворителя.

Болѣе тщательное изученіе уклоненій отъ закона Генри въ тѣхъ случаяхъ, когда нѣтъ основаній предполагать полимеризацію молекулъ, наприм. при поглощеніи хлора водой, должно привести къ интереснымъ результатамъ съ точки зрѣнія дальнѣйшаго развитія химической теоріи растворовъ.

Наконецъ, мы не видимъ разницы между растворами и диссоціирующими химическими соединеніями, когда вещество распределяется между какимъ нибудь растворителемъ и воднымъ солянымъ растворомъ: въ томъ и другомъ случаѣ проявляется законъ Сьченова.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Orme Masson. Eine Folgerung aus der Theorie gasähnlicher Lösungen. Z. phys. Ch. VII, 500 (1891).
- 2) W. Nernst. Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmungen. Z. phys. Ch. VI, 16 (1890).
W. Nernst. Ueber eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung. Z. ph. Ch. VI, 573.
В. Кнестяковскій. Къ теоріи взаимодействій между фазами неоднородной системы. Ж. XXII, 469.
- 3) Berthelot. Bull. soc. chim. [2] IX, 8, 91, 178; X, 435 (1868); XI, 4, 98, 278 (1869).
- 4) Д. П. Коноваловъ. Объ упругости пара растворовъ. Ж. XVI, 164 (1884).
- 5) Nernst. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum. Z. VIII, 111 (1891).
- 6) W. Gibbs. Thermodynamische Studien. Leipzig. 1892.
- 7) Berthelot et Jungfleisch. Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants (Expériences). Ann. ch. phys. IV, XXVI, 400 (1872).
- 8) Vant' Hoff. Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen. Z. ph. Ch. I, 480 (1887).
- 9) Vant' Hoff. Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern. Z. phys. Ch. V, 322 (1890).
- 10) Riecke. Das thermische Potential für verdünnte Lösungen. Z. phys. Ch. VII, 97 (1891).
- 11) Н. А. Умовъ. Термопотенціалъ соляныхъ растворовъ. Ж. XXI, (2), 103 (1889).

D u h e m. Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris. 1886.

- 12) **W. H e n r y.** Experiments on the Quantity of Gases absorbed by Water at different Temperature and under different Pressures. Phil. Transactions, 21, 29 (1803).
- 13) **R. B u n s e n.** Ueber das Gesetz der Gasabsorption. Lieb. Ann. 93, 1 (1855).
- 14) **J o h n D a l t o n.** Gilb. Ann. 28, 397, 1808 изъ Memoires of the litt. and phys.
- 15) **R. B u n s e n.** * Gasometrische Methoden. Braunscheig 1877. 192.
- 16) **W. O s t w a l d.** Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I, 616.
- 17) **N. d e K h a n i k o f f e t W. L o u g u i n i n e.** Expériences pour vérifier la loi de Henry et Dalton sur l'absorption des gaz par les liquides à temperature constante et sous les pressions variables. Ann. ch. phys (4), XI, 412 (1867).
- 18) **S. v. W r o b l e w s k i.** Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken. Das Verhalten der Kohlensäure in Wasser. 1) Über die Verbindung der Kohlensäure mit dem Wasser. Wied. Ann. XVII, 103 (1882). 2). Über die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser. Wied. Ann. XVIII, 290 (1883).
- 19) **H. E. R o s c o e.** Über das Verhalten des Chlors bei der Absorption in Wasser. Lieb. Ann. XCV, 357 (1855).
- 20) **H. R o s c o e u n d W. D i t t m a r.** Über die Absorption des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks in Wasser. Lieb. Ann. CXII, 327 (1859).
- 21) **T h. H. S i m s.** Beiträge zur Kenntniss der Gasabsorptions gesetze. Lieb. Ann. CXVIII, 333 (1861).
- 22) **O s t w a l d.** Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II, 755 (1893).
- 23) **Д. П. К о н о в а л о в ъ.** Ж. XXVI, 48 (1894).
- 24) **S h i e l d s.** Phil. Mag. (5), 37, 159 (1894).

* Вунзень приводит объемъ газа въ обихъ фазахъ къ нормальному давлению; но очевидно, что объемъ газа можно относить къ произвольному давлению, такъ какъ коэффициентъ поглощенія не зависитъ отъ давленія.

- 25) Woukoloff. Sur la loi de solubilité des gaz. C. r. 103, 674 (1889).
- 26) » Sur la solubilité du gaz acide carbonique dans le chloroforme. C. r. 109, 62 (1889).
- 27) Ostwald. Lehrbuch 1891, I, 227 (1891).
- 28) Nernst. Theoretische Chemie, Stuttgart 1893, s. 140. Z. phys. Ch. VIII, 111.
- 29) Cloëz. J. 1869, 243. Obach. J. pr. Ch. (2), 26, 282.
- 30) Berthelot. Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants (Theorie). Ann. ch. phys. IV, XXVI, 408 (1872).
- 31) W. Nernst und C. Hohmann. Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen. Z. phys. Ch. XI, 352 (1893).
- 32) Dossios und Weith. Über die Lösungen von Jod in Wasser und in wässriger Jodkalium. Z. für Chemie, 1869, 379.
- 33) Wittstein. J. 1857, 123.
- 34) Ostwald. Lehrbuch. I, 811.
- 35) Вл. Тимофеевъ. Ислѣдованія надъ растворимостью въ органическихъ растворителяхъ. Харьковъ 1894, стр. 49.
- 36) Ostwald. Lehrbuch. I, 717.
- 37) И. М. Съченовъ. О поглощеніи угольной кислоты соляными растворами и кровью. СПб. 1879, 11.
- 38) Gibbs. Sil. Journ. 18, 371, 1879.
- 39) Ostwald. Z. phys. Ch. III, 177 (1889).
- 40) Nernst. Dielektrizitätskonstante und chemisches Gleichgewicht. Z. phys. Ch. XIII, 531 (1894).
- 41) Ch. B. Thwing. Eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution des Dielektrikums. Z. phys. Ch. XIV, 296 (1894).
- 42) F. Roth. Über die Zusammendrückbarkeit der Gase. Wied. Ann. 11, 31 (1880).
- 43) Fernet. Sur l'absorption et le degagement des gaz par les dissolutions salines et par le sang. C. r. 46, 620 (1858).
- 44) L. Meyer und R. Haydenhain. Ueber die Absorption der Kohlensäure durch Lösungen des neutralen Natronphosphates. Eieb. Ann. Suppl. 2, 157 (1863).
- 45) И. М. Съченовъ. 1) О поглощеніи угольной кислоты соляными растворами и кровью. СПб. 1879.

- 2) Наростаніе коэффицієнтовъ поглощенія углекислоты въ разжижаемымъ водою солянымъ растворахъ, индифферентныхъ къ этому газу. Ж. XVIII, (1), 237 (1886).
- 3) Über die Constitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zur Kohlensäure. Nouv. Mem. Soc. Imp. des naturalistes de Moscou. Moscou 1889.
- 4) Über die Absorptionscoefficienten der Kohlensäure in den zu diesem Gase indifferenten Salzlösungen. Mem. de l'Acad. de St. Petersb. VII, T. XXXIV (1886).
- 5) Über die Konstitution u. s. w. Z. ph. Ch. IV, 117 (1889).
- 6) Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels à acide forts. Ann. de ch. et phys. 25, 226 (1892).
- 46). J. S e t s c h e n o w. Analogien zwischen der Auflösung von Gaz und Salz in einer zu beiden indifferenten Salzlösung. Z. phys. Ch. VIII, 657 (1891).
- 47) B o d l ä n d e r. Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser. Z. phys. Ch. VII, 358 (1891).
- 48) P. S t e i n e r. Über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser und wässriger Lösungen. Wied. Ann. 52, 275 (1894).
- 49). V a n t' H o f f. Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884, p. 176.
- 50) O. M ü l l e r. Über Absorption von Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser. Wied. Ann. 37, 24 (1889).
- 51) O. L u b a r s c h. Über die Absorption von Gasen in Gemischen von Alkohol und Wasser. Wied. Ann. 37, 524 (1889).
- 52) Д. И. М е н д е л ѣ в ъ. Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. Спб. 1887, стр. 288.
- 53) R e t g e r s. Das specifische Gewicht isomorpher Mischungen. Z. phys. Ch. III, 497 (1889).
- « Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus. Z. phys. Ch. V, 438 (1890).
- 54) В. А л е к с ѣ в ъ. О растворахъ. Спб. 1885.
- 55) S p r i n g. Reaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium sous l'influence de la pression. Bull. Soc. Chim. 44, 166, 299 (1885).
- 56) C o l s o n. Sur la dissolution des solides dans les solides. C. r. 93, 1074.

- 57) **Violle.** C. r. **94**, 28.
- 58) **Spring.** Über das Vorkommen gewisser für die Flüssigkeits-oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen. Z. ph. Ch. XV, 65 (1894).
- 59) **62 Versamml. Deutsch. Naturforscher zu Heidelberg.**
Sitz. 19 Sept. 1889. **Chem. Ann.** 1894 (2), 139.
- 60) **Hauer.** Verhandlungen der Kaiserl. Königl. Geolog. Reichsanstalt. 1877, 163.
- 61) **Lehmann.** Molekularphysik **2**, 57.
- 62) **Klocke.** Groth's Z. f. Krystallogr. **2**, 293.
- 63) **Troostet Hautefeuille.** Note sur la palladium hydrogéné. C. r. **78**, 686 (1874).
- 64) **Ciamician.** Über den Einfluss der chemischen Constitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit feste Lösungen zu bilden. Z. ph. Ch. XIII, I (1894).
- 65) **Küster.** Über die Erstarrungspuncte isomorpher Gemische. Z. phys. Ch. VIII, 577 (1891).
- 66) **Eykman.** Zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Z. phys. Ch. IV, 497 (1889).
- 67) **Beckmann.** Über die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Z. phys. Ch. II, 715 (1888).
- 68) **V. Bijlert.** Einige Beobachtungen auf kryoskopischen Gebiet. Z. phys. Ch. VIII, 343 (1891).
- 69) **Bunge.** Physiol. und Path. Chemie. 2 Aufl, 219.
- 70) **B. Roozeboom.** Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen, speziell zweier isomorpher Körper. Z. ph. Ch. VIII, 504 (1891).
- 71) **«** Die Löslichkeit der Mischkrystalle von $KClO_3$ und $TlClO_3$. Z. phys. Ch. VIII, 531.
- 72) **A. Fock.** Zur Kenntniss der Löslichkeit von Mischkrystallen. Z. ph. Ch. XII, 657 (1893).
- 73) **Nernst.** Über gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. Z. ph. Ch. IV, 372 (1889).
- 74) **Noyes.** Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociirten Körpern. Z. ph. Ch. VI, 241 (1890).
- 75) **Nernst.** Über die Löslichkeit von Mischkrystallen. Z. phys. Ch. IX, 136 (1892).

- 76) Janasch und Richards. Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. J. pr. Ch. **39**, 321 (1889).
- 77) Schneider. Über einen Fall der festen Lösung. Z. ph. Ch. **X**, 425 (1892).
- 78) Küster. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen. Z. ph. Ch. **XIII**, 445 (1894).
- 79) Otto Witt. Zur Theorie des Färbeprocesses. Färber Zeitung. 1890—91; 1 und 259.
- 80) E. Knecht. Ber. 1888, 1556.
- 81) Knecht und Appleyard. B. 1889, 1120.
- 82) J. Koechlin. Bull. Soc. Mulhouse. **51**, 438.
- 83) Rnecht und Kerschaw Färber—Z. 1891—92, 402.
- 84) G. C. Schmidt. Über Adsorption. Z. ph. Ch. **XV**, 56 (1894).
- 85) Ostwald. Lehrbuch, II, 875 (1 Aufl).
- 86) D. v. Georgiewics. Über das Wesen Fäbreprocesses. Chem. Zeit. 1894. **99**, 1955. Monatsh. f. Ch. **XV**, 705 (1894).
- 87) Paterno et Nasini. R. Acad. Linc. (4), **4**, 1, 782.
- 88) Beckmann. Über die Molekulargrösse des Jods etc. in Lösungen. Z. ph. Ch. **V**, 76 (1890).
- 89) Ostwald. Z. ph. Ch. **III**, 246 (1889).
- 90) Berthelot et L. de Saint-Martin. Recherches sur l'état des sels dans les dissolutions. Ann. ch. phys. (4), **26**, 433 (1872).
- 91) Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. I, 308.
- 92) А. Л. Потылицинъ. О законахъ двойныхъ разложений. Ж. **XIII**, 183 (1881).
- 93) Aulich. Über eine Beziehung zwischen den Affinitäts- und den Teilungskoeffizienten in nicht mischbaren Lösungsmitteln. Z. ph. Ch. **VIII**, 105.
- 94) A. Jakobkin. Über die Dissociation von Kaliumtrijodid in wässriger Lösung. Z. ph. Ch. **XIII**, 539 (1894).
- 95) Pickering. Das cryoscopische Verhalten schwacher Lösungen. Berl. Ber. **25**, 1863 (1892).
- 96) Le-Blanc und Noyes. Über vermehrte Löslichkeit. Z. ph. Ch. **VI**, 401 (1890).
- 97) Nernst. Ein osmotischer Versuch. Z. ph. Ch. **VI**, 37.

- 98) **Reinige**. Z. für. analyt. Chemie **9**, 39.
- 99) **Franz**. J. 1872, 51.
- 100) **Ostwald**. Studien zur chemischen Dynamik. J. pr. Ch. (2), 28,495 (1883); 29, 385 (1884).
- 101) **G. Hüfner**. Ueber die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässriger Lösung. Z. ph. Ch. XI, 794 (1893).
- 102) **V. Hoff**. Zur Theorie der Lösungen. Antwort an Lothar Meyer. Z. phys. Ch. IX, 477 (1892).
- 103) **Schunke**. Über die Löslichkeit des Aetyloxydes in Wasser und wässriger Salszäure. Z. ph. Ch. XIV, 331 (1894).
- 104) **Friedel**. Sur une combinaison d'oxyde de methyle et d'acide chlorhydrique. Bull. Soc. Ch. **24**, 160, 241 (1875).
- 105) **Raoult**. Recherches sur l'absorption de l'ammoniaque par les dissolutions salines. Ann. ch. phys. (5), 1,262 (1874).
- 106) **Goodwin**. Über die Natur der Lösung. Berl. B. XV, 3039 (1882).
- 107) **E. Kumpf**. Über die Absorption von Chlor durch Chlor-natriumlösungen. Beibl. zu Wied. Ann. 6, 276 (1892).
- 108) **А. П. Лидовъ**. О растворимости анилина въ растворъ анилиновой соли. Ж. XV, 424 (1883).
- 109) **R. Behrend**. Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen. Z. ph. Ch. IX, 405 (1892); X, 265 (1892); XV, 183 (1894).
- 110) **Н. А. Меншуткинъ**: 1) О скоростяхъ образования искусныхъ эфировъ одноатомныхъ спиртовъ. Ж. XIX, 623 (1887).
3) О коэффициентахъ сродства галондогидриновъ и аминовъ. Ж. XXII, 393 (1890).
- 111) **E. Winkler**. Gesetzmässigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten. Z. phys. Ch. IX, 171 (1892).
Bohr und Bock. Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und 100°. Wied. Ann. **44**, 318 (1891).
Henrich. Über die von Bunsen aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoeffizienten der Gase zu berechnen gestatten. Z. ph. Ch. IX, 433 (1891).
Thorpe und Rodger. Journ. Chem. Soc. 1894, 782.
- 112) **V. Hoff**. Études de dynamique chimique. p. 127.

- 113) A. J. Swart. Über die Dissociationgesetze in Gasen. Z. ph. Ch. VII, 120 (1891).
L. Boltzmann. Wied. Ann. 22, 68 (1884).
- 114) Baudrimont. Note relative au bijodure de potassium. C. r. 51, 827.
- 115) Piffard. On Combinations of Jodine with Jodide of Potassium. Ch. News, III, 51.
- 116) Dossios und Weith. Über die Lösungen von Jod in Wasser und in wässriger Jodkalium. Zeitschr. f. Chemie, 1869, 379.
- 117) G. S. Johnson. On Potassium triiodide. J. chem. Soc. 1877, 249.
- 118) 1) Wells und Penfield. Über eine Reihe von Trihalogenverbindungen des Cäsiums. Z. anorg. Ch. I, 86 (1892).
2) Wells, Wheeler und Penfield. Über Trihalogenverbindungen des Rubidiums und Kaliums. Z. anorg. Ch. I. 442 (1892).
3) Wells, Wheeler und Penfield. Über Pentahalogenvverbindungen der Alcalimetalle. Z. anorg. Ch. II, 255 (1892).
4) Wells und Penfield. Über Trijodiden der Alkalimetalle. Z. anorg. Ch. IV, 312 (1894).
- 119) Filhol. Journ. Pharm. 25, 431 (1839).
- 120) G. Bredig Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit. Z. phys. Ch. XIII, 191 (1894).
- 121) Remsen. Amer. Ch. Journ. 11. 291.
- 122) Д. И. Мендѣлевъ. Основы химіи 5 изд. 1889, стр. 395.
- 123) Ф. М. Флавицкий. 1) Связь формъ кислородныхъ и водородныхъ соединенийъ элементовъ. Ж. XXIII, 101 (1891).
2) Классификація галогидныхъ солей по теоріи химическихъ формъ. Ж. XXV. 223 (1893).
- 124) Менделѣевъ. Основы, стр. 363, сноски 63.
- 125) Berthelot. Sur la dissolution du chlore dans l'eau. C. r. 91, 191 (1880).
- 126) Berthelot. Réaction du brome sur les chlorures et sur l'acide chlorhydrique. Nouvelle classe de perbromures. C. r. 100, 761 (1885).

- 127) Langlois. Ann. ch. phys. (3), 9, 220.
128) Johnson. On Ammonium Triiodide. Journ. Chem. Soc. 1878, 397.
129) Weltzien. Lieb. Ann. 91, 33 (1854). Lieb. Ann. 99, 1 (1856).
130) C. Müller. Lieb. Ann. **108**, 5 (1858).
131) Dafert. Monatshefte für Chemie, 4, 496 (1883).
132) Jörgensen. J. pr. Ch. (2), 3, 342.
Cahours. Lieb. Ann. **116**, 364; **122**, 215.
133) Dobbin und Masson. J. pr. Ch. (2), 31, 37.
134) J. Kamensky. Ber. 1878, 1600.
135) Hübner. Lieb. Ann. **210**, 360 (1881).
136) Zincke und Lawson. Lieb. Ann. **240**, 123 (1887).
Zincke und Artzberger. Lieb. Ann. **249**, 366 (1888).
137) Tilden. Journ. Chem. Soc. 1865, 99.
138) Hoogewerff und Van Dorp. Rec. III, 361.
139) Jörgensen. Ann. ch. phys. (4), XI, 114.
, Berl. Ber. 1869, 460.
, J. pr. Ch. (2), 2, 347, 433; **14**, 213, 326; **15**, 65.
140) Dittmar. Ber. **18**, 1612 (1886).
141) Herapath. Lieb. Ann. **84**, 149; **88**, 207.
Jörgensen. J. pr. Ch. **14**, 230; **15**, 65.
142) Le Blanc und Noyes. Z. ph. Ch. VI, 401 (1890).
143) Biltz. Über die Molekulargrösse des Schwefels. Z. phys. Ch. II, 920 (1888).
144) Dumas. Ann. de ch. et phys. **50**, 172 (1832).
145.) Riecke. Über stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels. Z. phys. Ch. VI, 430 (1890)
146) M. Wildermann. Über cyklische Gleichgewichte. Z. phys. Ch. XI, 407 (1893).
147) Roloff. Beiträge zur Kenntniss der photochemischen Wirkung in Lösungen. Z. ph. Ch. XIII, 327 (1894).
148) Koller. Löslichkeit des Jods in Gerbsäure. Z. f. Ch. 1866, 380.
149) Dossids. J. 1867, 92.
150) Менделѣевъ. Исследование и т. д. XX.
151) Berthollet. Essai de statique chimique. Paris 1803 p. 59, 60.

- 152) **Berthelot**. Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie Paris 1879 160, 161.
- 153) **Nernst**. Z. phys. Ch. XI, 347 (1892).
- 154) **Arrhenius**. Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Erniedrigung der Dampfspannung. Z. phys. Ch. III, 115 (1889).
- 155) **Pickering**. Chem. News. **60**, 98 (1889).
- 156) > Über das kryoscopische Verhalten verdünnter Lösungen. B. **1891**, 1469, 3338; **1892**, 1099, 1314, 1590, 1854. 2518, 2012, 3434.
- 157) **Nernst**. Theor. Chemie. p. 421.
- 158) **Raoult**. Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants. C. r. **104**, 1430 (1887).
-

Къ ст. А. А. Яковкина: «Распределение веществъ между двумя растворителями».

О П Е Ч А Т К И.

		Напечатано.		Должно быть.	
9	страниц.	10	строка.	св.	св.
10	" 6	" 6	" "	св.	св.
11	" 5	" 5	" "	св.	св.
14	" 6 и 5	" 6 и 5	" "	св.	св.
21	" 8	" 8	" "	" "	" "
17	" 10	" 10	" "	" "	" "
21	" 9	" 9	" "	" "	" "
24	" 8	" 8	" "	" "	" "
<p style="text-align: center;">Означивъ Означимъ</p> <p>пропускъ: (Ostwald. Lehrbuch, I, s. 620). Юнглейшемъ ²⁷⁾ Юнглейшемъ ⁷⁾.</p> <p>CS' CS'</p> <p>Бертело ³²⁾ Бертело ³⁰⁾</p> <p>при 20° при 25°</p> <p>пропускъ: (см. также Ostwald. Lehrbuch I, s. 811).</p> <p>сноски: Означивъ концентрацію іода въ водѣ черезъ <i>y</i> и полагая, что въ водной фазѣ іодъ существуетъ толь- ко въ видѣ простыхъ молекулъ, имѣ- емъ: $m=yh$; но $x=Hy$; слѣд. $xh=Hm$.</p>					
29	" 14	" 14	" "	св.	св.
$\frac{c_1^2}{c^2}$ $\frac{c_1^2}{c_2}$					
30	" 4	" 4	" "	св.	св.
$\lg \frac{\Delta - 2,073}{(4,146 - \Delta)^2 p}$ $\lg \frac{2,073 (\Delta - 2,073)}{(4,146 - \Delta)^2 p}$					
36	" 13	" 13	" "	св.	св.
1,211 1,314					
36	" 16	" 16	" "	" "	" "
1,627 1,991					
37	" 4	" 4	" "	" "	" "
0,6 0,5					
40	" 12	" 12	" "	св.	св.
$x = e^{-\frac{n}{x}}$ $y = xe^{-\frac{n}{x}}$					
49	" 14	" 14	" "	" "	" "
<p>Напечатано: 0,0948 0,127 0,157 0,203 0,367 0,507 0,710</p> <p>Должно быть: 0,0754 0,115 0,149 0,199 0,371 0,515 0,715</p>					
		Напечатано.		Должно быть.	
49	" 10 и 9	" 10 и 9	" "	св.	св.
$u=0,0610$ и $v=0,0484$ $u=0,0663$ и $v=0,025$					
58	" 12	" 12	" "	св.	св.
$\frac{QF}{QH}$ $\frac{QF}{FH}$					
60	" 2	" 2	" "	св.	св.
Бунге ⁵⁹⁾ Бунге ⁶⁰⁾					

				Напечатано.	Должно быть.	
64	страниц.	2	строка	сн.	железа	железа
76	"	5	"	"	ξ	т
77	"	11	"	св.	7,050	1,050
124	"	14	"	"	KCNJ ₂	K(CN) ₂ J
147	"	2	"	сн.	растворахъ	растворѣ
149	"	12	"	"	упругости	отношенію упру- гости
150	"	8	"	"	распредѣленіе	распредѣленія
151	"	15	"	"	растворителя	растворимаго
152	"	6	"	св.	(по водороду)	(въсь единицы объ- ема пара).
154	"	8	"	сн.	слабыхъ	крѣпкихъ
156	"	2	"	"	соли	силы
157	"	8	"	"	пропускъ: („Исслѣдованіе водныхъ рас- творовъ по уд. вѣсу“, стр. 234).	
158	"	5	"	"	съ KJ	къ KJ
161	"	12	"	св.	(таблица 47)	(таблица 67)
"	"	15	"	"	(таблица 48)	(таблица 68)
"	"	18	"	"	(таблица 49)	(таблица 69)
163	"	8	"	сн.	выреженіе	выраженіе
"	"	8	"	"	$2a' - A' + x'$	$2a' - A + x'$
164	"	11	"	св.	въ водѣ	въ видѣ
174	"	1	"	"	9	60

МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ
ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЦВѢТІЙ
КРОПИВОЦВѢТНЫХЪ.

~~~~~  
**М. Голенкина.**

Съ 1 табл. рисунок.





## Матеріалы для характеристики соцвѣтій кропивоцвѣтныхъ.

Растенія, принадлежащія къ этому порядку и специально представители двухъ семействъ тутовыхъ и кропивныхъ \*, имѣютъ соцвѣтія чрезвычайно разнообразныхъ формъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ соцвѣтія представляютъ несомнѣнные полузонтики, въ другихъ они напоминаютъ или корзинки сложноцвѣтныхъ, или головки мотыльковыхъ, или початки аронниковыхъ, или колосья злаковъ, или, наконецъ, принимаютъ совсѣмъ особыя, свойственныя только имъ формы, каковы напр. соцвѣтія видовъ *Ficus* и нѣкоторыхъ видовъ *Dorstenia*. Благодаря разнообразію и странности формъ соцвѣтія названныхъ семействъ уже издавна привлекали вниманіе ботаниковъ, главнымъ образомъ морфологовъ, старавшихся выяснить, въ какомъ же изъ установленныхъ типовъ слѣдуетъ относить эти соцвѣтія. Однако и до сихъ поръ морфологи не пришли къ соглашенію на этотъ счетъ и даже болѣе—взгляды различныхъ ученыхъ настолько различны, что невольно является сомнѣніе въ правильности или одного изъ нихъ, или всѣхъ ихъ вмѣстѣ. Такъ напр. одни ботаники относятъ всѣ соцвѣтія кропивныхъ и тутовыхъ къ разряду цимозныхъ соцвѣтій, другіе считаютъ одни соцвѣтія за цимозныя, другія за ботрическія. Въ свою очередь и между ботаниками, принадлежащими къ одной и той же группѣ, нѣтъ согласія: напр. Байонъ и Пейэ относятъ нѣкоторыя соцвѣтія кропивныхъ и тутовыхъ къ числу сложныхъ, и какъ разъ именно эти соцвѣтія Эйхлеръ и Энглеръ принимаютъ за простыя. Ванъ Тигемъ, Франкъ, Вармингъ—авторы наиболѣе распространенныхъ руководствъ ботаники—относятъ къ

---

\* Въ объемѣ Энглера (Engler-Prantl's „Natürlichen Pflanzenfamilien“).

ботрическимъ соцвѣтія *Dorstenia* и *Ficus*, къ цимознымъ—соцвѣтія кропивныхъ; Гебель и Шуманъ держатся иного взгляда. Точно также разнообразны и противорѣчивы и описанія соцвѣтій представителей этихъ семействъ, даваемые различными систематиками. Все это оправдываетъ, какъ мнѣ кажется, желаніе разобраться въ этой путаницѣ различныхъ воззрѣній и, если можно, найти новыя данныя для болѣе точной характеристики соцвѣтій названныхъ семействъ. Начнемъ поэтому съ изложенія различныхъ господствующихъ нынѣ взглядовъ на соцвѣтія кропивныхъ и тутовыхъ.

Первое и притомъ наиболѣе подробное, ясное и точное описаніе соцвѣтій кропивныхъ далъ Веддель въ своей монографіи (*Weddel I*). Веддель однако сознается, что не могъ составить себѣ вполне яснаго представленія о морфологическомъ значеніи всѣхъ соцвѣтій кропивныхъ, благодаря ихъ чрезвычайному разнообразію и сложности, и говорить слѣдующее (*Weddel I*, стр. 16): «Взятое въ отдѣльности соцвѣтіе повидимому всегда представляетъ полузонтикъ\*, но если нѣсколько такихъ полузонтиковъ группируются вмѣстѣ, то ихъ соединеніе происходитъ на основаніи иныхъ законовъ, чѣмъ тѣ, на основаніи которыхъ происходило распределеніе элементовъ въ каждомъ изъ полузонтиковъ: иногда думаешь, что имѣешь предъ собою простое соцвѣтіе, въ дѣйствительности же это соцвѣтіе сложное, ибо отдѣльные полузонтики, его составляющіе, возникаютъ въ пазухахъ листьевъ, редуцированных до степени прицвѣтниковъ, на осяхъ той же природы, что и вегетативныя оси, и оканчивающихся такъ же, какъ и онѣ, постепенно замирая». Какъ примѣры подобныхъ соцвѣтій Веддель приводит соцвѣтія нѣкоторыхъ *Boehmeria*, переходящихъ иногда въ облиственную вѣтвь, и *Mutiosagra*. Соцвѣтія всѣхъ остальныхъ представителей этого семейства Веддель относитъ къ числу простыхъ цимозныхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ онъ допускаетъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ всѣ вѣтви одной стороны полузонтика могутъ недораз-

---

\* Служе по терминологіи Ведделя. Въ послѣдующемъ изложеніи подъ названіями цимозное соцвѣтіе, цима, дихазій, полузонтикъ подразумѣвается все время одно и то же соцвѣтіе. При изложеніи своихъ наблюденій я употребляю только одно названіе — дихазій.

виться (соцвѣтія *Girardinia*) или можетъ не развиться средній цвѣтокъ полузонтика и получиться дихотомія оси (*Debrageasia*).

Послѣ монографіи Ведделя соцвѣтія кропивныхъ долгое время не занимали ботаниковъ, за то соцвѣтія другого семейства тутовыхъ послужили предметомъ изученія для цѣлаго ряда выдающихся морфологовъ — Трекюля, Пейэ, Байона и Видлера. Первые два ограничились однако изученіемъ соцвѣтій двухъ наиболее странныхъ, но правда и наиболее интересныхъ родовъ — *Dorstenia* и *Ficus*. Какъ Пейэ такъ и Трекюль не ограничились изученіемъ уже готовыхъ соцвѣтій, но постарались прослѣдить и исторію развитія ихъ; однако результаты, полученные ими при этомъ изученіи были различны: въ то время какъ Пейэ (*Payson* I, стр. 285) признавалъ соцвѣтія этихъ родовъ за полузонтики (цимы) со сросшимися вѣтвями, Трекюль пришелъ къ заключенію, что они представляютъ несравненно болѣе сложное строеніе, и отнесъ ихъ къ числу особыхъ соцвѣтій, названныхъ имъ центрифугальными (*Trécul* I, стр. 178). Свои заключенія Трекюль основываетъ отчасти на данныхъ исторіи развитія, весьма впрочемъ неполныхъ, отчасти на ходѣ распусканія цвѣтковъ въ соцвѣтіи, которые у *Ficus Carica* возникаютъ и распускаются отъ центра къ периферіи, также какъ и у *Dorstenia Contrayerva*. Для уясненія всей сложности строенія этихъ соцвѣтій Трекюль сравниваетъ ихъ съ соцвѣтіями *Monarda didyma* и *Sempervivum hirsutum*, имѣющими слѣдующее строеніе (*Trécul* I, стр. 184). «Соцвѣтіе *Monarda didyma* состоитъ изъ цвѣтка, оканчивающаго первичную ось, и двухъ боковыхъ супротивныхъ полузонтиковъ, весьма сжатыхъ и переходящихъ въ скорпионовидныя кисти. Отчего нельзя было бы считать винную ягоду за соединеніе нѣсколькихъ подобныхъ скорпионовидныхъ кистей, настолько слившихся между собою, что остались лишь двѣ зоны сосудистыхъ пучковъ, одна периферическая или наружная для прицвѣтниковъ и другая внутренняя для цвѣтковъ, причемъ обѣ зоны соединены анастомозами? Представимъ себѣ слившимися скорпионовидныя кисти или вѣтви *Sempervivum hirsutum*, расположенныя почти зонтикомъ, и мы получимъ довольно точное представленіе о строеніи винной ягоды». — Къ числу такихъ же центрифугальныхъ соцвѣтій и на тѣхъ же основаніяхъ Трекюль отнесъ и соцвѣтія *Artocarpus*. — Послѣ работы

Трекюля появилась статья Байона (Baillon III), изучившаго исторію развитія соцвѣтій *Morus*, *Broussonetia* и *Dorstenia*. Только исторія развитія двухъ первыхъ родовъ изучена подробно и иллюстрирована превосходными рисунками. Соцвѣтія обоихъ родовъ представляютъ первоначально маленькіе бугорки въ пазухахъ листьевъ. У *Morus* бугорокъ превращается въ тупой нѣсколько сплюснутый конусъ, на которомъ можно отличить спинную (т. е. обращенную по первичной оси), брюшную и двѣ боковыхъ стороны. На такомъ конусѣ недалеко отъ вершины на спинной сторонѣ, гдѣ она переходитъ въ боковую, появляется первый бугорокъ; затѣмъ на противоположной сторонѣ спинной поверхности появляется другой бугорокъ и затѣмъ образованіе новыхъ бугорковъ идетъ все время отъ основанія къ вершинѣ. Около каждаго первичнаго бугорка появляются новые, располагающіеся по дихазіальному типу и въ концѣ концовъ дающіе дихазіальное соцвѣтіе. На основаніи такой исторіи развитія соцвѣтій *Morus* Байонъ признаетъ ихъ за соцвѣтія сложные, именно за колосья съ цимозными частичными соцвѣтіями. Соцвѣтіе *Broussonetia* *rurifera* первоначально представляетъ такой же примордій такъ и у *Morus*, но онъ становится шаровиднымъ; первый цвѣточный бугорокъ появляется еще ближе къ вершинѣ и затѣмъ образованіе новыхъ бугорковъ идетъ отъ вершины къ основанію т. е. въ порядкѣ обратномъ образованію бугорковъ у *Morus* и не на одной сторонѣ соцвѣтія, а со всѣхъ его сторонъ. Вслѣдствіе разрастанія почти шаровидной оси соцвѣтія между первичными бугорками образуются свободныя пространства, занимаемыя вновь образующимися бугорками (вторичными и третичными). Байонъ принимаетъ, что и здѣсь образуются частичныя цимозныя соцвѣтія и считаетъ соцвѣтія *Broussonetia* за сложную циму со слившимися вѣтвями. Исторія развитія соцвѣтій *Dorstenia* *Ceratostyles* изложена не такъ подробно и, главное, не иллюстрирована рисунками и я отмѣчу здѣсь только, что Байонъ видѣлъ возникновеніе между первичными цвѣточными бугорками (превращающимися въ женскіе цвѣтки) вторичныхъ (дающихъ цвѣтки мужскіе); при этомъ первый бугорокъ появляется въ центрѣ соцвѣтія. Такимъ образомъ по Байону у этого вида *Dorstenia*, какъ и у *Ficus* согласно даннымъ Пейе, каждый цвѣточный бугорокъ становится центромъ

частичнаго цимознаго соцвѣтія. Свои изслѣдованія Байонъ заканчиваетъ слѣдующимъ резюме: «У различныхъ родовъ: *Dorstenia*, *Morus*, *Broussonetia* и *Ficus* цвѣтки сгруппированы въ цимы, и нѣсколько такихъ цимъ соединены на общей оси; т. обр. мы встрѣчаемъ здѣсь еще одно доказательство того факта, что при группировкѣ цвѣтковъ нѣтъ ничего измѣнчивѣе цвѣтоложя (*organes réceptaculaires*). (Baillon III).

Я не буду останавливаться на монографіяхъ *Urticaceae* и *Artocoraceae*, составляющихъ часть *Histoire des plantes* Байона\*, въ виду слишкомъ большой краткости описаній соцвѣтій, и перейду къ разбору *Blüthendiagramme* Эйхлера, у котораго мы находимъ весьма подробное и критическое описаніе соцвѣтій кропивныхъ и тутовыхъ. Къ сожалѣнію Эйхлеръ ограничился изученіемъ лишь готовыхъ соцвѣтій, исторію же развитія оставилъ почти совсѣмъ безъ вниманія. Кромѣ того Эйхлеръ при изученіи соцвѣтій этихъ семействъ исходилъ изъ предвзятаго мнѣнія, что эти соцвѣтія должны быть вездѣ дихазіальными и притомъ вездѣ должны быть *простыя* дихазіальныя соцвѣтія. Дѣйствительно, у многихъ кропивныхъ и тутовыхъ онъ нашелъ простые дихазіи, но уже у нашей обыкновенной кропивы (*Urtica dioica* L.) ему пришлось натолкнуться на соцвѣтія, очевидно отклоняющіяся отъ дихазіальнаго типа и притомъ на соцвѣтія съ цвѣтками, расположенными только на одной сторонѣ. Эйхлеру конечно было извѣстно, что подобныя одностороннія соцвѣтія встрѣчаются у *Urticaceae* нерѣдко, т. е. объ этомъ упоминаетъ уже и Веддель въ своей монографіи и даже прямо называетъ соцвѣтія нѣкоторыхъ растений односторонними\*\*, но такъ какъ Эйхлеръ былъ послѣдователь теоріи спиральнаго расположенія органовъ и радіальнаго строенія осей, то ему надо было какъ нибудь именно съ этой точки зрѣнія объяснить эту односторонность расположенія цвѣтковъ на соцвѣтій и одновременно доказать, что соцвѣтія эти дѣйствительно простыя цимы. Чтобы достигнуть этихъ двухъ цѣлей Эйхлеру пришлось прибѣгнуть къ допущенію: недоразвитія однѣхъ вѣтвей дихазія, болѣе сильнаго развитія другихъ, сліянія вѣтвей соцвѣтій

---

\* Baillon T. VI, *Ulmacées*.

\*\* „Unilatérales“ Weddel I, p. 18.

между собою, слиянія ихъ съ осью соцвѣтій и т. д. Благодаря такому приему Эйхлеръ смогъ подвести соцвѣтія *Urtica dioica* къ типу дихазія съ отчасти слившимися лучами и съ неравномѣрнымъ развитіемъ частей (*Dichasien mit Wickeltendenz*). Такимъ же образомъ ему удалось причислить къ типу простого дихазія съ вполнѣ слившимися вѣтвями и соцвѣтія *Morus*, *Broussonetia*, *Dorstenia*, *Ficus* и *Artocarpus*, которыя Байонъ, основываясь отчасти на данныхъ исторіи развитія, признавалъ, какъ мы видѣли, за соцвѣтія сложные. На эти указанія исторіи развитія Эйхлеръ возразилъ однако просто, что соцвѣтія *Morus* лишь тѣмъ отличаются отъ соцвѣтій *Broussonetia*, что у первыхъ верхинный цвѣтокъ не развивается и что, слѣдовательно, и соцвѣтія *Morus* простые дихазіи со слившимися вѣтвями.—Объясненія Эйхлера были немедленно приняты и т. к. благодаря принятому имъ способу всѣ разнообразныя формы соцвѣтій кропивныхъ и тутовыхъ, семействъ съ весьма однообразнымъ и простымъ строеніемъ цвѣтка, подводились подъ одну общую схему соцвѣтій цимозныхъ, тогда какъ раньше ихъ относили и къ цимознымъ, и къ ботрическимъ, то эти объясненія и до сихъ поръ не уступаютъ мѣстамъ возрѣніямъ.

Между тѣмъ уже спустя два года послѣ выхода въ свѣтъ второго тома *Blüthendiagramme* Эйхлера появилась работа Гебеля «*Untersuchungen über die Verzweigung dorsiventraler Sprosse*». (Goebel I). Въ этой работѣ Гебель постарался доказать невѣрность основного положенія спиральной теоріи — предположенія, что оси, на которыхъ располагаются члены низшаго порядка, построены всегда радіально. Гебель показалъ это на многочисленныхъ примѣрахъ какъ низшихъ растений, такъ и высшихъ цвѣтковыхъ, гдѣ важнѣйшія данныя онъ получилъ при изученіи между прочимъ и соцвѣтій кропивныхъ. Сущность изслѣдованій Гебеля сводится къ слѣдующему: онъ показалъ, что кромѣ радіально построенныхъ осей существуютъ оси со строеніемъ дорзивентральнымъ, гдѣ и вѣтвленіе идетъ дорзивентрально и гдѣ о какой либо спирали не можетъ быть и рѣчи. При этомъ исторія развитія такихъ осей ясно показываетъ, что дорзивентральное вѣтвленіе не является слѣдствіемъ позднѣйшихъ смѣщеній или сращеній частей, но что оно сказывается уже и на конусѣ нарастанія. Такія смѣ-

щенія первоначально радіально расположенныхъ частей наблюдаются нерѣдко, но они всегда могутъ быть доказаны исторіей развитія. Изъ числа соцвѣтій Гебель, какъ сказано, подробно изучалъ соцвѣтія кропивныхъ и тутовыхъ, именно соцвѣтія *Urtica dioica*, *Dorstenia caulescens* и *Ficus Carica*. Относительно соцвѣтій перваго вида онъ могъ показать, что они вовсе не представляютъ простыхъ дихазіевъ, хотя бы и со стремленіемъ перейти въ завитки, какъ это старался доказать Эйхлеръ; именно, исторія развитія ясно показываетъ, что соцвѣтія кропивы представляютъ первоначально моноподіальную ось съ вѣтвями развивающимися только на одной сторонѣ (на спинной), и уже на этихъ вѣтвяхъ, и опять таки на одной сторонѣ, развиваются клубочки цвѣтковъ, которые представляютъ дихазіи. Немного позднѣ Гебель могъ показать, что подобное же дорзивентральное строеніе имѣютъ соцвѣтія *Laportea canadensis* \*, тогда какъ другой видъ кропивы *U. urens* и виды *Parietaria* имѣютъ соцвѣтія типично дихазіальныя. Соцвѣтія *Dorstenia caulescens* и *Ficus Carica* по Гебелю должны быть причислены тоже скорѣе къ дорзивентральнымъ, чѣмъ къ дихазіальнымъ. Основываясь на изученіи этихъ соцвѣтій Гебель высказалъ предположеніе, что вѣроятно соцвѣтія всѣхъ вообще кропивныхъ сведутся или къ простому дихазію, или къ комбинаціи дихазіи съ односторонне развивающейся моноподіальной осью. (Goebel II, стр. 38). Какого либо сращенія осей, предполагавшагося Эйхлеромъ, исторія развитія не показываетъ ни у кропивы, ни у соцвѣтій *Dorstenia* и *Ficus*, развивающихся совершенно своеобразно и не представляющихъ никакихъ указаній на родство съ дихазіями. Т. образомъ Гебель на основаніи изученія соцвѣтій кропивныхъ и другихъ семействъ попытался доказать существованіе особаго типа соцвѣтій—соцвѣтій дорзивентральныхъ, представляющихъ всегда односторонне развивающуюся моноподіальную ось.

Исслѣдованія Гебеля не были однако приняты большинствомъ морфологовъ и систематиковъ, т. к. съ одной стороны они разрушали установившееся, главнымъ образомъ благодаря Эйхлеру, представленіе о единообразіи всѣхъ разнообразныхъ формъ соцвѣ-

---

\* Описанной Гебелемъ подъ именемъ *Urtica canadensis* (Goebel II, стр. 37).

тій въ рядѣ кропивоцвѣтныхъ, а съ другой стороны являлся вопросъ, къ какому же изъ трехъ, или даже двухъ, типовъ соцвѣтій относить эти дорзвивентральныя соцвѣтія Гебеля. Кромѣ того существованіе типичныхъ дихазіальныхъ соцвѣтій не только среди другихъ родовъ этихъ семействъ, но и среди представителей одного и того же рода какъ бы говорило въ пользу признанія такого единообразія, и во всякомъ случаѣ въ глазахъ сравнительныхъ морфологовъ служило достаточно сильнымъ доводомъ для признанія вѣрности заключеній Эйхлера. Что же до того, что этому воззрѣнію противорѣчатъ данныя исторіи развитія, такъ на эти данныя сравнительныя морфологи и систематики и до сихъ поръ обращаютъ не особенно много вниманія. Такихъ работъ или мнѣній о морфологіи соцвѣтій названныхъ семействъ, мнѣній вполне сходныхъ съ воззрѣніями Эйхлера, имѣется нѣсколько. Въ такомъ смыслѣ, напр. описаны соцвѣтія кропивныхъ и тутовыхъ у Энглера въ обработкѣ этихъ семействъ въ «*Natürlichen Pflanzenfamilien*». Соцвѣтія Moraceae онъ описываетъ слѣдующимъ образомъ: «Большой интересъ представляетъ расположеніе цвѣтковъ, подчиняющееся въ общемъ тѣмъ же законамъ, что и у Urticaceae... Колосовидныя и другія на первый взглядъ кажущіяся ботрическими соцвѣтія на дѣлѣ цимозны; съ одной стороны это объясняется тѣмъ, что у Moraceae-Fatouaceae, а также среди Artocarpaceae у *Pourouma digitata*, *P. mollis* дихазіальная природа соцвѣтій еще вполне явственна, съ другой—центрифугальнымъ развитіемъ соцвѣтій у *Morus* \* и *Broussonetia*. Особенно исторія развитія соцвѣтій у двухъ послѣднихъ родовъ показываетъ, что между первыми зачатками цвѣтковъ всегда появляются новые, конечно соответствующіе развѣтвленіямъ высшаго порядка... На томъ же основаніи мы видимъ въ початковидныхъ соцвѣтіяхъ *Artocarpus* и *Sesegoria* только *сжатые цимозныя соцвѣтія*\*\*. Что и весьма разнообразно устроенныя соцвѣтія *Dorstenia* относятся къ числу цимозныхъ, явствуется съ одной стороны изъ группировки цвѣтковъ у *Dorstenia*, съ другой изъ сравненія съ соцвѣтіями *Elatostema* и *Procris*».

\* Какъ мы видѣли для *Morus* Байонъ доказалъ какъ разъ обратное.

\*\* Курсивъ мой.



Соцвѣтіямъ *Urticaceae* Энглеръ удѣляетъ тоже довольно много мѣста въ описаніи семейства, при чемъ онъ касается также вопроса объ отношеніи соцвѣтій *Urticaceae* и *Moraceae* къ несущимъ ихъ осямъ. И здѣсь Энглеръ придерживается воззрѣній Эйхлера, оставляя безъ вниманія данныя исторіи развитія, представленныя Гебелемъ для *Urtica* и *Laportea* и противорѣчащія этому воззрѣнію. Что же касается до морфологической природы соцвѣтій, то такъ какъ и здѣсь Энглеръ слѣдуетъ вполне Эйхлеру, то я и приведу только одно мѣсто изъ его описанія, опредѣляющее, что онъ понимаетъ подъ именемъ дорзивентральныхъ соцвѣтій. «Въ случаѣ развѣсистаго расположенія цвѣтковъ легко замѣтить и на многоцвѣтковыхъ соцвѣтіяхъ, что мы имѣемъ дѣло съ дихазіемъ или завиткомъ; при этомъ иногда имѣетъ мѣсто расширение осей, напр. въ соцвѣтіяхъ *U. membranacea*; кромѣ того соцвѣтіе развивается нерѣдко дорзивентрально, т. е. всѣ прицвѣтники и цвѣтки обращены въ одну сторону, обыкновенно вверх».

Совершенно такого же воззрѣнія держится и Пагсъ (I, стр. 157), говорящій слѣдующее: «Уже у туземныхъ видовъ этихъ семействъ наблюдается иногда сращеніе отдѣльныхъ лучей соцвѣтія, въ болѣе совершенной формѣ у *U. membranacea*. Отъ такихъ формъ мы можемъ черезъ рядъ переходныхъ формъ дойти до плоскихъ соцвѣтій *Dorstenia* и *Antiaris*, которыя и должно считать за сокращенныя цимозныя соцвѣтія, лучи которыхъ срались между собою въ плоское тѣло... Если эти соцвѣтія сдѣлаются вогнутыми, то получатся своеобразныя бокаловидныя соцвѣтія *Ficus*».

Не оставилъ безъ вниманія соцвѣтій *Urticaceae* и Шуманъ\*, прослѣдившій исторію развитія ихъ у нѣсколькихъ видовъ *Urtica* и у *Pagietaria*. Результаты изслѣдованій Шумана сводятся къ слѣдующему: соцвѣтія всѣхъ изслѣдованныхъ имъ видовъ *Urtica* развиваются дорзивентрально и согласно съ данными Гебеля; при этомъ наиболѣе рѣзкую дорзивентральность представляютъ соцвѣтія *U. membranacea*, вообще сильно отличающіяся отъ соцвѣтій другихъ видовъ кропивъ. Этотъ видъ кропивы Шуманъ изслѣдовалъ подробно и по его описанію развитіе соцвѣтій идетъ чрезъ

---

\* Schuman I, стр. 245—250.

вычайно своеобразнымъ путемъ: на бугоркѣ соцвѣтія, принявшемъ уже форму нѣсколько сплюсненнаго конуса, на спинной сторонѣ залагаются акропетально бугорки цвѣтковыхъ. Растетъ этотъ конусъ соцвѣтія одновременно и на своей вершинѣ, и интеркалярно, благодаря чему между уже образовавшимися бугорками получаютъ участки меристематической ткани, на которой безъ всякаго порядка возникаютъ новые цвѣточные бугорки. — Виды *Parietaria* имѣютъ соцвѣтія типично дихазіальныя. Въ какомъ отношеніи стоятъ дорзивентральныя соцвѣтія кропивъ къ дихазію и можно ли выводить первыя изъ второго—этотъ вопросъ, какъ чисто спекулятивный и не могущій быть подтвержденнымъ фактами, Шуманъ рѣшаетъ отказывается. На оборотъ онъ рѣшительно высказывается въ пользу мнѣнія Гебеля, отказывающагося признать соцвѣтія *Urtica* и *Parietaria* за принадлежащія пазушной почкѣ, помѣщающейся между ними, т. е. за оси III порядка, какъ это принимаютъ Эйхлеръ, Энглеръ и другіе, но главнымъ доводомъ въ пользу этого мнѣнія считаетъ не одновременность возникновенія трехъ бугорковъ, какъ это дѣлаетъ Гебель, а косое (относительно тангенціальной плоскости) положеніе кроющихъ листьевъ.

Резюмируя все выше сказанное, мы должны признать, что мнѣнія различныхъ ботаниковъ, и притомъ наиболѣе выдающихся морфологовъ и систематиковъ, относительно морфологической природы соцвѣтій кропивныхъ и тутовыхъ весьма различны. Эйхлеръ, Энглеръ, Паксъ и большинство систематиковъ (напр. Бюро (I), Бентамъ и Гукеръ) считаютъ ихъ за простые дихазіи или цимы, иногда болѣе или менѣе видоизмѣненные, благодаря сращенію лучей дихазіи или ихъ расширенію. Байонъ признаетъ лишь нѣкоторыя соцвѣтія за простые дихазіи, другія же или за сложныя цимозныя соцвѣтія, или даже за смѣшанныя (напр. соцвѣтія *Morus*). Гебель и Шуманъ причисляютъ тѣ же соцвѣтія къ особому типу дорзивентральныхъ т. е. къ комбинаціи моноподіальной оси съ дихазіальными частными соцвѣтіями. Ванъ Тигемъ, Франкъ, отчасти Вармингъ, относятъ опять таки тѣ же соцвѣтія къ ботрическимъ. Исторія развитія, могущая конечно дать наиболѣе вѣскія данныя для сужденія о морфологической природѣ соцвѣтій, извѣстна лишь для небольшого числа ихъ; кромѣ того данныя ея относятся нерѣдко къ различнымъ видамъ и вмѣстѣ съ тѣмъ совершенно противо-

рѣчивы. Большинство морфологовъ и систематиковъ не признаетъ вѣрности взглядовъ Гебеля и Шумана, основывающихся на данныхъ исторіи развитія, и даже отрицаетъ естественность дорзивентральныхъ соцветій; такъ напр. Челаковскій говоритъ слѣдующее (I. стр. 76). «Другихъ соцветій кромѣ метельчатыхъ, ботрическихъ и брахіальныхъ \* не имѣется, исключая, конечно, еще смѣшанныя изъ этихъ трехъ. Если въ нашемъ подраздѣленіи отсутствуютъ т. наз. «дорзивентральныя соцветія», установленныя на основаніи исторіи развитія и противуположавшіяся радіальнымъ, то по этому поводу надо замѣтить, что они вовсе не составляютъ естественной группы соцветій. Дорзивентральность представляетъ *историческое* явленіе, могущее появиться въ соцветіяхъ всѣхъ трехъ типовъ. Такъ напр. дорзивентрально устроены лучи полузонтиковъ у *Sambucus nigra*; и настоящія кисти иногда принимаютъ дорзивентральное строеніе, напр. у мотыльковыхъ (*Viciales*); завитки же уже благодаря расположенію ихъ цвѣточныхъ побѣговъ всегда представляютъ дорзивентральныя соцветія и если иногда по способу развитія, напр. у *Boagipaseae* и у др., ихъ легко смѣшать съ дорзивентральной кистью, то жертвою такого обмана никогда не сдѣлается осмотнительный сравнительный морфологъ. Однимъ словомъ, хотя и существуютъ дорзивентральныя соцветія разнообразнаго рода, тѣмъ не менѣе они не составляютъ естественной группы и должны быть отнесены въ группу соцветій, смѣшанныхъ изъ различныхъ типовъ, каковы напр. плоскія (*übergipfelnden*) соцветія, относившіяся къ цимознымъ».

Къ сожалѣнію Челаковскій въ своей работѣ ни слова не говоритъ о томъ, куда же нужно отнести дорзивентральныя соцветія кропивныхъ и тутовыхъ и за что онъ ихъ вообще считаетъ. Это было бы крайне интересно узнать въ виду различія мнѣній даже относительно соцветій нашей обыкновеннѣйшей кропивы, которыя одни морфологи (Эйхлеръ) считаютъ за простыя, другіе (Гебель, Шуманъ) за смѣшанныя. Кромѣ того именно на соцветіяхъ кре-

---

\* Въ своемъ дальнѣйшемъ изложеніи я оставляю старыя выраженія — соцветія цимозныя, дихазія вмѣсто предложенныхъ Челаковскимъ болѣе рациональныхъ — соцветія брахіальныя, дихрахи — единственно для ясности сравненія текстовъ различныхъ авторовъ.

пивы Гебель старался доказать, что дорзивентральность есть явление первичное, а не вторичное, приводя въ подтвержденіе данныя исторіи развитія, которыхъ Челаковскій, какъ видно, не признаеть достаточными. Какъ видно, разница во взглядахъ достаточно большая.

Въ такомъ положеніи былъ вопросъ о соцвѣтіяхъ *Urticaceae* и *Mogaseae*, когда я по предложенію пр. Гебеля, предпринялъ изслѣдованіе ихъ исторіи развитія. Благодаря отчасти матеріалу, собранному пр. Гебелемъ подъ тропиками, я могъ изслѣдовать 17 родовъ съ нѣсколькими десятками видовъ. Главнѣйшіе результаты моихъ изслѣдованій были уже напечатаны въ журналѣ «*Floa*» за 1894 годъ (Голенкинъ I); послѣ того мнѣ удалось изслѣдовать другіе роды и виды и кромѣ того исправить нѣкоторыя погрѣшности, происшедшія главнымъ образомъ благодаря невѣрному опредѣленію растений. Конечно, число изслѣдованныхъ представителей невелико съ общимъ числомъ родовъ, заключающихся въ этихъ семействахъ (по Энглеру (I) 96 родовъ); кромѣ того, мнѣ не удалось изслѣдовать многіе роды, представляющіе безъ сомнѣнія въ исторіи развитія своихъ соцвѣтій значительныя и важныя особенности (*Antiaris*, *Castilloa*, *Lanessania*); поэтому мнѣ приходится отказать отъ желанія дать общую характеристику соцвѣтій *Mogaseae* и *Urticaceae* и по этой же причинѣ мнѣ не удалось въ нѣкоторыхъ случаяхъ выяснитъ съ достаточной основательностью филогенію соцвѣтій. Такъ какъ выводы, къ которымъ я пришелъ, значительно отличаются отъ нынѣ господствующихъ, то я считаю болѣе удобнымъ дать сперва описаніе исторіи развитія отдѣльныхъ соцвѣтій, представить фактическій матеріалъ, и уже затѣмъ сдѣлать на основаніи изложеннаго общія заключенія. При этомъ я позволю себѣ расположить описаніе изслѣдованныхъ растений не по степени ихъ родства, но соединю вмѣстѣ растенія хотя бы и различныхъ семействъ, но имѣющія одинаковыя соцвѣтія. Я думаю, что имѣю право поступить такимъ образомъ, такъ какъ не касаюсь совершенно родственныхъ отношеній между представителями этихъ семействъ и не думаю устанавливать какой-либо особой группировки родовъ и видовъ на основаніи формы соцвѣтій; такой же способъ изложенія позволитъ легче ориентироваться

въ фактахъ и кромѣ того сдѣлать нѣкоторыя интересныя сопоставленія \*.

Типичныя дихазіальныя соцвѣтія, сидящія въ пазухахъ неизмѣненныхъ или мало измѣненныхъ листьевъ найдены были мною у родовъ: *Memorialis* (*M. Dalzellii*) \*\*, *Pellionia* (*P. Heuneana* и *P. Doveauana*), *Parietaria* (*P. erecta* Mq. и *P. diffusa* Mq.), *Pilea* (*P. muscoides* и *P. trichophylla*), *Pourouma* (*P. velutina*) \*\*\*. Въ развитомъ состояніи соцвѣтія этихъ растений довольно сильно отличаются другъ отъ друга, но въ большинствѣ случаевъ ихъ легко признать за дихазіи. Главная причина различія заключается въ присутствіи или отсутствіи вытягиванія цвѣтоноса и лучей дихазіи. Наиболѣе сильное и наиболѣе неправильное разрастаніе частей наблюдается у мужскихъ соцвѣтій *Pellionia*, которыя въ развитомъ состояніи напоминаютъ довольно сильно дихазіи *Nitulus Lupulus*; (см. рис. 2); у *Parietaria* и у *Pilea* общій цвѣтонось соцвѣтія уже не вытягивается, но лучи дихазіевъ развиты еще довольно сильно; наконецъ у *Memorialis* не развиваются ни лучи дихазіи, ни цвѣтонось, и мы находимъ въ пазухѣ каждаго листа по обѣ стороны вегетативной почки двѣ подушечки эмбриональной ткани, изъ которой, повидимому безъ всякаго порядка, выходятъ цвѣтки на довольно длинныхъ цвѣтоножкахъ. Исторія развитія соцвѣтій у названныхъ родовъ (о соцвѣтіяхъ *Pourouma* я буду говорить отдѣльно) въ общемъ довольно схожа: соцвѣтія развиваются изъ валика эмбриональной ткани—примордія—общаго

---

\* Я считаю нужнымъ сдѣлать оговорку еще и вотъ по какому поводу: въ краткомъ отчетѣ о сообщеніи, сдѣланномъ мною въ Баварскомъ ботаническомъ обществѣ, напечатанномъ въ *Botanisches Centralblatt* (Bd. LVII. 1894) мое сообщеніе было озаглавлено такъ: „Ueber die Entwicklungsgeschichte der Inflorescenzen bei verschiedenen Vertretern der Urticaceen, zu welchen auch die Moraceen zu gezählt werden“. Такое заглавіе можетъ дать поводъ предполагать, что я высказываюсь за соединеніе этихъ двухъ семействъ, раздѣляемыхъ многими систематиками, тогда какъ на дѣлѣ это заглавіе есть результатъ просто недоразумѣнія.

\*\* Благодаря любезности г. Казимира Девандоля, бібліотекой и гербаріемъ котораго я могъ пользоваться во все время своего пребыванія въ Женевѣ, я могъ провѣрить это опредѣленіе на экземплярахъ, опредѣленныхъ Ведделемъ, и убѣдиться въ его правильности.

\*\*\* Матеріаль *Pourouma* полученъ мною отъ пр. Гебеля.

и для соцветій, и для вегетативной почки и сидящаго въ пазухѣ листа и прилистниковъ. Этотъ примордіи дѣлится у *Memoialis*, *Parietaria* и *Pilea* на три одинаковыхъ бугорка (срединный для вегетативной почки, два боковыхъ для соцветій), у *Pellionia* на два—одинъ дающій вегетативную почку, другой — развивающійся въ соцветіе. Вершина бугорка соцветія превращается въ цвѣтокъ, подъ которымъ возникаютъ два новыхъ бугорка, и дѣленія идутъ совершенно правильно по типу дихазія, по крайней мѣрѣ до лучей 4—5 степени. Что касается до положенія первыхъ кроющихъ \* листьевъ ( $\alpha$  и  $\beta$ ) и времени ихъ развитія, то у *Parietaria*, какъ это нашли Гебель и Шуманъ, у *Pilea*, а кажется и у *Pellionia*, они развиваются если не позже, то одновременно съ бугорками соцветій и сдвинуты къ наружной поверхности бугорковъ; наоборотъ, у *Memoialis* кроющіе листья развиваются раньше бугорковъ соцветій и не сдвинуты на наружную поверхность.

Соцветія *Pouyouma velutina* нѣсколько отличаются въ развитомъ состояніи отъ соцветій названныхъ раньше родовъ; они помѣщаются по два въ пазухахъ листьевъ, развиты довольно мощно и вѣтви ихъ такъ расположены, что молодое, еще не совсѣмъ раскрывшееся соцветіе сжато въ почти шаровидную массу. На вполне готовомъ соцветіи легко замѣтить, что вѣтви довольно сильно сплющены, что видно и изъ разрѣза (таб. I, рис. 1) и несутъ цвѣтки *лишь на одной внутренней сторонѣ*. Развитое соцветіе лишь съ трудомъ можно признать за дихазій, но исторія развитія показываетъ это совершенно ясно. Первые стадіи тѣ же, что у *Memoialis*; кроющіе листья развиваются сперва довольно сильно (таб. I, рис. 1), но затѣмъ останавливаются въ развитіи и соцветія защищаются плотно свернутыми прилистниками листа. Вслѣдствіе давленія этихъ прилистниковъ дальнѣйшее правильное развитіе дихазія оказывается невозможнымъ и одна половина дихазія, обыкновенно наружная, сдвигается къ вершинѣ полого конуса прилистниковъ выше перваго цвѣтка соцветія, другая остается внизу, какъ это видно изъ рис. 2-го, таб. I. Вліяніе давленія здѣсь болѣе очевидно, чѣмъ у какого-либо изъ изслѣдованныхъ мною растений, но какъ мы видимъ оно сказывается лишь послѣ

\* Deckblätter Эйхлера, Гебеля и др.

достиженія соцвѣтѣмъ извѣстной величины, первыя же стадіи развитія происходятъ внѣ этого вліянія. Такимъ образомъ соцвѣтѣ, заложенное въ видѣ совершенно правильнаго дихазія, принимаетъ нѣсколько дорзивентральное строеніе и особый характерный обликъ, зависящій отчасти и оттого, что всѣ цвѣтки на развитомъ соцвѣтѣ обращены вверху. Именно такія соцвѣтѣ Челаковскій (Celakowsky I, стр. 76) считаетъ за дорзивентральныя и, отчасти основываясь на нихъ, онъ отрицаетъ существованіе дорзивентральныхъ соцвѣтѣй; объ этомъ воззрѣніи Челаковскаго будетъ однако сказано въ общемъ заключеніи.

Такіе типичныя дихазіи, но уже сидящія въ пазухѣ видоизмѣненныхъ, обыкновенно болѣе или менѣе редуцированныхъ листьевъ, вслѣдствіе чего цвѣтоносныя побѣги принимаютъ видъ соцвѣтѣй, мы находимъ у видовъ *Humulus*, *Cannabis* и отчасти у *Boehmeria*.

Мужскія соцвѣтѣ \* хмеля (*Humulus Lupulus*) были изслѣдованы многими ботаниками. Эйхлеръ тоже подвергъ ихъ тщательному изученію и далъ такое описаніе ихъ: (Eichler I, стр. 60). «Они (соцвѣтѣ) имѣютъ форму метелки, первичная (главная) ось не ограниченная, ея прицвѣтники обыкновенно недоразвиты и могутъ быть констатированы лишь на основаніи ихъ наружныхъ побѣговъ; ось несетъ листья, редуцированныя до прилистниковъ, изъ пазухъ которыхъ выходятъ мало по малу уменьшающіяся метельчатая вѣтви (*Rispenzweige*). Только двѣ самыя наружныя вѣтви, одновременно по отношенію другъ къ другу антидромныя, имѣютъ срединный и вершинный цвѣтки, остальные ихъ не имѣютъ и эти вѣтви нужно скорѣе считать вѣтвями недоразвитога срединнаго побѣга, выходящими изъ пазухъ его тоже недоразвитыхъ кроющихъ листьевъ \*\*. Поэтому они выходятъ изъ пазухъ или по два, или, въ верхней части соцвѣтѣ, по одному». вмѣстѣ съ этимъ Эйхлеръ сравниваетъ всю метелку хмеля съ срединнымъ вегетативнымъ побѣгомъ кропивы, «отъ которой она отли-

---

\* Я ограничусь лишь изложеніемъ исторіи развитія мужскихъ соцвѣтѣй, такъ какъ съ одной стороны, я не имѣлъ матеріала для изученія женскихъ соцвѣтѣй, съ другой же эти соцвѣтѣи устроены гораздо проще мужскихъ.

\*\* Vorblätter.

чается лишь тѣмъ, что листья развитые у *Urtica* здѣсь низведены до прилистниковъ и кромѣ того попеременно». Для облегченія пониманія всей сложной исторіи съ недоразвитіями, Эйхлеръ далъ схему мужского соцвѣтія *Humulus Lupulus*, которую, равно какъ и описаніе, воспроизвелъ и Энглеръ въ своихъ *Mogaseae* (Engler I). Я долженъ однако сознаться, что и схема мало помогаетъ уясненію морфологическаго значенія соцвѣтій хмеля и описаніе довольно неясно; схема даже наоборотъ вызываетъ сразу нѣкоторое сомнѣніе въ вѣрности этихъ «*Dichasien mit Wickeltendenz*».

Мнѣ удалось показать, что у обоихъ видовъ хмеля частное соцвѣтіе представляетъ всегда типичный дихазій. Обыкновенно эти дихазіи сидятъ по одному съ каждой стороны вегетативной почки и всѣ соцвѣтія собраны на особыхъ цвѣтоносныхъ вѣтвяхъ, отличающихся отъ вегетативныхъ тѣмъ, что у нихъ листья болѣе или менѣ редуцированы \*, сидятъ поочередно и имѣютъ свободные прилистники. Редукція листьевъ, начинающаяся у *H. Lupulus* уже со втораго листа, менѣ полна у *H. japonicus*, у котораго цвѣтоносные побѣги меньше отличаются отъ вегетативныхъ. Мнѣ удалось показать, что у обоихъ видовъ хмеля и на цвѣтоносныхъ побѣгахъ сперва образуется бугорокъ листа, изъ основанія котораго уже развиваются прилистники. Исторія развитія показываетъ, что очередное расположеніе листьевъ на цвѣтоносныхъ побѣгахъ (это явленіе наблюдается и у другихъ родовъ) есть слѣдствіе воздѣйствія механическихъ факторовъ, главнымъ образомъ сильнаго развитія бугорковъ соцвѣтій (ср. Golenkin I, стр. 113). Что касается до самаго цвѣтоноснаго побѣга, то онъ выходитъ изъ пазухи листа первичной оси и дѣйствительно представляетъ гомологъ вегетативной почки кропивы, съ тою лишь разницей, что обыкновенно у хмеля развиваются и оба боковыхъ соцвѣтія (или цвѣтоносныхъ же побѣга), всегда замирающія у *Urtica* въ случаѣ развитія вегетативной почки въ побѣгъ. Исторія развитія цвѣтоноснаго побѣга у обоихъ видовъ хмеля идетъ такимъ путемъ: все соцвѣтіе развивается изъ примордія — валига въ пазухѣ листа; въ пазухахъ кроющихся листьевъ  $\alpha$  и  $\beta$  примордія, не сдвинутыхъ

---

\* Ср. Golenkin I, стр. 113.



на наружную поверхность, появляются два бугорка, которые развиваются въ дихазіальныя соцвѣтія и у *Humulus Lupulus*, и у *H. japonicus*. Срединный бугорокъ развивается въ цвѣтоносный побѣгъ съ очередными редуцированными листьями. Въ пазухахъ этихъ листьевъ образуются такіе же примордіи, дающіе также три бугорка—два соцвѣтія и вегетативную почку не развивающуюся далѣе \*. Еще нѣсколько выше примордій дѣлится уже не на три бугорка, а лишь на два, приче́мъ или оба бугорка развиваются въ дихазіальныя соцвѣтія, или одинъ превращается въ соцвѣтіе а другой въ вегетативную почку; иногда вмѣсто такой почки развивается цвѣтоносный побѣгъ. На нѣкоторыхъ экземплярахъ \*\* второе явленіе наблюдается постоянно и при этомъ, если правый (это чаще всего) бугорокъ превратился въ цвѣтоносный побѣгъ, то и у слѣдующихъ листьевъ повторится тоже. У самой вершины цвѣтоноснаго побѣга примордій уже совсѣмъ не дѣлится и сполна превращается въ соцвѣтіе. Кромѣ названныхъ особенностей на вполне развитыхъ соцвѣтіяхъ хмеля можно замѣтить довольно значительное разнообразіе въ развитіи дихазіевъ, такъ что дихазіи ближайшіе къ вершинѣ цвѣтоноснаго побѣга довольно сильно отличаются отъ нижнихъ. Главнымъ образомъ это касается количества содержащихся въ нихъ цвѣтковъ: по мѣрѣ приближенія къ вершинѣ побѣга число цвѣтковъ дихазія уменьшается и вмѣстѣ съ тѣмъ лучи и цвѣтоносы у верхнихъ дихазіевъ разрастаются слабѣе, чѣмъ у нижнихъ, соцвѣтія остаются сжатыми, благодаря чему цвѣтоносный побѣгъ и получаетъ свою конусообразную форму. Разрастаніе лучей происходитъ у нижнихъ соцвѣтій въ высшей степени неправильно, вслѣдствіе чего соцвѣтія теряютъ видъ дихазіевъ. Замѣчательно, что у обоихъ видовъ соцвѣтія разрастаются различнымъ и притомъ постояннымъ для каждаго вида образомъ, настолько, что цвѣтоносный побѣгъ *H. Lupulus* легко отличить отъ побѣга *H. japonicus* уже съ перваго взгляда:

---

\* Это обыкновенный случай; но иногда вмѣсто вегетативной почки срединный бугорокъ развивается у первыхъ 2—4 листьевъ въ новый цвѣтоносный побѣгъ и тогда метелка хмеля дѣлается болѣе сложной.

\*\* Это были исключительно культурные экземпляры *Humulus Lupulus* и *H. japonicus*.

именно у первого преобладает форма дихазія, представленная на рис. 1, у второго форма рис. 2. Особенно замѣчательной является, конечно, вторая форма. Другая и весьма нерѣдкая у обоих видов особенность заключается въ слѣдующемъ: въ случаѣ, если въ пазухѣ редуцированного листа находится два дихазія, они

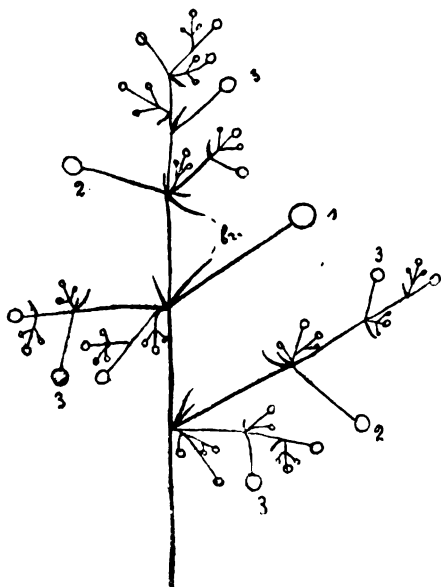


Рис. 1.

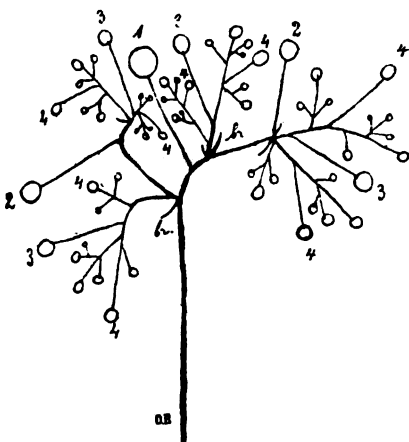


Рис. 2.

или могут быть свободными или ихъ общее основаніе разрастается чрезвычайно сильно и тогда кажется, что изъ пазухи редуцированного листа выходитъ одинъ дихазій, вершинный цвѣтокъ котораго замеръ. Въ случаѣ сильнаго развитія основанія ходъ сосудистыхъ пучковъ не даетъ никакихъ указаній, имѣемъ ли мы передъ собою одинъ дихазій или два, т. е. серия разрѣзовъ черезъ цвѣтоносъ, представленная на рис. 3, можетъ принадлежать и дихазію съ

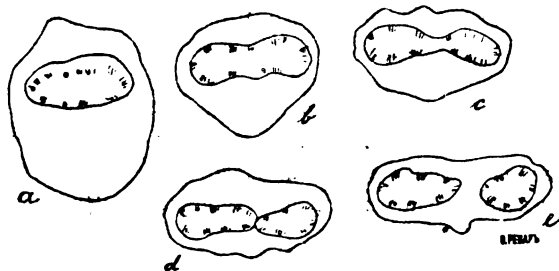


Рис. 3.

замершимъ верхнимъ цвѣткомъ; но исторія развитія, какъ мы видѣли, показываетъ, что никакого замиранія верхняго цвѣтка здѣсь нѣтъ т. к. это и не одинъ дихазій, а два, да и кромѣ того даже и на развитомъ цвѣтоносномъ побѣгѣ не трудно найти между нѣкоторыми парами дихазіевъ вегетативную почку. Именно эти пары дихазіевъ Эйхлеръ, вѣроятно, и принялъ за одинъ дихазій «безъ верхняго и средняго цвѣтка» и обозначилъ ихъ на своей схемѣ.

Болѣе или менѣе сильное разрастаніе основанія соцвѣтій происходитъ нерѣдко и въ томъ случаѣ, когда срединный буторокъ развился въ цвѣтоносный побѣгъ, и тогда какъ будто изъ пазухи листа выходитъ одно сложное соцвѣтіе, несущее сперва два дихазія безъ листьевъ, а затѣмъ дихазіи пазушные. На метелкахъ *H. Lupulus*, собранныхъ осенью, подобныя соцвѣтія встрѣчаются сплошь и рядомъ.

Настоящее мое описаніе мужскихъ метелокъ видовъ хмеля, основанное на изученіи гораздо болѣе обильнаго матеріала, собраннаго въ разныхъ мѣстахъ въ теченіе лѣта 1894 г., нѣсколько отличается отъ изложенія въ моемъ предварительномъ отчетѣ (*Golenkin I*, стр. 111—115). Вмѣстѣ съ этимъ я долженъ напомнить схему, данную мною для цвѣтоносныхъ побѣговъ *Himulus Lupulus* (l. c. стр. 113), т. к. это схема не одного цвѣтоноснаго побѣга (соцвѣтія систематиковъ), а цѣлой системы сильно развитыхъ вѣтвей. Цвѣтоносный побѣгъ (соцвѣтіе), выходящій изъ па-

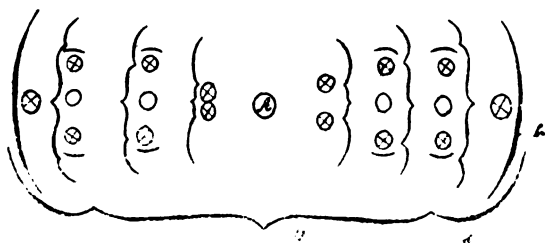


Рис. 4.

зухи листа, развитъ, какъ изложено выше, гораздо проще, и это видно изъ новой, прилагаемой мною схемы\*. Изъ этого ясно также,

\* На рисункѣ А есть ось метелки, f—листъ (подниравный), d—прилистникъ его, br—кромѣе листья; кружки съ крестами обозначаютъ соцвѣтія, безъ крестовъ—вегетативныя почки.

что различіе между соцвѣтіями *H. Lupulus* и *H. japonicus* заключается не въ устройствѣ побѣговъ, какъ я это говорилъ (I. с. стр. 114), но лишь въ формѣ дихазіевъ и отчасти въ развитіи листьевъ на побѣгахъ.

Муженія соцвѣтія ближайшаго родственника хмеля — конопли (*Сannabis sativa*) также описаны довольно подробно у Эйхлера (I, стр. 63). По нему главнѣйшее отличіе соцвѣтій конопли отъ мужскихъ соцвѣтій хмеля заключается въ томъ, «что у конопли срединный побѣгъ послѣ образованія обоихъ пріосновныхъ цвѣтоносныхъ побѣговъ замираетъ (по крайней мѣрѣ въ верхней части вообще всего соцвѣтія), тогда какъ у хмеля, какъ мы видѣли, онъ развивается и образуетъ въ пазухахъ прилистниковъ новыя соцвѣтія. Кромѣ того у цвѣтоносныхъ побѣговъ мужской конопли симподій вытянуть несравненно сильнѣе чѣмъ у мужского хмеля и количество цвѣтковъ гораздо обильнѣе». Что касается до неразвитаго срединнаго побѣга, то простое наблюденіе даже развитыхъ растений показываетъ, что оно начинается, какъ это замѣчаетъ и самъ Эйхлеръ, близъ вершины всего соцвѣтія, въ пазухахъ же нижнихъ листьевъ мы находимъ два соцвѣтія и срединный цвѣтоносный побѣгъ совершенно также, какъ у хмеля. Оба пріосновныхъ соцвѣтія Эйхлеръ называетъ симподіями и даетъ схему мужскаго цвѣторасположенія конопли; схему, мало помогающую уясненію дѣла, т. е. представить себѣ происхожденіе симподія, подобнаго представленному Эйхлеромъ, довольно трудно. Еще больше затрудняетъ пониманіе нумерація цвѣтковъ, данная Эйхлеромъ на схемѣ: именно онъ ставитъ I на мѣстѣ неразвитаго срединнаго побѣга, знакомъ II обозначенъ первый цвѣтокъ симподія. Изъ этого можно заключить, что Эйхлеръ принималъ все соцвѣтіе конопли, выходящее изъ пазухи листа, за одно цимозное (дихазіальное) соцвѣтіе, верхинный цвѣтокъ котораго неразвита, но изъ его изложенія это какъ будто и не выходитъ и я не могъ рѣшить этого вопроса. Энглеръ (Engler I) повторилъ схему Эйхлера, ничего въ ней не измѣнивъ, но изъ его изложенія видно, что онъ считаетъ I не за цвѣтокъ, а за вегетативную (или цвѣтоносную) почку.—Исторія развитія показываетъ, что соцвѣтія конопли развиваются совершенно такъ же, какъ соцвѣтія хмеля; оба пріосновныхъ соцвѣтія развиваются какъ типичныя дихазіи и лишь

послѣ заложения цвѣтковь лучи дихазіа вытягиваются совершенно такъ же, какъ у *Humulus japonicus*. Сравнивая схему расположенія цвѣтковь у этого растенія со схемой Эйхлера для *Samnabis*, не трудно убѣдиться въ ихъ тождествѣ. По мѣрѣ приближенія къ вершинѣ соцвѣтія, т. е. срединнаго цвѣтоноснаго побѣга, и у конопли начинаютъ появляться совершенно такія же неправильности, какія мы видѣли и у хмеля. Одно отличіе однако есть—это полное отсутствіе кроющихъ листьевъ  $\alpha$  и  $\beta$ , столь хорошо развитыхъ у хмеля; это обстоятельство интересно, т. е. показываетъ, насколько легко могутъ исчезать подобныя образованія даже у близкихъ родичей.

Цвѣтоносные побѣги хмеля и конопли представляютъ переходъ къ соцвѣтіямъ нѣкоторыхъ видовъ *Boehmeria*, изъ числа представителей которой я изслѣдовалъ четыре вида: *B. cylindrica* Weddel, *B. platyphylla* Don. et Ham. [v. *japonica* (*B. spicata* Thunb.) и v. *tomentosa*], *B. biloba* и *B. nivea* \*. Соцвѣтія *Boehmeria* обратили на себя вниманіе уже Ведделя и онъ нашелъ ихъ заслуживающими особаго обсужденія. Дѣйствительно соцвѣтія у видовъ этого рода довольно разнообразны; у весьма значительнаго числа это типичныя дихазіи сидящія по два въ пазухахъ обыкновенныхъ листьевъ; между соцвѣтіями какъ и у *Raietaria* находится вегетативная почка, которую легко констатировать и на гербарныхъ экземплярахъ. Я не имѣлъ возможности изслѣдовать исторію развитія такихъ соцвѣтій, но по всѣмъ видимостямъ они не представляютъ

---

\* Мнѣ приходится исправить еще одну весьма досадную и курьезную ошибку, вкравшуюся въ мою работу (I). Я изслѣдовалъ еще соцвѣтія одного растенія, которое собралъ въ ботанич. саду Вюрцбурга подъ именемъ *Boehmeria*. Экземпляры этого растенія имѣли только мужскіе цвѣтки, какъ извѣстно, у *Urticaceae* весьма сходныя, и я, не могши точно опредѣлить это растеніе, отнесъ его къ *B. macrothyrza* Weddel. Вида этого не было въ Мюнхенскомъ гербаріи и я не могъ провѣрить опредѣленія. Осенью 1894 года я опять нашелъ это растеніе въ Женевскомъ ботаническомъ саду но уже и съ женскими соцвѣтіями и убѣдился, что моя *Boehmeria macrothyrza* вовсе не *Boehmeria* а *Laportea canadensis*, у которой я изслѣдовалъ уже женскія соцвѣтія, развивающіяся лишь подъ конецъ цвѣтенія. Этимъ обстоятельствомъ легко объясняется замѣчательное сходство развитія соцвѣтія pseudo-*Boehmeria* съ соцвѣтіями *Laportea canadensis*, на которое я указалъ въ своей работѣ (ср. Golenkin I). Съ другой стороны это, конечно, лучше всего подтверждаетъ правильность наблюденій Гебеля и моихъ.

какихъ либо важныхъ особенностей. У другихъ видовъ мы находимъ болѣе сложныя соцвѣтія и они то и привлекали вниманіе какъ Ведделя такъ, позднѣе, и Эйхлера. Во первыхъ, соцвѣтія эти могутъ достигать весьма почтенныхъ размѣровъ, (по Ведделю до 1 метра), во вторыхъ, они выходятъ изъ пазухъ листьевъ по одиночкѣ и въ третьихъ, у нѣкоторыхъ видовъ такія соцвѣтія на концѣ переходятъ въ обыкновенную облиственную вѣтвь. Второе обстоятельство особенно заинтересовало Эйхлера, т. к. не подходило подъ его опредѣленіе соцвѣтій *Urticaceae* какъ осей III-го порядка, и онъ даетъ этому обстоятельству такое объясненіе (Eichler I, стр. 54): «Иногда кажется, что соцвѣтія выходятъ непосредственно изъ пазухи листа (виды *Boehmeria* и др.), но во всѣхъ изслѣдованныхъ мною случаяхъ это происходитъ лишь потому, что собственно пазушный побѣгъ замираетъ, а изъ его приосновныхъ цвѣтоносныхъ вѣтвей развивается только одна, переизрастающая затѣмъ болѣе или менѣе полно въ плоскость листа и осн. Явленіе это повторяется какъ на главной оси такъ и на придаточныхъ обогорающихъ вѣтвяхъ; ни на нихъ, ни на возникающихъ въ пазухахъ ихъ листьевъ вѣтвяхъ никогда не появляются цвѣткы, соцвѣтія появляются всегда и только въ пазухахъ кроющихъ ихъ листьевъ, т. е. ограничиваютъ всегда и исключительно лишь оси III-го порядка». Энглеръ (I, стр. 102), обсуждая соцвѣтія кроющихъ, пишетъ тоже: «у *Boehmeria nivea* мы находимъ обычное и для другихъ видовъ *Boehmeria* явленіе, что только одно соцвѣтіе выходитъ изъ пазухи листа и вмѣстѣ съ тѣмъ ось II-го порядка или слабо развита или совсѣмъ недоразвита». Для *B. nivea* это объясненіе недоразвитіемъ оси II-го порядка и подходило бы, ибо у этого вида листья очередные, но для видовъ съ супротивными листьями оно уже недостаточно, т. к., даже допуская недоразвитіе вегетативной почки (ось II-го порядка), мы, придерживаясь воззрѣній Эйхлера и Энглера, должны были бы ожидать по аналогіи съ *Urtica* появленія двухъ соцвѣтій, а не одного.

Что такое представляютъ сами соцвѣтія, сказать на основаніи литературныхъ данныхъ нѣсколько трудно; именно Веддель, при общемъ описаніи соцвѣтій (стр. 16), признаетъ ихъ за такія же оси какъ и вегетативныя, у которыхъ лишь листья редуцированы до степени «прицвѣтничковъ» (?), но при частномъ описаніи *Boehme-*

gia онъ называетъ ихъ колосьями. Энглеръ тоже говоритъ о «Scheinähren» и «Bracteen»; Вайонъ (Baillon I, стр. 502), такъ характеризуетъ соцветія Boehmeria: «Цвѣтки расположены въ клубочки, сопровождаемые короткими пленчатыми прицвѣтниками; клубочки пазушные, одиночные (?) или чаще собраны въ колосья или въ развѣтвленные цимы».

Исслѣдуя исторію развитія соцветій у *B. platyphylla* и *B. cylindrica*, я убѣдился, что такъ называемые колосья и цимы этихъ видовъ представляютъ цвѣтоносные побѣги, совершенно аналогичные таковымъ же у *Humulus* и *Cannabis*. Разница лишь та, что у цвѣтоносныхъ побѣговъ *Boehmeria* листья редуцированы гораздо больше и имѣтъ постепеннаго уменьшенія листовыхъ пластинокъ, наблюдаемаго столь часто у *Humulus*. Въ пазухахъ этихъ, редуцированныхъ до пленчатого состоянія, листьевъ («bracteae» Ведделя и прочихъ систематиковъ), помѣщаются, какъ и у *Humulus*, два дихазія и вегетативная почка, найти которую не трудно даже на гербарныхъ экземплярахъ; редуцированные листья расположены на цвѣтоносномъ побѣгѣ поочередно, благодаря той же причинѣ что и у хмеля. Самъ цвѣтоносный побѣгъ развивается изъ примордія въ пазухѣ нормальнаго листа; примордій дѣлится на три бугорка, изъ которыхъ средній даетъ цвѣтоносный побѣгъ а два боковыхъ — два дихазія, иногда какъ и у *Humulus* помѣщающіеся не въ пазухѣ листа, а на самомъ побѣгѣ. Въ пазухѣ каждаго редуцированнаго листа точно также возникаетъ примордій, также дѣлящійся на три бугорка и дающій два дихазія и вегетативную почку. У *B. platyphylla* и у другихъ первые листья на цвѣтоносномъ побѣгѣ остаются безплодными. Срединная почка на цвѣтоносныхъ побѣгахъ или не развивается дальше или же даетъ новый цвѣтоносный побѣгъ, соцветіе получается вѣтвистое. (*B. platyphylla*, *B. rugulosa* Wedd.).

Обстоятельство, что такъ наз. соцветія нѣкоторыхъ видовъ *Boehmeria* не настоящія соцветія а цвѣтоносные побѣги, объясняетъ нѣкоторыя особенности ихъ, изъ которыхъ интереснѣйшей представляется, конечно, переходъ цвѣтоноснаго побѣга въ обыкновенную вѣтвь и редуцированныхъ листьевъ въ зеленые, вмѣстѣ съ чѣмъ и очередное расположеніе ихъ переходитъ въ наврестъ супротивное. Собственно говоря, уже это обстоятельство должно бы

было раскрыть истинную природу соцветій *Boehmeria*, тѣмъ болѣе что иногда у одного и того же вида листья на цвѣтоносномъ побѣгѣ не редуцированы. Веддель такъ напр. описываетъ соцветія *B. cylindrica* (I): «glomerulis spicatis, rarissime omnibus axillaribus; spicis simplicibus erectis, apice nudis aut foliiferis». Причины такого страннаго перехода цвѣтоноснаго побѣга въ обыкновенный неизвѣстны. Веддель (I, стр. 18) высказалъ предположеніе, что побѣги вслѣдствіе своей значительной длины (до 1 метра) должны быть «возобновляемы», предполагая конечно, что питательныя вещества не могли бы дойти до конца такого длиннаго соцветія, но конечно это не объясненіе. При этомъ надо замѣтить, что, напр. у *Boehmeria platyphylla*, у нѣкоторыхъ разновидностей, каждое соцветіе переходитъ въ облиственную вѣтвь, у другихъ на одномъ и томъ же экземплярѣ мы находимъ соцветія и съ листьями и безъ листьевъ. У *B. platyphylla* в. *jaropica* соцветія не переходятъ въ облиственную вѣтвь, но во всѣхъ изслѣдованныхъ мною случаяхъ соцветіе заканчивалось вегетативной почкой и недоставало, слѣдовательно, лишь толчка, чтобы почка эта развилась. На этой же *Boehmeria* легко убѣдиться, что и срединныя почки соцветій не одинаково устроены на всемъ протяженіи соцветія: въ нижней части срединныя почки, даже не развивающіяся вполнѣ, несутъ соцветія и развились бы въ цвѣтоносный побѣгъ, верхнія же почки чисто вегетативныя и дали бы простую вѣтвь. Иногда, какъ напр. у мужскихъ соцветій *B. rugulosa* Wedd., всѣ, или почти всѣ, срединныя почки развиваются и соцветіе получаетъ большое сходство съ мужскимъ соцветіемъ, напр. *Urtica dioica* \*; но при болѣе внимательномъ наблюденіи легко замѣтить, что на соцветіяхъ *B. rugulosa* цвѣтки обращены не въ одну сторону (вверх), какъ у соцветій *Urtica*, а во всѣ, что оси помѣщаются по одной въ пазухахъ листьевъ и устроены совершенно также какъ у соцветій *B. platyphylla*.

Соцветія *B. biloba*, по внѣшнему виду весьма похожія на соцветія *B. platyphylla*, представляютъ однако значительное различіе; именно средній бугорокъ примордія въ пазухѣ редуцированнаго листа, у *B. platyphylla* и другихъ развивающійся въ почку,

---

\* Это конечно „развѣтвленные цимы“ Байона.



у *B. biloba* даетъ цвѣтокъ (мужской или женскій), и, слѣдовательно, изъ примордія развивается лишь одинъ дихазій. Такимъ образомъ здѣсь мы имѣемъ дѣло съ типичнымъ соцвѣтіемъ — въ данномъ случаѣ сложнымъ колосомъ — и редуцированныя листья можно назвать прицвѣтниками. Замѣчательно, что здѣсь соцвѣтіе обыкновенно не оканчивается вегетативной почкой; по крайней мѣрѣ я лишь одинъ разъ нашелъ на вершинѣ соцвѣтія нормальные не редуцированныя листья, тогда какъ частныя соцвѣтія и въ этомъ соцвѣтіи представляли простые дихазіи. Этотъ случай показываетъ, что соцвѣтія *B. biloba* могутъ переходить въ побѣгъ и что ось еще не потеряла окончательно своихъ первоначальныхъ свойствъ. Развитие соцвѣтій *B. biloba* происходитъ совершенно также какъ у *B. platyphylla*, только первые два прицвѣтника (редуцированныя листья), возникающіе одновременно, бесплодны и лишь въ пазухахъ второй пары, расположенной въ той же плоскости, что и первые, образуются дихазіи. Далѣе прицвѣтники возникаютъ уже поочередно, какъ и у другихъ *Boehmeria*.

Просматривая гербарныя экземпляры *Boehmeria* \* я могъ убедиться, что всѣ *Boehmeria*, за исключеніемъ *B. nivea* \*\*, имѣютъ такія соцвѣтія: или это пары простыхъ дихазіевъ, сидящихъ въ пазухахъ нормальныхъ листьевъ, иногда впрочемъ чередующихся съ листьями редуцированными и тоже несущими соцвѣтія \*\*\*, или дихазіи помѣщаются на особыхъ цвѣтоносныхъ побѣгахъ, простыхъ или весьма сильно развѣтвленных \*\*\*\* и ничѣмъ не отличающихся отъ описанныхъ выше. А разъ эти такъ называемыя соцвѣтія (сложныя колосья, развѣтвленныя цимы), побѣги, то намъ сразу становится понятнымъ во первыхъ ихъ нахожденіе по одному въ пазухѣ

---

\* Гербаріевъ Boissier, Декандоля и парижскаго. Послѣдній гербарій, гдѣ всѣ *Urticaceae* опредѣлены Веделемъ, я могъ просмотрѣть, благодаря любезному разрѣшенію и содѣйствію профессора Бюро.

\*\* И м. б. еще *B. rigida* Benth., вида нѣсколько сомнительнаго.

\*\*\* *B. fallax*, *B. Ravonii*. У второй типъ имѣетъ соцвѣтія въ пазухахъ нормальныхъ листьевъ, разновидность *diversifolia* несетъ соцвѣтія въ пазухахъ нормальныхъ и нѣсколько уменьшенныхъ листьевъ, которые у var. *anomala* редуцированы до вида прицвѣтниковъ.

\*\*\*\* Напр. у *B. platyphylla* var. *virgata* мужскіе побѣги сильно развѣтвлены, женскіе же простые.

листа и ихъ положеніе противъ листа, а не противъ одного изъ прилистниковъ, во вторыхъ возможность перехода такого соцвѣтія въ простую вѣтвь. Очевидно также, что нечего и искать у такихъ соцвѣтій еще и придаточную почку, хотя Энглеръ ее какъ то и находилъ.—И такъ соцвѣтія видовъ *Boehmeria* представляютъ типичные дихазіи, сидящіе по два въ пазухахъ или нормальныхъ, или редуцированныхъ листьяхъ; въ последнемъ случаѣ цвѣтосный побѣгъ получаетъ видъ соцвѣтія (ложнаго волоса или ложной метелки).

Рѣзкое отличіе отъ только что описанныхъ представляютъ соцвѣтія *B. nivea*, но ихъ я опишу вмѣстѣ съ соцвѣтіями *Larrea*, *Fleurya* и друг., теперь же перейду къ другимъ *Urticaceae*, имѣющимъ простые дихазіи. У всѣхъ выше описанныхъ растений съ простыми дихазіями ось соцвѣтія или вытягивалась довольно сильно и дихазій получался раскидистый, или ось развивалась слабо и дихазій оставался сжатый. Теперь мы перейдемъ къ другимъ видамъ, гдѣ измѣненія оси соцвѣтія и его лучей болѣе глубокиа и сильнѣе вліяютъ на характеръ соцвѣтія. Это виды *Elatostemum* и *Procris*.

Изъ перваго рода я могъ изслѣдовать цѣлый рядъ видовъ (6): *E. sessile* J. R. et H. Forst., *E. rugulosum* Cunningsh., *E. paludosum* Micq., *E. dissectum* Weddel, *E. surculosum* Wight и *E. acuminatum* Brogn. Всѣ эти виды свойственны Зондскимъ островамъ и Индіи а уже этого достаточно, чтобы исторія развитія ихъ была совершенно неизвѣстна. Особенный интересъ представляли конечно виды съ плотными соцвѣтіями, имѣющими настолько большое сходство съ соцвѣтіями *Dorstenia*, что ихъ считали всѣ ботаники за переходную ступень къ соцвѣтіямъ этого рода. А такъ какъ и въ развитомъ состояніи соцвѣтія *Elatostemum* позволяютъ легко угадать дихазіи, то и соцвѣтія *Dorstenia* считались тоже дихазіями. На табл. IX—X, рис. 13, своей работы (*Golenkin I*), я изобразилъ одно такое соцвѣтіе *Elatostemum* (*E. surculosum*) \*.

Первыя стадіи развитія соцвѣтій различныхъ видовъ *Elatostemum*, несмотря на ихъ значительное различіе въ развитомъ со-

---

\* Еще яснѣе замѣтно дихазіальное строеніе у *E. platyphyllum* Wedd.

стояниі, одинаковы. Въ пазухѣ листа или. у видовъ съ пазушными прилистниками, въ пазухѣ прилистника нормального листа \*, появляется сперва широкій бугорокъ, на которомъ возникаютъ два кроющихъ листа  $\alpha$  и  $\beta$ . Бугорокъ дѣлится на двѣ части и одна даетъ соцвѣтіе, другая вегетативную почку, что происходитъ не всегда, т. е. не рѣдко въ пазухѣ листа находится два соцвѣтія и нѣтъ слѣда вегетативной почки; очевидно, что въ этомъ случаѣ обѣ части бугорка превращаются въ соцвѣтія подобно тому, что описалъ Байонъ (Baillon III), для *Broussonetia parryifera* и что мнѣ самому пришлось наблюдать у другихъ растений (напр. *Niphus*). Соцвѣтіе начинаетъ развиваться какъ типичный дихазій: на первичномъ бугоркѣ появляются два прицвѣтника, въ пазухѣ которыхъ развивается по бугорку; на срединномъ бугоркѣ появляются, въ плоскости перпендикулярной къ плоскости обоихъ прицвѣтниковъ, первые листки околоцвѣтника, два же боковыхъ бугорка и основанія обоихъ прицвѣтниковъ растутъ сильно и въ ширину, и въ длину. Вслѣдствіе этого первый цвѣтокъ оказывается защемленнымъ между двумя разросшимися лучами дихазія и прицвѣтниками. На этихъ разросшихся бугоркахъ появляются новые прицвѣтники перпендикулярно къ первымъ и въ пазухахъ ихъ новые бугорки, которые разрастаются такъ же, какъ и первые. Такой процессъ можетъ повториться еще нѣсколько разъ и въ результатъ получается обыкновенно 3—7 цвѣтковъ, защемленныхъ между 4—8 мясистыми плоскими вѣтвями, на которыхъ возникаютъ новые бугорки и прицвѣтники, продолжающіе послѣдовательность первыхъ, что можно констатировать на разрѣзахъ по правильности расположенія прицвѣтниковъ (ср. Golenkin I, таб. IX. X, рис. 16). Благодаря такому ходу развитія соцвѣтія *Elatostemum* въ развитомъ состояніи легко раздѣляются на 2—8 частей \*\*. Внѣшній обликъ соцвѣтій въ развитомъ состояніи весьма различенъ, что зависитъ главнымъ образомъ отъ того или иного развитія прицвѣтниковъ, главнымъ образомъ первыхъ, которые или сильно развиты и закрываютъ все соцвѣтіе (ср. Golenkin I, Taf.

---

\* О листьяхъ *Elatostemum* я скажу нѣсколько словъ ниже (Дополненіе 2); по примѣру Ведделя я называю нормальнымъ листъ большой.

\*\* Иногда напр. у *E. platyphyllum* даже на 32 части.

IX—X Fig 14 a, b), или остаются маленькими и на развитых соцветіяхъ иногда почти незамѣтны.

Такимъ образомъ, исторія развитія показываетъ, что мы имѣемъ дѣло съ дихазіями, лучи которыхъ претерпѣваютъ характерное измѣненіе: первоначально они растутъ вмѣстѣ съ прицвѣтниками, но съ извѣстнаго момента прекращается образованіе новыхъ лучей дихазія, образуются участки меристематической ткани, на которыхъ и продолжается образованіе цвѣтковъ. Соотвѣтственно такому строенію и сосудистые пучки, входящіе въ цвѣтонось въ количествѣ 4—12, при переходѣ въ плоскую часть соцветія раздѣляются на двѣ половины совершенно такъ же какъ это представлено для *Humulus*. (рис. 3). — Такъ развиваются женскія соцветія названныхъ и другихъ видовъ *Elatostemum*; мужскія соцветія нерѣдко развиваются безъ такого измѣненія лучей и даютъ болѣе или менѣе развѣсистые дихазіи.

Такое же различіе между женскими и мужскими соцветіями наблюдается и у ближайшаго рода *Procris*, у котораго видоизмѣненіе дихазія идетъ еще дальше: въ то время какъ мужскія соцветія представляютъ дихазіи съ развитыми лучами, у женскихъ дихазіальныхъ дѣленія явственны лишь на первыхъ стадіяхъ; при образованіи первыхъ 3-хъ цвѣтковъ; затѣмъ все основаніе соцветія начинаетъ сильно расти въ ширину и превращается въ полушаровидное тѣло, на поверхности котораго возникаютъ новые цвѣтки. Судя по расположенію прицвѣтниковъ и у изслѣдованныхъ мною видовъ *Procris* (*P. frutescens* Wedd. и *P. cuneata* Blume), цвѣтки образуются по дихазіальной послѣдовательности.

Въ развитомъ состояніи соцветія *Procris* имѣютъ сходство съ соцветіями *Broussonetia raryrifera*, исторія развитія которыхъ была изслѣдована Байономъ (Baillon III). Сравнивая данныя Байона съ тѣмъ, что мы нашли у *Procris*, легко замѣтить, что соцветія *Procris* по своей исторіи развитія представляютъ переходъ отъ соцветій *Elatostemum* къ соцветіямъ *Broussonetia*; дѣйствительно, разрастаніе общаго цвѣтоложа, у *Broussonetia* начинающееся ранѣе образованія бугорка перваго цвѣтка, у *Procris* начинается нѣсколько позднѣе, вслѣдствіе чего соцветія *Procris* и легко еще опредѣлить какъ простые дихазіи, дихазіальный же типъ соцветій *Elatostemum* вполне очевиденъ. Прицвѣтники, развитые

у *Elatostemum* въ нѣкоторыхъ случаяхъ весьма сильно, у полушаровидныхъ женскихъ соцвѣтій *Procris* развиты весьма слабо, у *Broussonetia* же совсѣмъ отсутствуютъ, будучи излишними, благодаря сильному развитію прикрывающихъ соцвѣтія прилистниковъ. Такимъ образомъ, основываясь на приведенномъ сравненіи, нужно признать и соцвѣтія *Broussonetia* за происшедшія изъ *простыхъ* дихазіевъ, хотя сама по себѣ одна исторія развитія этихъ соцвѣтій и не даетъ никакихъ указаній на этотъ счетъ. Именно этимъ отсутствіемъ твердыхъ данныхъ и объясняется указанное выше разногласіе между Байономъ и Эйхлеромъ, (стр. 8).

Тѣ же соцвѣтія *Elatostemum* и *Procris* можно считать переходомъ къ весьма сильно измѣненнымъ соцвѣтіямъ *Cescria* и *Artocarpus*.

Исторія развитія соцвѣтій у *Cescria* и *Artocarpus* тоже почти совершенно неизвѣстна. Трекюль (Trécul I) считаетъ соцвѣтія *Cescria* за колосья, расположенные зонтикомъ: «*Spicas 2—60 ex umbella dispositas*»; Эйхлеръ (I) и Энглеръ наоборотъ склонны считать эти соцвѣтія за цимозныя: «у *Cescria* лишь первыя вѣтви образуются явственно по цимозному типу, сами же вѣтви представляютъ початкообразныя частичныя соцвѣтія, въ которыхъ однако вѣроятно сохранилось цимозное строеніе» \*. Мои изслѣдованія (Golenkin I, стр. 116) показали, что первыя дѣленія у единственнаго изслѣдованнаго мною вида *Cescria* (*C. palmata*) дѣйствительно происходятъ по типу дихазія, у котораго сохранились даже первые вершинные цвѣтки (ср. Golenkin, таб. IX—X, рис. 31—34). У названнаго вида число этихъ цвѣтковъ ограничено (всего 3), такъ какъ уже буторки III-го порядка разрастаются въ початкообразныя тѣла, въ развитомъ состояніи заключенныя въ общее покрывало, которое до сихъ поръ и систематики и морфологи считали за происшедшее изъ одного листа или прицвѣтника. Такъ напр. Энглеръ (I, *Mogaseae*) говоритъ: «Особенно замѣчательно, что одинъ верховый листъ у соцвѣтій *Cescria* развитъ въ видѣ крыла, окружающаго сполна молодыя соцвѣтія». При общей характеристикѣ рода Энглеръ повторяетъ эту фразу. Исторія развитія показываетъ однако, что это покрывало происходитъ изъ двухъ первыхъ и единственныхъ прицвѣтниковъ

\* „In denen aber vermuthlich der Cymenbau besteht“. (Eichler I. Seite 57).

дихазія, растущихъ вмѣстѣ въ видѣ трубки, окружающей соцвѣтія, причѣмъ отверстіе на вершинѣ покрывала никогда не закрывается. Когда соцвѣтія достигнуть извѣстной величины, покрывала сбрасываются, обыкновенно разрываясь неправильно, иногда же расщепляясь на двое (*C. strigosa* по Трекюлю, Trécul II). Упомянутыя выше початкообразныя тѣла, развивающіяся изъ бугорковъ—лучей—III-го порядка, растутъ первоначально только на своей вершинѣ и лишь когда они достигнуть величины приблизительно 1 миллиметра, на поверхности ихъ одновременно возникаютъ многочисленныя бугорки цвѣтковъ. Расположеніе этихъ бугорковъ совершенно неправильное; между первичными бугорками безъ всякаго порядка возникаютъ новые — (вторичные и третичные), какъ это и представлено на таб. I рис. 3. Образование новыхъ цвѣточныхъ бугорковъ продолжается недолго, такъ какъ уже на соцвѣтіяхъ въ одинъ сантиметръ длиною новообразованій незамѣтно и всѣ цвѣточные бугорки находятся (на глазъ) на одной стадіи развитія. Такое явленіе можетъ произойти конечно только вслѣдствіе неодинаковости роста бугорковъ, возникшихъ въ разное время. Въ это время цвѣтки уже плотно прилегаютъ другъ къ другу и оказываются расположенными въ спирали—прекрасная иллюстрація Швенденеровской теоріи. Начиная съ этого момента, соцвѣтіе растетъ только интеркалярно какъ въ длину, такъ и въ толщину. Женскіе цвѣтки излѣдованной *Cesgoria* имѣютъ по 2 листка околоцвѣтнива, образующихся безъ всякой правильности къ оси соцвѣтія, какъ это видно уже изъ приложеннаго рисунка. Распускаются цвѣтки неправильно по всей поверхности, а не базипетально, какъ это предполагалъ Трекюль (I).

Сравнивая исторію развитія соцвѣтій у *Cesgoria* съ исторіей развитія соцвѣтій у *Elatostemum*, легко замѣтить, что первыя стадіи развитія весьма сходны; различіе начинается съ момента дифференцировки початковидныхъ соцвѣтій. Различіе это заключается въ томъ, что у *Cesgoria* меристематическія тѣла растутъ долго безъ образованія цвѣтковъ, что цвѣточные бугорки располагаются неправильно и, наконецъ, въ томъ, что образованіе новыхъ цвѣтковъ у *Cesgoria* прекращается весьма скоро. Въ самомъ дѣлѣ на соцвѣтіи *Elatostemum* и *Procris*, уже достигшемъ предѣльной величины, мы находимъ и вполне развитые цвѣтки и цвѣтки

едва начинающіе развиваться, тогда какъ у *Sesgoria* образованіе цвѣтковъ прекращается на соцвѣтіяхъ длиною въ сантиметръ, т. е. далеко не достигшихъ предѣльной величины, равняющейся приблизительно дециметру. Следовательно, характеръ, способъ роста меристематическихъ початковъ *Sesgoria* и плоскихъ соцвѣтій *Elatostemum* или шаровидныхъ *Proscris* совершенно различны и если мы филогенетически и можемъ считать соцвѣтія *Sesgoria* вмѣстѣ съ Эйхлеромъ за соцвѣтія цимозныя, то наоборотъ его предположеніе, что и въ початковидныхъ соцвѣтіяхъ *Sesgoria* сохранилось цимозное расположеніе, совершенно не подтверждается данными исторіи развитія. Съ другой стороны, я не вижу никакой необходимости считать початковидныя соцвѣтія *Sesgoria*, какъ это дѣлаетъ Байонъ, за соцвѣтія сложныя, за рядъ цимозныхъ соцвѣтій, расположенныхъ на общей оси. Правда, бугорки цвѣтковъ возникаютъ не одновременно, но это еще не доказываетъ, что мы имѣемъ дѣло съ рядомъ частичныхъ цимъ, сравненіе же съ *Elatostemum* и *Proscris* говоритъ противъ такого взгляда. Соцвѣтія *Sesgoria* имѣютъ еще одну весьма замѣчательную особенность — положеніе первыхъ прицвѣтничковъ дихазія. Какъ легко убѣдиться на каждомъ соцвѣтіи конопли, хмеля, *Boehmeria* и др., плоскость, пересѣкающая вдоль первые два прицвѣтника дихазія, перпендикулярна къ плоскости, пересѣкающей два бугорка и почку (ср. Golenkin I Taf. IX—X рис. 29  $\alpha$  и  $\beta$ ); уже у *Proscris* и отчасти у *Elatostemum* первая плоскость наклонена ко второй, у *Sesgoria* же онѣ совпадаютъ, какъ это видно на таб. I, рис. 5. На этомъ же рисункѣ легко замѣтить, что прицвѣтники возникаютъ не одновременно, какъ это происходитъ у типичныхъ дихазіевъ, а *одинъ за другимъ*. Я отмѣчаю эти особенности, такъ какъ онѣ пригодятся намъ впоследствии при сужденіи происхожденія соцвѣтій *Dorstenia* и *Ficus*.

Сказанное относительно *Sesgoria* можетъ быть по большей части отнесено и къ соцвѣтіямъ *Artocarpus*, по крайней мѣрѣ къ соцвѣтіямъ одного изслѣдованнаго мною вида — повидимому *A. integrifolia* \*. Исторія развитія соцвѣтій видовъ *Artocarpus* совсѣмъ еще не изучена и всѣ заключенія о ихъ природѣ дѣлались на

\* Ср. Golenkin I, стр. 118 примѣчаніе.

УЧЕН. ЗАП. ОТД. ЕСТЕСТВ.-ИСТОРИИ, ВЫП. 12.

основаніи уже готовыхъ соцвѣтій. Байонъ (I), изслѣдовавшій строеніе плодовъ хлѣбнаго дерева *Artocarpus incisa* считаетъ ихъ устроенными также, какъ у *Broussonetia* \*, т. е. изъ многочисленныхъ цимъ, расположенныхъ на сильно разросшемся цвѣтоносѣ; наоборотъ Эйхлеръ (I), Бюро (I), а за ними и Энглеръ считаютъ эти соцвѣтія за простыя цимы (дихазіи). Трекюль (II стр. 185) причислилъ эти соцвѣтія, какъ сказано выше, къ типу базицепальныхъ соцвѣтій, куда онъ относитъ *Dorstenia*, *Ficus* и *Artocarpus*. «Предположимъ, говоритъ онъ, что соцвѣтіе *Ficus* можетъ вывернуться на подобіе колпачка и тогда мы получимъ соцвѣтіе *Artocarpus*. Распусканіе мужскихъ цвѣтковъ на соцвѣтіяхъ происходитъ, какъ и надо было ожидать, отъ вершины къ основанію». Наоборотъ, Вармингъ (I стр. 358) сравниваетъ соцвѣтія *Artocarpus* съ соцвѣтіями *Morus*: «Хлѣбный плодъ въ морфологическомъ отношеніи имѣетъ такое же значеніе, какъ и тутовая ягода,—онъ представляетъ очень большое соплодіе, прицвѣтники и околоцвѣтники котораго становятся мясистыми и сливаются съ мясистою же осью въ одну съѣдобную массу». Сравненія Варминга, Трекюля, Эйхлера, Байона и др., какъ мы видимъ, вполне различны; первыя два, какъ увидимъ ниже, кромѣ того совершенно невѣрны.

Мои изслѣдованія привели къ инымъ результатамъ (ср. *Golenkin I*, стр. 118). Мнѣ удалось показать, что соцвѣтія *Artocarpus* въ общемъ развиваются по типу *Cecropia*. Обыкновенно соцвѣтія у *Artocarpus integrifolia* помѣщаются по одному въ пазухахъ листьевъ, но мнѣ удалось найти и парныя соцвѣтія, такія же, какъ у *Cecropia*. Различіе между соцвѣтіями этихъ двухъ растений заключается лишь въ томъ, что у *Artocarpus* дихазіальныя дѣленія совсѣмъ отсутствуютъ; весь первичный бугорокъ соцвѣтія послѣ образованія двухъ прицвѣтниковъ, расположенныхъ такъ же какъ у *Cecropia*, растетъ не дѣлясь и, достигнувъ величины 1 мм., покрывается цвѣточными бугорками, располагающимися и растущими совершенно такъ же, какъ и у *Cecropia*. Эти два первыхъ прицвѣтника, у *Cecropia* вырастающіе, какъ мы видѣли, въ

---

\* Самые молодыя соцвѣтія, видѣнныя Байономъ, имѣли цвѣтки съ образованными уже листьями околоцвѣтница.



обертку, у *Artocarpus* останавливаются на стадіи двухъ боже или менѣе сильно развитыхъ валиковъ, окружающихъ основаніе соцвѣтія; сильное развитіе этихъ прицвѣтниковъ впрочемъ и не нужно, такъ какъ молодыя соцвѣтія хорошо защищены сильно развитыми прилистниками (таб. I, рис. 5). Какъ сказано, заложеніе и развитіе цвѣточныхъ бугорковъ происходитъ совершенно такъ же, какъ у *Сесгорія*, и образованіе новыхъ бугорковъ продолжается тоже лишь до времени достиженія соцвѣтіемъ величины приблизительно одного сантиметра, къ какому времени всѣ цвѣточные бугорки находятся какъ бы на одной стадіи развитія. Не всѣ однако бугорки превращаются въ цвѣточные, нѣкоторые вырастаютъ въ столовидныя образованія, неправильно расположенныя на всемъ соцвѣтіи (таб. I, рис. 6) \*. Такое странное развитіе бугорковъ, не отличающихся первоначально отъ цвѣточныхъ, заставляло предполагать, что мы имѣемъ дѣло съ какимъ-нибудь своеобразнымъ образованіемъ, но сравненіе съ другими видами *Artocarpus* указываетъ, что это скорѣе остатки прицвѣтниковъ, такъ какъ у многихъ видовъ *Artocarpus* \*\* мужскія соцвѣтія покрыты подобными же прицвѣтниками. Прицвѣтники эти отличаются отъ обыкновенныхъ лишь тѣмъ, что развиваются изъ бугорковъ, первоначально вполнѣ схожихъ съ бугорками цвѣтковыми, и повидимому не стоятъ ни въ какомъ отношеніи къ цвѣткамъ. Насколько я могъ замѣтить, прицвѣтники остаются тонкими и никакого участія въ образованіи плода не принимаютъ. Такимъ образомъ, мнѣніе Варминга, что въ образованіи плода *Artocarpus* участвуютъ прицвѣтники, дѣлающіеся мясистыми, совершенно невѣрно для изслѣдованнаго мною, да вѣроятно и для остальныхъ видовъ.

На основаніи всего вышесказаннаго мы, думается, можемъ считать соцвѣтія и *Artocarpus* за происшедшія изъ дихазіевъ, хотя напоминаютъ дихазій, лишь два первыхъ прицвѣтника соцвѣтія,

---

\* Количество и расположеніе этихъ образованій на молодомъ соцвѣтіи видно изъ рисунка, гдѣ они обозначены черными точками.

\*\* Ср. King II. Pl. 2 (*A. bracteata*), Pl. 5 (*A. hirsuta*, у котораго мужскія соцвѣтія сидятъ по 2 въ пазухѣ листа). Такіе же прицвѣтники, какъ и описанные мною, имѣютъ повидимому *A. lanceifolia* Roxb., *A. Choposhi* Roxb. и др.

дальнѣйшее же развитіе его идетъ совершенно своеобразнымъ путемъ. Изъ этого же видно, что возвращеніе Эйхлера и Энглера, считавшихъ соцвѣтія за простые дихазіи подходитъ ближе къ истинѣ, чѣмъ возвращеніе Байона, Ванъ Титема, Трекюля; наоборотъ, совершенно нецѣльнымъ оказывается Вармингтовское сравненіе соцвѣтія *Artocarpus* съ соцвѣтіемъ *Morus*, такъ какъ въ одномъ случаѣ (*Morus*) мы имѣемъ, судя по изслѣдованіямъ Байона и моимъ, несомнѣнно сложный колосъ, въ другомъ случаѣ—ось опредѣленную и соцвѣтіе простое. Интересно теперь прослѣдить соотношеніе между соцвѣтіемъ *A. integrifolia* и вегетативной почкой. Мы находимъ здѣсь почти все тѣ же случаи, которые были нами описаны для дихазіевъ *Hemilium*. Обыкновенно соцвѣтія помѣщаются по одному въ пазухѣ листа—вегетативная почка развита или не развита; или въ пазухѣ листа находится два соцвѣтія съ вегетативной почкой между ними;—или общее основаніе соцвѣтій и почки развивается и почка помѣщается какъ бы на цвѣтосовѣ парнаго соцвѣтія или, наконецъ, почка отсутствуетъ, какъ это бываетъ и у хмеля.

Все ли соцвѣтія *Artocarpus* развиваются одинаково, сказать а priori невозможно. Весьма возможно, что найдутся полные переходы напр. къ такому соцвѣтію какъ *Broussonetia*, такъ какъ у многихъ видовъ, судя по рисункамъ Кинга (*King II*), соцвѣтія вполне шаровидны и не больше соцвѣтій *Broussonetia*.

Насколько мнѣ извѣстно, соцвѣтія, развивающіяся сходно съ соцвѣтіями *Sesquioria* и *Artocarpus*, имѣются только у р. *Turpha*. Эти соцвѣтія Челаконскій (*Celakowsky I*, стр. 55) относитъ къ ботрическому типу и ставитъ въ группу разнородно-сложныхъ соцвѣтій (*diplobotrya heteromorpha*) въ отдѣлѣ колосьевъ изъ головокъ, куда причисляетъ также и соцвѣтія *Sparganium minimum*. Но исторія развитія, какъ это показалъ Франкъ (*Frank I*, *Vd. II*, стр. 33) и какъ это могу подтвердить и я, не даетъ никакихъ указаній на присутствіе какой-либо правильности въ возникновеніи цвѣтосовъ, такъ что мы можемъ здѣсь видѣть по желанію или головки, или дихазіи или лишь вѣтви дихазіа. Собственно говоря, мы лишь съ трудомъ можемъ назвать соцвѣтіе *Turpha* колосомъ, такъ какъ у колоса развитіе частей постепенное, акретальное, здѣсь же мы видимъ одновременное возникновеніе цвѣт-

ковь на всей поверхности и только сравнение съ соцветіями ближайшихъ родовъ оправдываетъ это названіе. Такимъ образомъ, мы видимъ, что образованія, сходныя между собою даже по исторіи развитія, могутъ произойти изъ соцветій совершенно различныхъ типовъ. Причины образованія подобныхъ колосообразныхъ меристематическихъ соцветій, получившихъ столь характерныя особенности, отличающія ихъ ото всѣхъ другихъ типовъ соцветій, неизвѣстны; во всякомъ случаѣ появленіе такихъ соцветій нельзя объяснить одними механическими причинами.

Такимъ образомъ, мы можемъ сказать, что у всѣхъ описанныхъ растений соцветіе есть дихазій или соцветіе изъ дихазій происшедшее (соцветія *Argemone*, *Sesuvium*); дихазіи помѣщаются всегда въ пазухахъ листьевъ или же одному, или по два, располагаясь иногда противъ листа, чаще же противъ прилистника; при этомъ листья могутъ быть или развиты нормально, или они редуцированы, приняли видъ прицветниковъ и весь цветоносный побѣгъ получилъ большее или меньшее сходство съ соцветіемъ (сложный колосъ *Boehmeria*, метелка *Nymphaea*). Въ некоторыхъ случаяхъ лишь первая стадія развитія соцветій указываютъ на дихазіальный типъ, дальнѣйшее же развитіе идетъ путемъ совершенно своеобразнымъ. Объ отношеніи дихазіальныхъ соцветій къ вегетативной почкѣ, какъ сказано, весьма твердо помѣщающейся въ той же пазухѣ листа, мы будемъ говорить ниже; теперь же перейдемъ къ другимъ родамъ кропивныхъ, имѣющимъ соцветія болѣе сложныя, которыя Гебель выдѣляетъ въ особый типъ соцветій дорзивентральныхъ, и начнемъ съ рода *Urtica*.

Уже изъ приведеннаго выше обзорія литературы видно, что различные авторы описываютъ соцветія кропивы различными образомъ. Байонъ (I стр. 498) говоритъ, что «цвѣтки у кропивы собраны въ клубочки (*glomerules*), расположенные на общей пазушной оси или въ головки или метельчатые соцветія (*glaucosae*) или въ простые или развѣтвленные колосы, часто односторонніе». Наоборотъ, Эйхлеръ, основываясь на изученіи соцветій у нашихъ двухъ кропивъ (*U. urens* и *U. dioica*) описываетъ ихъ какъ «дихазіи, переходящія въ завитокъ» и даетъ схему соцветій *U. dioica*, составленную въ этомъ смыслѣ. Эйхлеръ (I) даетъ слѣдующій неопредѣленный и даже не совсѣмъ понятный діагнозь: «Blüthen-

stände... cymös zweispaltig (?) mit kürzeren, längeren, einfachen oder rispig verzweigten Aesten». Въ сущности говоря, этотъ диагнозъ представляетъ не точный переводъ диагноза Бентама и Гукера (Gen. Plant. T. III): «glomerulis spicatis racemosis vel paniculatis... Inflorescentiae unisexuales v. androgynae in axillis geminae i. e. *cyma sessilis bifida* ramis brevissimis, vel longioribus simplicibus v. paniculato ramosis». Но такъ какъ Энглеръ при общей характеристикѣ соцвѣтій семейства *Urticaceae* даетъ схему Эйхлера, то надо думать, что онъ представляетъ себѣ соцвѣтія, по крайней мѣрѣ *U. dioica*, такъ же, какъ и Эйхлеръ, а этотъ послѣдній не считалъ пару соцвѣтій одной паузухи за принадлежащія одной цимѣ. Такимъ образомъ, я не могъ догадаться, что должно обозначать это «zweispaltig». Какъ Энглеръ, такъ и Паксъ (I) признаютъ, какъ сказано выше, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ у *Urtica* (напр. у *U. membranacea*) происходитъ расширение и сращеніе частей соцвѣтія.

Всѣ выше названные авторы, при своихъ заключеніяхъ основывались исключительно на данныхъ, полученныхъ при изученіи только уже развитыхъ соцвѣтій, и какъ мы видимъ, не могли себѣ составить яснаго представленія объ этихъ соцвѣтіяхъ; нѣтъ ничего удивительнаго поэтому, что изученіе исторіи развитія привело къ нѣскольکو инымъ заключеніямъ. Такъ Гебель показалъ, (ср. стр. 79), что у двухъ нашихъ кропивъ *U. urens* и *U. dioica* соцвѣтія устроены вполне различно: въ первомъ случаѣ простые дихазіи, во второмъ особыя сложныя соцвѣтія дорзивентральныя. Шуманъ (ср. стр. 245), въ свою очередь нашелъ въ противоположность показаніямъ Энглера и Пакса, что никакого сращенія частей у *U. membranacea* не наблюдается, но что эти соцвѣтія развиваются своеобразнымъ и притомъ отличнымъ отъ *U. dioica* способомъ. Другіе виды (*U. magellanica* Poir., *U. parviflora* Roxb., *U. dioica* L. и *U. urens* L.) имѣютъ по Шуману соцвѣтія дорзивентральныя. Такимъ образомъ, показаніе Гебеля относительно *U. urens* какъ будто не подтверждалось; а такъ какъ существованіе у одного и того же рода столь различно устроенныхъ соцвѣтій позволяло предполагать возможность существованія переходныхъ формъ, то было интересно изслѣдовать возможно большее число видовъ. Мнѣ однако удалось изслѣдовать исторію

развитія лишь у слѣдующихъ видовъ *Urtica*: *dioica*, *urens*, *capnabina*, *magellanica*, *Dodartii*, *pilulifera*, *membranacea*, *rupestris*.

Первыя стадіи развитія у всѣхъ изслѣдованныхъ мною видовъ совершенно одинаковы и вполнѣ сходны съ описанными Гебелемъ для *U. dioica*: это валикъ въ пазухѣ листа, дѣлящійся на три бугорка, изъ которыхъ средній даетъ вегетативную почку, два боковыхъ соцвѣтія. Но уже съ этой стадіи еще совсѣмъ равныхъ бугорковъ начинаются различія. Соцвѣтія *U. urens*, *U. rupestris*, *U. Dodartii* и *U. pilulifera* закладываются всѣ одинаково, какъ настоящіе дихазіи, но въ развитомъ состояніи имѣютъ совершенно различный видъ. У *U. urens* и *U. rupestris* цвѣтоножки развиты довольно сильно и, кромѣ того, ось соцвѣтія сохраняетъ долго способность расти интеркалярно по всей своей длинѣ; вслѣдствіе чего цвѣточные бугорки, образовавшіеся послѣдними, оказываются разсѣянными по краю оси и соцвѣтіе получаетъ нѣкоторое сходство съ соцвѣтіями *U. dioica*. Это обстоятельство, вѣроятно, и ввело въ заблужденіе Шумана, причислившаго соцвѣтія *U. urens* къ числу дорзивентральныхъ. Мужскія и женскія соцвѣтія *U. urens* и *U. rupestris* почти не отличаются другъ отъ друга, наоборотъ, вѣшній видъ мужскихъ и женскихъ соцвѣтій *U. Dodartii* и *U. pilulifera* весьма различенъ; различіе это наступаетъ однако уже послѣ того, какъ образовались почти всѣ бугорки цвѣтковъ. Причина этого различія слѣдующая: у мужскихъ соцвѣтій цвѣтки на цвѣтоножкахъ и лучи (развѣтвленія) дихазія болѣе или менѣе сильно вытягиваются въ длину, вслѣдствіе чего соцвѣтіе болѣе или менѣе развѣсистое; у женскихъ цвѣтковъ наоборотъ, цвѣтоножки не развиты и лучи дихазія не вытягиваются, вслѣдствіе чего соцвѣтіе получается шарообразное, плотное. Главная ось, какъ у тѣхъ, такъ и другихъ соцвѣтій растетъ сильно въ длину, но ниже мѣста образованія бугорковъ, и соцвѣтія сидятъ на длинномъ цвѣтоножкѣ. Мнѣ удалось, однако, показать (I стр. 101), что не всегда соцвѣтія *U. pilulifera* и *U. Dodartii* представляютъ простые дихазіи; иногда на сильныхъ экземплярахъ въ средней области растенія развиваются соцвѣтія, оси которыхъ первые моменты растутъ какъ моноподіи; на этихъ моноподіальныхъ соцвѣтіяхъ *дорзивентрально* закладываются 1—4 вѣтви, иногда, и по этому же способу, вѣтвящіяся, и уже вершины этихъ вѣтвей превра-

щаются въ дихазіи. Такое дорзивентральное расположение дихазіевъ иногда довольно очевидно и на развитыхъ соцветіяхъ, иногда же, вслѣдствіе позднѣйшихъ неравномѣрностей роста соцветіе представляется какъ бы вильчато развѣтвленнымъ. (Golenkin I. Taf. IX—X Fig 4). Такимъ образомъ, при быстромъ и сильномъ ростѣ, ось соцветія вѣтвится дорзивентрально такъ же, какъ и у слѣдующихъ видовъ р. *Urtica* и слѣдовательно переходъ отъ дихазіальнаго соцветія къ дорзивентральному происходитъ легко. Дорзивентральныя соцветія были найдены мною у *U. dioica*, *U. saipanina*, *U. magellanica* и *U. tembranesea*. *U. dioica* была изслѣдована Гобелемъ и я ничего почти не имѣю прибавить къ его подробному описанію.

Точно такъ же, какъ у *U. dioica* развиваются соцветія у *U. saipanina* и *U. magellanica*. Первые стадіи развитія всѣхъ этихъ крошечныхъ совершенно сходны. Точно такъ же, какъ это описалъ Гебель (I стр. 380) для *U. dioica*, соцветія развиваются изъ общаго съ вегетативной почкой бугорка и точно также безъ кроющихъ листьевъ ( $\alpha$  и  $\beta$ ); вѣтви соцветій закладываются такъ же, какъ у *U. dioica*. Различія получаются лишь при вытягиваніи вѣтвей сложившагося соцветія, причѣмъ соцветія дѣлаются или чрезвычайно развѣсистыми (*U. saipanina*, нѣкоторыя разновидности *U. dioica*) или остаются сжатыми. Это различіе явственно, однако, лишь на мужскихъ соцветіяхъ, такъ какъ женскія соцветія и у *U. saipanina*, какъ и другихъ болѣе или менѣе сжаты и мало развѣсисты. Что касается теперь до развитія частныхъ соцветій, то у *U. dioica* по Гебелю дѣло происходитъ такъ: примордій соцветія раздѣляется на два бугорка, изъ которыхъ одинъ, ближайшій къ вершинѣ оси или вѣтви, превращается въ цвѣтокъ (первичный цвѣтокъ, «Primarblüthe» Гебеля I стр. 382), другой растетъ и даетъ или типичный дихазій, или соцветіе изъ дихазій происходящее. Соцветіе *U. magellanica* ничѣмъ не отличается отъ соцветія *U. dioica*, но у *U. saipanina* мы въ средней части соцветія вмѣсто первичнаго цвѣтка находимъ дихазіальное соцветіе; ближе къ вершинѣ число частей такого дихазіальнаго соцветія уменьшается и наконецъ къ вершинѣ соцветія дихазій оказывается редуцированнымъ до одного цвѣтка. Такимъ образомъ, первичный цвѣтокъ есть недоразвитый дихазій.

Первые бугорки на оси у вышеназванных 4-х кропивъ превращаются, какъ сказано въ вѣтви; наоборотъ у *U. tembranasae* первые бугорки даютъ прямо цвѣтки, или частичныя соцвѣтія. Доразвѣтренность соцвѣтій *U. tembranasae* (какъ мужскихъ, такъ и женскихъ) была замѣчена уже Веделемъ и многіе морфологи, изучавшіе соцвѣтія этой кропивы, считали ихъ происшедшими черезъ срастаніе лучей дихазія (Эйхлеръ, Энглеръ, Павсъ). Шуманъ (I стр. 246) изучившій исторію развитія этихъ соцвѣтій показалъ, что никакихъ сращеній лучей здѣсь нѣтъ. Согласно Шуману, соцвѣтія *U. tembranasae* представляютъ неразвѣтвленные моноподіальныя образованія, сперва круглыя, затѣмъ плоскія, на внутренней (спинной) поверхности которыхъ появляются акропетально бугорки соцвѣтій. Между этими первичными бугорками появляются вслѣдствіе интеркалярнаго роста соцвѣтія свободнаго пространства, гдѣ появляются новые бугорки, расположеніе которыхъ совершенно безпорядочно. По краямъ оси соцвѣтія по Шуману возникаютъ, вслѣдствіи опадающія, листовыя образованія; есть ли различіе между мужскими и женскими соцвѣтіями—этого Шуманъ не говоритъ. Надо сознаться, что изъ описанія Шумана, которое не сопровождается рисунками, нѣсколько трудно составить себѣ понятіе о ходѣ развитія этихъ соцвѣтій; очевидно только, что Шуманъ и не старался выяснитъ, нѣтъ ли какой-нибудь законности въ расположеніи бугорковъ на оси. И дѣйствительно, мои изслѣдованія показали, что мы и здѣсь имѣемъ дѣло съ частичными цимозными соцвѣтіями, расположенными на моноподіальной оси. Первые стадіи развитія вполне сходны съ таковыми же у *U. dioica*; но затѣмъ, на удлиненной оси соцвѣтія возникаютъ бугорки, согласно съ указаніями Шумана, ранѣе образованія прицвѣтниковъ. Дальнѣйшее развитіе этихъ соцвѣтій вполне понятно изъ прилагаемыхъ рисунковъ, взятыхъ изъ моей работы (Таб. I рис. 7—9); обращу только вниманіе на то, что у мужскихъ соцвѣтій вмѣстѣ съ разрастаніемъ оси и прицвѣтники вытягиваются по ея длинѣ и срастаются другъ съ другомъ; такимъ образомъ и происходитъ «bandförmige Ache» нѣмецкихъ систематиковъ, «gachis aillé» Ведела. У женскихъ же соцвѣтій прицвѣтники опадаютъ, такъ что показаніе Шумана вѣрно относительно только этихъ соцвѣтій. Образованіе новыхъ цвѣточныхъ бугор-

ковъ у мужскихъ соцветій продолжается необычайно долго, но образование бугорковъ новыхъ соцветій прекращается раньше начала окончательнаго вытягиванія соцветій и уже на соцветіяхъ въ 0,5 сент. длиною акропетальнаго возникновенія бугорковъ не замѣтно. У женскихъ соцветій акропетальное образование бугорковъ соцветій еще менѣе продолжительно и ограничивается на сколько я могъ это замѣтить на обильномъ матеріалѣ, собранномъ мною въ Неаполѣ, 6—8 бугорками. Конецъ соцветія какъ мужскаго такъ и женскаго, превращается въ мягкій шипигъ. Какъ акропетальные такъ и интеркалярно возникшіе бугорки суть примордіи частныхъ соцветій, именно дихазіевъ или происходящихъ отъ него формъ. Шуманъ (l. c.) говоритъ, что бугорки цвѣтковъ частныхъ соцветій появляются безъ всякой правильности; дѣйствительно изслѣдуя уже развитыя соцветія можно прійти къ такому заключенію, такъ какъ благодаря недоразвитію лучей дихазія цвѣтки выходятъ какъ будто изъ самой оси, подобно тому какъ это мы видѣли и у *Memogialis*, но первыя стадии развитія развиваются вполне какъ дихазія.

На первый взглядъ соцветія *U. membranacea* отличаются весьма сильно отъ соцветій другихъ кропивъ, но на дѣлѣ это только слѣдующій шагъ въ развитіи дорзивентральности; дѣйствительно стоитъ намъ только представить, что вѣтви напр. *U. dioica* не развились въ длину и тогда мы получимъ соцветіе *U. membranacea* почти со всѣми его характерными особенностями. —

Такимъ образомъ родъ *Urtica* представляется какъ бы переходнымъ отъ родовъ съ соцветіями дихазіальными къ родамъ съ соцветіями дорзивентральными, т. е. среди представителей этого рода мы находимъ виды съ обоими формами соцветій, причемъ дорзивентральныя соцветія занимаютъ относительно оси то же положеніе, что у другихъ видовъ дихазіи.

Слѣдующіе изслѣдованные мною роды — *Fleurya*, *Laportea*, *Girardinia*, *Mugioscarpa* и *Boehmeria* (*B. nivea*), имѣютъ соцветія дорзивентральныя, развивающіяся почти по тому же способу что и соцветія *Urtica dioica*.

Соцветія *Laportea canadensis* были изслѣдованы уже Гебелемъ (II, стр. 37), показавшимъ, что и здѣсь нѣтъ никакого сращенія осей, какъ предполагалъ Эйхлеръ, или дихотоміи, какъ предпола-



галъ Веддель. Въ названной работѣ Гебель не коснулся двухъ интересныхъ пунктовъ; во первыхъ, самыхъ первыхъ стадій развитія соцветій во вторыхъ судьбы бугорка «первичнаго цвѣтка: (Primapblüthe). Соцветія *Larortea canadensis* расположены по одиночкѣ въ пазухахъ листьевъ, и я могъ показать въ противоположность мнѣнью Эйхлера и Энглера \* что весь примордйй идетъ на образованіе соцветія. Правда и Эйхлеръ и Энглеръ принимаютъ, что здѣсь вегетативная почка замираетъ уже при самомъ началѣ дифференцировки тканей примордйя, но это конечно лишь предположеніе, не доказуемое прямымъ наблюденіемъ и выставленное опять таки для того, чтобы спасти положеніе, что всѣ соцветія *Urtica-seae* непременно должны быть осями III порядка. Что около соцветій въ пазухахъ листьевъ имѣть и слѣда вегетативныхъ элементовъ, показываютъ опыты срѣзыванія верхушекъ цвѣтущихъ стеблей, произведенные мною во Женевскомъ ботаническомъ саду; при этомъ всегда коррелятивная почка развивалась изъ 8—12-го листа внизъ отъ срѣза, т. е. всегда ниже листьевъ съ соцветіями. При этомъ замѣчено было слѣдующее интересное совпаденіе: при всѣхъ срѣзахъ коррелятивная почка немедленно производила соцветія, но у молодыхъ экземпляровъ, еще не имѣвшихъ женскихъ соцветій, изъ почки развивались мужскія соцветія, если же срѣзъ производился со старыхъ экземпляровъ, т. е. съ уже развитыми первыми женскими соцветіями, то изъ почки развивались сразу женскія соцветія.—Первыя стадіи развитія описаны Гебелемъ совершенно точно и подробно и я могу только прибавить, что всѣ бугорки, обозначенные на рисункѣ Гебеля (Goebel II. Taf. IV Fig. 67) буквами  $\alpha$  и  $\beta$ , превращаются въ дихазіи, какъ и у соцветій *Larortea Gigas*, развивающихся совершенно такъ же какъ и соцветія *L. canadensis*. Развитое соцветіе *L. canadensis* состоитъ по этому изъ моноподіальной оси, на которой расположены дихазіальныя частныя соцветія, какъ это и изображено на прилагаемой схемѣ (рис. 4)\*\*. Соцветія *L. Gigas* (а такъ же и соцветія *Urtica*, судя по гербарнымъ экземплярамъ) отличаются лишь

---

\* Разбывая соцветія *Boehmeria macrothyrsa*, оказавшейся, какъ сказано выше, *Lar. canadensis* (ср. Golenkin I, стр. 108).

\*\* Отдѣльныя дихазіальныя соцветія представлены на схемѣ квадратиками.

тѣмъ, что вѣтви ихъ развиты гораздо сильнѣе и диказія сидятъ на равнодлинныхъ ножкахъ, вслѣдствіе чего и получается впечатлѣніе дихотомически развитой системы.

Совершенно такъ же какъ и соцветія *Larortea* развиваются соцветія *Girardinia* (*G. Leschenaultiana*), отличающіяся единственно весьма продолжительнымъ ростомъ верхнимъ соцветіемъ и почти полнымъ отсутствіемъ интеркалярнаго роста оси и вѣтвей. Соцветія этого рода уже Веддель призналъ за доразвѣтвляющія и предположилъ, что они происходятъ изъ диказіевъ черезъ недоразвитіе всѣхъ лучей одной стороны, («*cymes scorpioides*» ср. *Golenkin* I, стр. 106). На двѣ однако такого недоразвитія не приходится, да и ось моноцѣпная.

Развитіе соцветій рода *Fleurya* идетъ нѣсколько инымъ путемъ. Въ своей работѣ (I, стр. 104), я уже описалъ соцветія одного вида *F. cordata* Gaud, причѣмъ обратилъ особенное вниманіе на развитіе частныхъ соцветій, такъ какъ относительно ихъ существовало уже и раньше нѣкоторое различіе мнѣній. Веддель описываетъ соцветія *Fleurya* такъ: «...*cymalis bis terve dichotomis deinceps fastigiatis vel fasciculato scorpioideis, explanatis, racemum subdistiche ramosum formantibus*». Мнѣ удалось показать, что въ общемъ соцветія этого вида развиваются сходно съ соцветіями *Larortea canadensis* и что дихотомія частныхъ соцветій нѣтъ. Соцветія другого вида—*Fleurya aestuans* Gaud, найденнаго мною въ парижскомъ *Jardin des plantes*, нѣсколько отличаются отъ соцветій *F. cordata*. Какъ и у перваго вида они помѣщаются по одиночѣ въ пазухѣ листа и развиваются изъ примордія общаго для соцветія и для вегетативной почки. Но въ свою очередь ве-

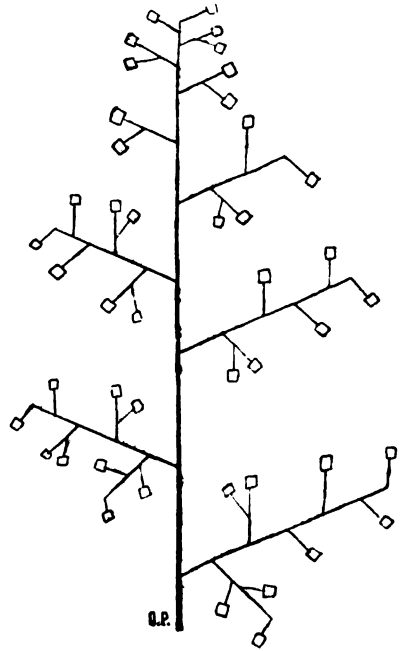


Рис. 5.

ветвистая почка несетъ въ пазухѣ первого листа второе соцветіе, развивающееся постепенно при сращиваніи даже всей вершины стебля такъ и одного соцветія. Точка такъ же это соцветіе развивается и носитель уядавія и отпаденія первого соцветія. За вторымъ соцветіемъ можетъ развиться изъ пазухиной почки второго соцветія третье соцветіе, и такимъ же образомъ и четвертое, такъ что въ пазухѣ листа мы находимъ четыре соцветія и три почки, а такъ какъ почки очень малы, ихъ подпиралоце листья тоже совсѣмъ не развиты и на высушенномъ растеніи почти незамѣтны, то кажется, что изъ пазухи листа выходило сразу четыре соцветія. — Развивается соцветіе слѣдующимъ образомъ: на конусообразномъ примордіи соцветія на спинной сторонѣ возникаютъ справа и слева бугорки почти одновременно съ листовыми образованиями, занимающими совершенно такое же положеніе какъ напр. и у *Urtica*. У основанія бугорка на сторонѣ обращенной къ основанію оси появляется прицветникъ, и бугорокъ дѣлится на два: меньшій ( $\alpha$ ) дающій цвѣтокъ и большій ( $\beta$ ) дающій вѣтвь (ср. таб. I, рис. 10—11). На плоскомъ конусѣ наростанія этой вѣтви на спинной сторонѣ появляются справа и слева бугорки, точно такъ же дѣлящіеся и дающіе начало опять таки цвѣтку и вѣтви (въ случаѣ сильнаго вѣтвленія и на нижнихъ вѣтвяхъ соцветія), или прямо цвѣтку и дихазальному соцветію, развивающемуся такъ и у предыдущаго вида. Вершины какъ главной оси такъ и вѣтвей превращаются подъ конецъ, въ дихазии. Изъ прилагаемой схемы (рис. 6) видно расположеніе этихъ первичныхъ цвѣтковъ и частныхъ соцветій на развитомъ соцветіи\*. Первичные цвѣтки у нижнихъ вѣтвей мужскіе, у верхнихъ женскіе; мужскіе цвѣтки спадаютъ весьма рано и оставляютъ послѣ отпаденія весьма незамѣтный слѣдъ. Если принять во вниманіе одну только схему то можно пожалуй сказать, что мы имѣемъ дѣло просто съ симподіальнымъ соцветіемъ происшедшимъ изъ дихазія черезъ непрерывное сильное развитіе вѣтвей. Исторія развитія однако ясно указываетъ, что никакого симподія здѣсь нѣтъ\*\*.

\* Первичные цвѣтки обозначены буквою— $\alpha$ .

\*\* Уже во время печатанія работъ мнѣ пришлось изслѣдовать соцветія лавой то волжусарниковой *Pilea* (м. б., *P. latifolia* Weddell?), соцветія которой въ раз-

Весьма сходно съ соцветіями *Fleurya aestuans* развиваются соцветія *Boehmeria nivea*. Матеріаль для изученія развитія этихъ соцветій мнѣ посчастливилось найти въ Женевскомъ ботаническомъ саду. Какъ и у другихъ видовъ этого рода, мужскія соцветія развиваются раньше женскихъ и нѣсколько отличаются отъ нихъ по виду, что зависитъ главнымъ образомъ отъ недоразвитія цвѣто-

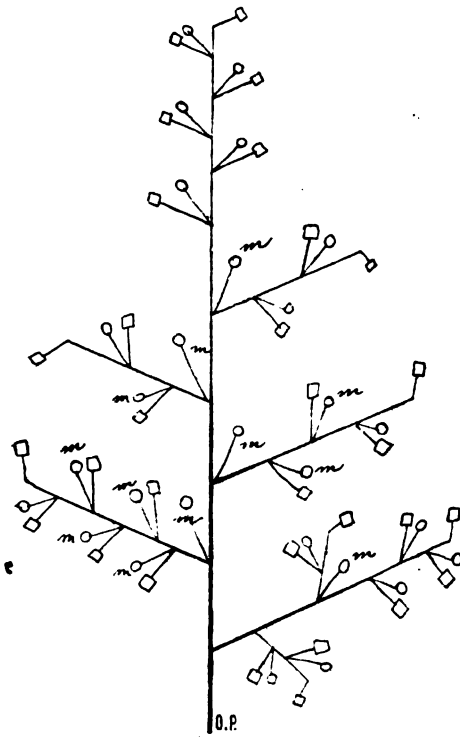


Рис. 6.

ножекъ у женскихъ цвѣтковъ, вслѣдствіе чего дихазіи принимаютъ видъ головокъ. Какъ мужскія такъ и женскія соцветія на экземплярахъ Женевскаго сада помѣщались всегда по два въ пазухѣ листа и между ними всегда находилась вегетативная почка. На гербарныхъ экземплярахъ легко однако убѣдиться, что нерѣдко женскія соцветія помѣщаются по одному въ пазухѣ листа, но и въ этомъ случаѣ вегетативная почка, какъ это показалъ еще Энглеръ, всегда присутствуетъ. Развитіе соцветій понятно изъ прилагаемыхъ рисунковъ (таб. I рис. 12 — 19). Первоначально это валикъ меристематической ткани въ пазухѣ листа, на которомъ сперва съ одной стороны, затѣмъ съ другой появляются подпирające листья. (ъ и з рис. 12), въ пазухѣ которыхъ возникаютъ опять таки поочередно

в томъ состояніи почти ничѣмъ по виду не отличаются отъ соцветій *Fleurya*. Исторія развитія показываетъ однако, что эти, на первый взглядъ кажущіяся дорзивентральными, соцветія развиваются какъ типичные дихазіи и только послѣ образования вѣтвей высшаго порядка начинаетъ проявляться неравномѣрность въ развитіи двухъ сторонъ дихазіи. Благодаря давленію, очевидно испытываемому соцветіемъ со стороны прилистника (пазушного у этого вида) весь дихазій дѣлается плоскимъ и всѣ цвѣтки его оказываются обращенными въ одну сторону.

бугорки, превращающіеся въ соцвѣтія \*. Затѣмъ на внутренней боковой поверхности бугорковъ соцвѣтій появляется по прицвѣтнику и одновременно у основанія каждаго соцвѣтія на брюшной поверхности, ближе къ наружному краю, возникаетъ по бугорку (таб. I рис. 14); каждый бугорокъ превращается въ первую вѣтвь соцвѣтія и по своему развитію отличается слѣдовательно отъ другихъ. Вторая вѣтвь соцвѣтія возникаетъ у основанія перваго прицвѣтника (таб. I рис. 15); бугорокъ этой вѣтви дѣлится, совершенно такъ же какъ у *Fleurya*, на первичный цвѣтокъ и вегетационный пунктъ, растущій дальше. На бугоркѣ первой вѣтви возникаютъ такъ же прицвѣтники и въ пазухахъ ихъ бугорки, развивающіеся какъ и другія вѣтви. Прицвѣтники, возникающіе на боковыхъ поверхностяхъ соцвѣтій, подъ конецъ переходятъ вслѣдствіе сильнаго роста соцвѣтія на его спинную поверхность (таб. I рис. 16—18). Первичный цвѣтокъ у мужскихъ соцвѣтій остается одинокимъ, у женскихъ (насколько я могъ это прослѣдить) это вершинный цвѣтокъ дихазія.

Такимъ образомъ по устройству и развитію своихъ соцвѣтій *B. nivea* рѣзко отличается отъ другихъ видовъ этого рода, настолько рѣзко, что ее можно бы было пожалуй выдѣлить въ отдѣльный родъ. Изслѣдовать исторію развитія соцвѣтій *B. nivea*, было тѣмъ интереснѣе, что въ развитомъ состояніи соцвѣтія ея, особенно женскія замѣчательно похожи на соцвѣтія нѣкоторыхъ видовъ *Rougou-*

---

Отдѣльные лучи дихазія развиваются точно такжé не равномерно, вслѣдствіе чего и получается такое большое сходство этихъ соцвѣтій съ соцвѣтіями *Fleurya*. Такія соцвѣтія *Pilea* могутъ служить лишнимъ доводомъ въ пользу того, что дорзивентральныя соцвѣтія произошли изъ дихазіальныхъ; въ такомъ случаѣ первичные цвѣтки суть вершинные цвѣтки дихазіевъ, запаздывающіе столь сильно при развитіи соцвѣтія. Однако, основываясь на данныхъ исторіи развитія а не на болѣе или менѣе справедливыхъ предположеніяхъ, мы должны раздѣлять эти соцвѣтія, такъ какъ въ одномъ случаѣ имѣемъ опредѣленное соцвѣтіе и симподій, въ другомъ — неопредѣленное и моноодій.

\* Отмѣчу здѣсь одну неточность въ рисункѣ *Boehmeria nivea*, находящемся въ *Histoire des plantes* Байона: тамъ изображена вѣтвь съ супротивными листьями, тогда какъ всѣ систематике говорятъ, что *B. nivea* имѣетъ листья очередные, въ чемъ легко убѣдиться на гербарныхъ экземплярахъ. Крайне рѣдко встрѣчаются и вѣтви съ супротивными листьями, но этотъ случай нельзя конечно изображать, какъ характерный для вида.

на, представляющих типичные дихазии; история развития однако показывает, что мы имеем дело не с дихазиями, а с дорзивентральными соцветиями, именно с комбинацией моноподиальной оси и частных дихазидальных соцветий. Замечательно рано дифференцируются на соцветиях сосудистые пучки: на соцветиях с 3—4 едва образовавшимися ветвями легко проследить подхождение сосудистого пучка до самого первичного цветка, как это и изображено на таб. I рис. 20.

Дорзивентральность соцветий выражена чрезвычайно ясно так же у рода *Mugiosagra*. Я исследовал только один вид — *M. cordifolia* Liebm. и то первых стадий развития соцветий мне получить пока не удалось. Виды *Mugiosagra* культивируются давно, но почти всегда и всюду под различными названиями; так *Mugiosagra cordifolia* Liebm. была мною найдена во всех посвященных мною ботанических садах и почти всюду под неверными названиями *Urtica macrophylla*, *Boehmeria macrophylla*, *B. platyphylla*, *Urtica platyphylla* и т. д. \*. Это тем более странно, что во первых растение цветет и у нас, а во вторых его легко отличить и от *Boehmeria* и от других *Urticaceae* по весьма характерному признаку — расположению цистолитов: у *Mugiosagra* цистолиты двудейные, тогда как у видов *Boehmeria* и у *Urtica*, схожих с нею по листьям, они шаровидные. Между прочим прекрасное изображение цистолитов *Mugiosagra* дал еще де Бари в своей сравнительной анатомии, но под названием «цистолиты *Boehmeria platyphylla*». Энглер воспроизвел в «*Natürlichen Pflanzenfamilien*» рисунок де Бари с тем же названием растения, хотя сам же говорит, что у *Boehmeria* цистолиты «punktförmig». От *Urticaceae* с линейными цистолитами виды *Mugiosagra* легко отличаются тем, что у них цистолиты располагаются лучисто по отношению к довольно редким волоскам верхней поверхности листа, вследствие чего лист даже при рассматривании в лупу получает весьма характерный рисунок \*\*. Цветущий же растения легко отличить от других

\* Из Вюрцбургского ботанического сада, оно было мне прислано под именем *Urtica caracasana*, за каковую ее принял и Гебель (II, стр. 38).

\*\* *Cystolitis linearibus a basi pilorum paginae superioris radiantibus* (Weddel I).

видовъ кропивныхъ, такъ какъ ихъ повислая, слабо развѣтвленныя соцвѣтія, покрытыя массой мелкихъ цвѣточковъ имѣють совершенно характерное строеніе. Уже Веддель обратилъ вниманіе на эти соцвѣтія и, при описаніи соцвѣтій кропивныхъ, говорить слѣдующее (Weddel I, стр. 17): «Ось этихъ соцвѣтій, обыкновенно простая, нерѣдко развѣтвлена, причемъ иногда дихотомически; послѣдній случай мы находимъ напр. у женскихъ соцвѣтій *Mugiosagra*, напоминающихъ въ этомъ отношеніи соцвѣтія *Dicranostachys* среди *Artocagreae*; быть можетъ раздвоеніе оси у этихъ соцвѣтій можно было бы сравнить съ тѣмъ, что представляютъ многія безсѣмядольныя растенія». Не менѣе интересны цвѣтки и ихъ расположеніе на оси. Веддель, и всѣ остальные систематики (напр. Бентамъ и Гукеръ) считаютъ, что женскіе цвѣтки у *Mugiosagra* безъ околоцвѣтника; Веддель напр. говоритъ слѣдующее: «два маленькихъ прицвѣтника, которые находятся иногда въ числѣ двухъ, иногда въ числѣ четырехъ подъ женскими цвѣтками *Mugiosagra*, нужно скорѣе считать за принадлежащія оси, на которой сидитъ цвѣтокъ \*, чѣмъ за цвѣточный покровъ. Я прибавлю здѣсь, что Бентамъ, хотя и описываетъ эти листочки какъ околоцвѣтникъ, тѣмъ не менѣе высказываетъ предположеніе, что они могутъ быть и прицвѣтниками; во всякомъ случаѣ рѣшить этотъ вопросъ представляется дѣломъ нелегкимъ» (Weddel I, стр. 484). На этомъ основаніи цвѣтки *Mugiosagra* представляютъ по Ведделю (I, стр. 18), «маленькую циму въ состояніи ея наибольшей простоты; стоитъ теперь только замѣнить эти двуприцвѣтниковыя цвѣтки клубочками цвѣтковъ и мы получимъ колосовидныя соцвѣтія, кисти или метелки, кто какъ ихъ хочетъ назвать, то прямо стоячія, то повислая — соцвѣтія большого числа другихъ *Urticaceae*». Если мы припомнимъ, что Веддель считалъ ось соцвѣтія за неопредѣленную, то, надо сознаться, относительно пониманія морфологическаго характера соцвѣтій кропивныхъ, онъ былъ ближе къ истинѣ, чѣмъ большинство морфологовъ послѣ него. Всѣ позднѣйшіе систематики (Бентамъ и Гукеръ, Энглеръ, Байонъ) ограничились повтореніемъ діагноза Ведделя. Бентамъ и Гукеръ (Genera III), пишутъ напр. «flos ? perianthium 0, nisi bracteaе 2 sub

\* Flores breviter pedicellati.

учен. зап. отд. естеств.-истор., вып. 12.

ovario opposito additus interdum 2 minimis pro sepalis habendae». Байонъ и Энглеръ говорятъ тоже.

Исторія развитія до сихъ поръ не была изслѣдована, такъ какъ Гебель (II) говоритъ лишь, что *Urtica sagasana* \* «замѣчательна тѣмъ, что вѣтви соцвѣтій сильно загнуты внутрь; вѣтвление и здѣсь строго дорзивентральное». Къ сожалѣнію мнѣ не удалось до сихъ поръ найти первыхъ стадій развитія, такъ какъ растеніе въ оранжереяхъ приноситъ соцвѣтія въ паузахъ лишь 2—3 листьевъ и въ цвѣтущемъ состояніи было найдено только въ садахъ Бонна, Вюрцбурга и Неаполя. Самыя молодыя соцвѣтія имѣли уже готовые вѣтви, но во всякомъ случаѣ были достаточно удобны, чтобы подтвердить наблюденіе Гебеля о дорзивентральномъ заложеніи вѣтвей. Взрослыя соцвѣтія дѣйствительно какъ будто дихотомически развѣтвлены, но это происходитъ лишь вслѣдствіе сильнаго развитія вѣтвей. Концы вѣтвей и главной оси сильно загнуты внутрь (таб. I рис. 21) \*\*, и это обстоятельство вмѣстѣ съ необыкновенно сильнымъ развитіемъ прицвѣтниковъ необычайно затрудняетъ изслѣдованіе порядка заложенія цвѣтковъ и частичныхъ соцвѣтій. Несмотря на всѣ мои усилія я могъ только опредѣлить, что на концѣ оси (или вѣтвей) дорзивентрально возникаютъ справа и слѣва бугорки, предшествуемые прицвѣтниками, возникающими по бокамъ оси какъ и у *Urtica sapparina* или *Larortea*. Затѣмъ около бугорка образуется новый прицвѣтникъ, немедленно его прикрывающій, а затѣмъ и рядъ другихъ. Судя по поперечнымъ и продольнымъ разрѣзамъ (таб. I рис. 21 и 22), я думаю, что и здѣсь образуются частныя дихазіальныя соцвѣтія, напр. какъ у *Urtica methuanae*, но имѣется ли здѣсь такое же интеркалярное образованіе бугорковъ, какъ у этой кропивы, или новые бугорки возникаютъ лишь на концѣ—какъ у *Girardinia* — этого выяснитъ съ достовѣрностью мнѣ не удалось. Во всякомъ случаѣ очевидно, что соцвѣтія *Mugiosagra* состоятъ изъ неопредѣленной, вѣтвящейся оси и многоцвѣтковыхъ, а не одноцвѣтковыхъ, какъ

---

\* То есть *Mugiosagra cordifolia*.

\*\* Явленіе это весьма замѣчательно, такъ какъ у всѣхъ другихъ *Urticaceae* концы оси и вѣтвей загнуты наружу, что имъ и придаетъ столь большое сходство съ завитками бурачниковыхъ (ср. напр. соцвѣтія *Girardinia*, *Weddel* I).



думалъ Веддель, цимозныхъ частныхъ соцвѣтій. Но въ такомъ случаѣ и прицвѣтнички около цвѣтковъ должны получить иное объясненіе; мнѣ кажется, что рис. 23—25 (таб. I) достаточно ясно показываютъ полнѣйшее сходство ихъ возникновенія съ возникновеніемъ листовъ околоцвѣтника кропивныхъ. Обстоятельство, что этихъ «bractéoles» то двѣ, то четыре, такъ же говоритъ въ пользу моего объясненія. То что эти листочки околоцвѣтника остаются маленькими, тоже не должно удивлять насъ, такъ какъ сильное и раннее развитіе завязи и слабое развитіе листочковъ околоцвѣтника мы видѣли уже у цвѣтковъ *Fleurya* и *Larortea*.—Въ развитомъ состояніи соцвѣтія *Mugiosagra* довольно сильно скручиваются, вслѣдствіе чего цвѣтки, заложенные лишь на одной сторонѣ соцвѣтія, торчатъ во всѣ стороны. Скручиванію оси, какъ кажется, помогаютъ довольно мощно развитыя слизевыя трубки, расположенныя по обѣ стороны сосудистаго пучка. Образование слизи въ клѣточкахъ начинается, какъ и у соцвѣтій всѣхъ остальныхъ *Urticaceae*, весьма рано; затѣмъ при растягиваніи соцвѣтія вытягиваются и слизевыя клѣточки, отчасти сливающіяся другъ съ другомъ и достигающія длины 1 ст. и болѣе \*. Соцвѣтія всѣхъ видовъ *Mugiosagra* устроены, судя по гербарнымъ экземплярамъ (гербаріи Парижскій и Декандоля), совершенно одинаково. Женскіе цвѣтки отличаются лишь тѣмъ, что у нѣкоторыхъ видовъ (напр. *M. stipitata*) завязь сидитъ на короткой ножкѣ; это обстоятельство и побудило вѣроятно Ведделя, не видѣвшаго *M. cordifolia*, считать два листка околоцвѣтника за прицвѣтнички.

Мнѣ остается еще рассмотретьъ соцвѣтія двухъ, пожалуй, наиболѣе оригинальныхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ чрезвычайно естественныхъ родовъ, именно *Dorstenia* и *Ficus*. Всѣ морфологи и систематики считали и считаютъ соцвѣтія *Dorstenia* за переходную форму къ соцвѣтіямъ *Ficus*; въ этомъ разногласіи нѣтъ, но есть

---

\* Для измѣренія длины слизевыхъ клѣточекъ служилъ слѣдующій простой способъ: куски оси соцвѣтія въ 3—4 сант. длиною, разрѣзанные вдоль, обрабатывались слабой жавелевой водой 24 час. Просвѣтленные препараты подвергались дѣйствию очень слабого раствора гематоксилина, причемъ слизевые ходы, неразрушенные жавелевой водой, окрашивались весьма интенсивно и ихъ легко было изслѣдовать на всемъ протяженіи.

разногласіе въ томъ, за что считать соцвѣтія *Dorstenia*. Большинство систематиковъ и морфологовъ считаетъ эти соцвѣтія за цимозныя. Главнымъ доводомъ въ пользу этого воззрѣнія служить съ одной стороны группировка цвѣтковъ на соцвѣтіяхъ *Dorstenia*, съ другой сравненіе этихъ соцвѣтій съ соцвѣтіями *Elatostemum* и *Procris*, дѣйствительно, какъ я указалъ выше, часто весьма похожихъ на соцвѣтія *Dorstenia*, и, наконецъ, отчасти и данныя исторіи развитія. Особенность группировки цвѣтковъ на соцвѣтіяхъ *Dorstenia* и *Ficus* заключается въ томъ, что центръ соцвѣтія занятъ женскимъ цвѣткомъ, около котораго группируются мужскіе; остальные женскіе цвѣтки располагаются болѣе или менѣе правильно концентрически вокругъ перваго и также окружены мужскими. Эта особенность группировки цвѣтковъ на соцвѣтіяхъ *Dorstenia* была замѣчена уже давно и различные морфологи старались ее объяснить. Треюль причислялъ эти соцвѣтія къ своимъ центрифузальнымъ соцвѣтіямъ (Trécul I, стр. 178), Пейэ же и Байонъ считаютъ ихъ за видоизмѣненныя сложные цимы. Въ пользу своего воззрѣнія Байонъ приводитъ и данныя исторіи развитія, добытыя имъ для *D. Ceratosanthes* var. *multiformis*. Какъ сказано выше (стр. 6), описаніе исторіи развитія къ сожалѣнію весьма кратко и не сопровождается рисунками. Согласно Байону оба столь характерные развилка соцвѣтій этого вида происходятъ благодаря поперечному росту первоначально цилиндрическаго примордія \*. Цвѣтковые бугорки появляются на поверхности этихъ крыльевъ далеко одинъ отъ другого и первымъ дифференцируется бугорокъ въ центрѣ между двумя крыльями; каждый бугорокъ становится центромъ небольшого цимознаго соцвѣтія, такъ какъ около него появляются поздиѣ новые цвѣточные бугорки. При этомъ «обыкновенно центральный цвѣтокъ влубочка (происшедшій изъ цвѣточного бугорка первой серіи) женскій, тогда какъ окружающіе его мужскіе». Байонъ подтверждаетъ т. обр. наблюденіе Пейэ, что у *Dorstenia* (и у *Ficus*) между первичными цвѣточными бугорками появляются новые и что, слѣдовательно, эти

---

\* Baillon III, стр. 227. „Plus tard c'est sur ses deux côtés, que le receptacle s'évase en forme d'ailes et telle est l'origine de deux longues branches de l'espèce de fourché, qu'il représente“.

соцвѣтія, въ противоположность мнѣнію Трекюля, скорѣе смѣшаннаго характера, именно сложныя цимы.

Исслѣдованія Байона легли въ основу описанія соцвѣтій *Dorstenia*, даннаго Эйхлеромъ (I), считавшимъ однако соцвѣтія *Dorstenia* за сходныя съ соцвѣтіями *Sesgoria* и состояща, слѣдовательно, изъ простой цимы со слившимися вѣтвями; по Эйхлеру «раздвоенная (напр. у *D. Seratosanthes*) форма плоскихъ соцвѣтій позволяетъ предполагать дихазіальное начало цимы». Совершенно сходны съ описаніями Эйхлера описанія, даваемые Бюро, Энглеромъ, Паксомъ и большинствомъ другихъ морфологовъ и систематиковъ; наоборотъ въ нѣкоторыхъ, и притомъ новыхъ и наиболѣе распространенныхъ, руководствахъ ботаники соцвѣтія *Dorstenia* и *Ficus* причисляются къ ботрическимъ. Такъ напр. Ванъ Тигемъ (I, стр. 369) и Франкъ (I, стр. 279) относятъ ихъ къ типу соцвѣтій головокъ или корзинокъ (*capitulum*), столь обыкновенныхъ у сложноцвѣтныхъ растений. Какъ бы середину между этими ботаниками занимаетъ Вармингъ (I, стр. 356), считающій соцвѣтія *Dorstenia* за цимозныя, соцвѣтіе же винной ягоды описывающій такъ: «соцвѣтіе представляетъ грушевидную мясистую главную ось \*, на внутренней сторонѣ которой сидятъ цвѣтки; это соцвѣтіе есть въ нѣкоторомъ родѣ *юлооска* съ полой осью (*receptaculum*), причемъ кроющіе листья головки окружаютъ отверстие ведущее внутрь (во всякомъ случаѣ однако это не простая головка, а состоящая изъ сросшихся цимозныхъ соцвѣтій)».

Къ совершенно инымъ взглядамъ пришелъ Гебель въ своей работѣ о развитіи дорзивентральныхъ побѣговъ (Goebel I, 383). Онъ изслѣдовалъ очень подробно исторію развитія соцвѣтій у *Dorstenia caulescens* и показалъ, что у этого вида соцвѣтія развиваются совершенно своеобразно и нѣтъ даже намека на цимозный характеръ соцвѣтія. По Гебелю плоскія соцвѣтія этого вида *Dorstenia* происходятъ благодаря возникновенію на периферіи, первоначально цилиндрическаго, первичнаго бугорка соцвѣтія цѣлаго кольца вегетационныхъ пунктовъ при одновременномъ замираніи долевого роста на вершинѣ конуса. Эти новые вегетационные пункты возникаютъ одинъ за другимъ и обладаютъ способностью

---

\* Переведено не точно „стебель“.

дѣлаться дихотомически, причемъ между двумя новообразовавшимися точками роста появляется листовое образование (такъ наз. *bracteale* систематиковъ). Такъ какъ первый вегетационный пунктъ появляется на сторонѣ, обращенной къ главной оси, то вершина бугорка дѣлается косою и наконецъ принимаетъ направленье почти параллельное оси бугорка (ср. Goebel I, Taf. XI, Fig. 25—30); на этой косою, по Гебелю брюшной, поверхности возникаютъ цвѣточные бугорки безъ всякаго порядка и, повидимому, сразу нѣсколько. На основаніи такой исторіи развитія Гебель рѣшительно возстааетъ противъ воззрѣнія Эйхлера и другихъ, считавшихъ соцвѣтія *Dorstenia* за цимы со слившимися вѣтвями, и относить ихъ къ соцвѣтіямъ дорзивентральнымъ. То обстоятельство, что цвѣтковые бугорки у *Dorstenia* появляются на брюшной сторонѣ, тогда какъ у *Urtica* на спинной, конечно не можетъ считаться важнымъ отличіемъ, такъ какъ на дорзивентральность соцвѣтія это не оказываетъ вліянія.

Сравнивая исторію развитія соцвѣтій у *D. Ceratosanthes*, описанную Байономъ, съ исторіей развитія соцвѣтій у *D. caulescens*, легко замѣтить ихъ полное различіе, безъ сомнѣнія странное для видовъ одного рода. Благодаря этому обстоятельству морфологическая природа соцвѣтій *Dorstenia* можетъ до сихъ поръ считаться невыясненной и вмѣстѣ съ этимъ возникаетъ сомнѣніе въ правильности наблюденій или одного изъ авторовъ или обоихъ вмѣстѣ, что дѣлаетъ необходимой провѣрку сдѣланныхъ наблюденій. Это же различіе въ исторіи развитія соцвѣтій двухъ близкихъ видовъ дѣлало невозможнымъ какое либо априористическое заключеніе и поэтому, конечно, было интересно распространить изслѣдованіе исторіи развитія на возможно большее число видовъ; къ сожалѣнію однако я могъ изслѣдовать лишь 10 видовъ\*: *D. argentea*, *D. nervosa*, *D. caulescens*, *D. Dracaena*, *D. Contrayerva*, *D. erecta*, *D. multiformis* (var. *Ceratosanthes* и v. *simplex*), *D. Massoni* и *D. Barteri*.

Мнѣ удалось показать, что первыя стадіи исторіи развитія соцвѣтій у различныхъ видовъ вполне сходны и не отличаются

---

\* Приблизительно изъ 45 извѣстныхъ.

отъ начальныхъ стадій развитія напр. *Artocarpus*. Въ своемъ предварительномъ отчетѣ (Golenkin I, стр. 120) я указалъ на одну характерную особенность листьевъ *Dorstenia*, именно на образование особыхъ вторичныхъ прилистниковъ, возникающихъ, какъ мнѣ казалось, раньше образования общаго примордія и прикрывающихъ затѣмъ соцвѣтіе и почку.

Дѣйствительно, разрѣзы, проведенные черезъ вершину стебля (Golenkin I, Taf. XI—XII, Fig. 15), указывали какъ будто, что эти образования возникаютъ изъ основанія листа, а не изъ примордія. Я ихъ сравнилъ съ *stipellae* нѣкоторыхъ цвѣтковыхъ растений. Теперь, изслѣдовавъ болѣе обильный матеріалъ, я долженъ измѣнить свой взглядъ, такъ какъ эти quasi—*stipellae* представляютъ кроющіе листья ( $\alpha$  и  $\beta$ ) соцвѣтія. Дѣло въ томъ, что эти кроющіе листья возникаютъ, когда примордій почти не возвышается надъ окружающей тканью, т. что дѣйствительно трудно сказать, образуются ли кроющіе листья на примордіи или около него; они помѣщаются не другъ противъ друга на противоположныхъ концахъ примордія, но сдвинуты нѣсколько на вѣшнюю поверхность его совершенно такъ же какъ и кроющіе листья напр. *Parietaria*. Во всякомъ случаѣ они возникаютъ въ пазухѣ листа близъ примордія и лишь при дальнѣйшемъ ростѣ сливаются съ основаніемъ листа настолько, что на разрѣзахъ кажутся происшедшими изъ его основанія. У нѣкоторыхъ видовъ они развиваются чрезвычайно сильно и сполна закрываютъ молодое соцвѣтіе и вегетативную почку; у *D. Massoni* я ихъ не нашелъ.

Послѣ образования кроющихъ листьевъ примордій дѣлится на два бугорка, изъ которыхъ одинъ даетъ соцвѣтіе, другой вегетативную почку, и, уже начиная съ этой стадіи, соцвѣтія различныхъ видовъ развиваются различно.—У *D. argentea*, *D. peruviana* и *D. egesta*, имѣющихъ столовидныя соцвѣтія, вмѣсто конуса наростанія начинаетъ развиваться кольцо ткани подъ нимъ, вслѣдствіе чего вершина бугорка дѣлается плоской и даже вогнутой. По краю этой поверхности возникаютъ листовыя образования (прицвѣтники); раньше всѣхъ образуется прицвѣтникъ на сторонѣ, отвращенной отъ вегетативной почвы, затѣмъ второй почти противъ него и т. д., какъ я это указалъ на Taf. XI—XII, рис. 9—11 (Golenkin I). При этомъ плоская поверхность растеть и интер-

калярно и при помощи кольца эмбриональной ткани; между ранѣе образовавшимися прицвѣтниками возникаютъ промежутки, на которыхъ сейчасъ образуются новые прицвѣтники, закрывающіе поверхность. Подъ этими прицвѣтниками, на плоской поверхности, возникаютъ бугорки цвѣтковъ и первый бугорокъ возникаетъ почти въ центрѣ поверхности; остальные бугорки иногда располагаются такъ, что напоминаютъ дихазіальное расположение бугорковъ у *Elatostemum*, но чаще такой правильности не замѣчается. Затѣмъ плоское соцвѣтіе растетъ и при помощи периферического кольца камбія и интеркалярно и, соотвѣтственно этому, бугорки развиваются центрифугально и возникаютъ между вновь образовавшимися. Такимъ образомъ я могу подтвердить показанія Пейэ и Байона; точно такъ же вѣрными оказываются ихъ показанія относительно пола цвѣтковъ: женскіе цвѣтки образуются только изъ первичныхъ цвѣтковъ и ихъ повтому немного (8—10).

Нѣкоторое отличіе отъ только что описанныхъ видовъ представляютъ соцвѣтія *D. Barteri*, имѣющія правильную 4-угольную форму. Эта 4-угольность начинаетъ однако дѣлаться замѣтной лишь по достиженіи соцвѣтіемъ извѣстной величины и, повидимому, является слѣдствіемъ болѣе сильнаго роста у четырехъ первыхъ прицвѣтниковъ его.

Соцвѣтія видовъ *D. Contrayerva*, *D. Dracaena*, *D. caulescens* и *D. multiformis* v. *simplex* отличаются въ своемъ развитіи лишь тѣмъ отъ предыдущихъ видовъ, что первый изъ вновь заложённыхъ вегетационныхъ пунктовъ и ближайшіе къ нему, отвращенные отъ вегетативной почки, развиваются быстро, чѣмъ лежащіе на противоположной сторонѣ. Благодаря этому обстоятельству получается косая поверхность, наклоненная первоначально къ вегетативной почкѣ, а затѣмъ, вслѣдствіе вращенія соцвѣтія, наружу. Такимъ образомъ первоначальное положеніе косой поверхности иное, чѣмъ это указываетъ для *D. caulescens* Гебель, очевидно не имѣвшій самыхъ молодыхъ соцвѣтій; это обстоятельство, конечно, говоритъ противъ признанія соцвѣтій *Dorstenia caulescens* за дорзивентральныя. На этой косой поверхности развиваются цвѣточные бугорки совершенно такъ же какъ у предыдущихъ видовъ; затѣмъ, благодаря неравномѣрному росту отдѣльныхъ частей, соцвѣтія *D. Contrayerva*, *caulescens*, *Dracaena* при-

нимають свой неправильно угловатый контуръ. Соцвѣтія *D. multiformis* var. *simplex* отличаются отъ остальныхъ тѣмъ, что вытянуты довольно сильно въ длину, благодаря значительной разницѣ въ энергіи роста верхняго и нижняго краевъ соцвѣтія.— Если мы теперь себѣ представимъ, что ростъ будетъ первое время наиболѣе энергичнымъ лишь у двухъ первыхъ прицвѣтниковъ, возникающихъ другъ противъ друга, то тогда бугорокъ получить верхнюю поверхность вытянутую поперекъ. Такой случай мы имѣемъ у *D. Massoni*, гдѣ все соцвѣтіе подъ конецъ принимаетъ странную и съ биологической точки зрѣнія загадочную форму, напоминающую нѣскольکو маленькую зеленую змѣю съ широко раскрытой пастью (ср. таб. I рис. 26). Первые два прицвѣтника развиваются въ оба придатка (а и b), остальные же не развиваются; края соцвѣтія остаются гладкими, но разрастаются въ видѣ двухъ валиковъ, первоначально закрывающихъ поверхность, образующую цвѣтки. Затѣмъ оба валика разгибаются и получается плоская поверхность усаженная цвѣтками. Прослѣдить совершенно точно и подробно порядокъ возникновенія цвѣтковыхъ бугорковъ мнѣ не удалось, но, безъ сомнѣнія, и здѣсь первый бугорокъ возникаетъ въ серединѣ соцвѣтія (ср. Golenkin I, Taf. XI—XII Fig. 23—29). И здѣсь женскіе цвѣтки занимають середину соцвѣтія и окружены мужскими.

Представимъ теперь себѣ, что, послѣ возникновенія перваго новаго вегетационнаго пункта на коническомъ бугоркѣ соцвѣтія и возникновенія перваго на немъ листового образованія, получившіеся вслѣдствіе этого два новыхъ (т. е. уже вторичныхъ) вегетационныхъ пункта начнутъ расти съ наибольшей энергіей, тогда, конечно, вершина соцвѣтія дастъ развилокъ. И дѣйствительно, подобный случай мы имѣемъ у *D. multiformis* var. *Ceratanthus*. Соцвѣтія этого вида развиваются такимъ образомъ: на коническомъ бугоркѣ соцвѣтія образуется, совершенно какъ у *D. argentea*, первый прицвѣтникъ; два вегетационныхъ пункта по обѣ стороны этого прицвѣтника растутъ весьма быстро и получается два цилиндрическихъ образованія, по наружнымъ краямъ которыхъ развиваются новые прицвѣтники. Затѣмъ такіе же прицвѣтники образуются и на внутреннихъ, первоначально соприкасавшихся, краяхъ. Одновременно съ этимъ появляется прицвѣтникъ на обращенной

къ вегетативной почкѣ сторонѣ, прямо прѣтивъ перваго прицвѣтника, и нижній край соцвѣтія тоже начинается разрастаться. Только послѣ образованія на внутреннемъ краѣ прицвѣтниковъ на соцвѣтіи появляются цвѣточные бугорки и при томъ, какъ это впрочемъ и слѣдовало ожидать, начиная отъ мѣста развѣтвленія его. Вѣтви соцвѣтія, сдавленные кроющими листьями, загибаются внутрь и закручиваются на своихъ концахъ \*. *D. Ceratosanthes* встрѣчается и съ 4-мя развилками. Развитие этой формы отличается отъ обыкновенной тѣмъ, что развивается четыре вегетационныхъ пункта: два у перваго прицвѣтника, и два у прицвѣтника, возникающаго на примордіи какъ разъ противъ перваго. Около этого втораго прицвѣтника точно такъ же образуется два вегетационныхъ пункта, развивающихся такъ же какъ и два первые. Въ неразвитомъ соцвѣтіи цвѣтоносныя поверхности первоначально прилегаютъ другъ къ другу.

Соцвѣтія *D. Massoni* и *D. Ceratosanthes* являются наиболѣе странными типами среди соцвѣтій всѣхъ дорстеній. Всѣ остальные, неизслѣдованныя мною формы, вполнѣ сходны или съ такими формами какъ *D. caulescens* и *D. Contrayerva*, или съ такими какъ *D. argentea* и *D. nervosa*. Вѣроятно и развитие ихъ будетъ происходить схоже съ однимъ изъ вышеописанныхъ типовъ, насколько это, конечно, можно судить на основаніи изученія гербарныхъ экземпляровъ.

Такимъ образомъ, уже изъ изложеннаго выше ясно видно, что всѣ разнообразныя формы соцвѣтій *Dorstenia* могутъ быть выведены съ большею или меньшею легкостью одна изъ другой и, пожалуй, всѣ сведены къ какой нибудь одной формѣ, наур. округлой у *D. argentea*. Въмѣстѣ съ тѣмъ очевидно, что мы не имѣемъ никакого права считать эти соцвѣтія ни за простые дихазіи со слившимися вѣтвями, какъ это дѣлали Эйхлеръ и другіе, ни за сложныя цимы, за которыя ихъ принимаетъ Байонъ, такъ какъ развитие ихъ идетъ вполнѣ своеобразнымъ путемъ. Иное дѣло будетъ, если мы поставимъ себѣ вопросъ—откуда же произошли эти странныя формы, какія соцвѣтія нужно считать за исходныя при ихъ образованіи. Сопоставляя все вышесказанное, мы на

---

\* Cp. Golenkin I, Taf. XI—XII. Fig 18—22.



основаніи только одной исторіи развитія не могли бы причислить соцвѣтій *Dorstenia* ни къ одному изъ существующихъ типовъ соцвѣтій, но, сравнивая эту исторію развитія съ исторіей развитія соцвѣтій у *Sesuvia*, *Artocarpus*, *Broussonetia*, приходится считать за исходную форму—дихазій. Единственными фактами, говорящими въ пользу этого предположенія, я считаю, съ одной стороны—положеніе перваго и втораго прицвѣтниковъ, совершенно соответствующее мѣсту образованія такихъ же прицвѣтниковъ у *Sesuvia* или у *Artocarpus*, съ другой—положеніе перваго цвѣтковаго бугорка приблизительно въ центрѣ соцвѣтія; но и только, такъ какъ образованіе позднѣйшихъ бугорковъ даже у совершенно правильныхъ формъ какъ *D. argentea* и *D. peruvosa* идетъ совершенно не по дихазіальному типу (ср. напр. *Golenkin* I Taf. XI—XII, Fig. 14 a b). Въ этомъ и состоитъ крупное отличіе соцвѣтій *Dorstenia* отъ несомнѣнно дихазіальныхъ соцвѣтій *Elatostemum*, съ которыми ихъ постоянно сравниваютъ. Дѣйствительно, какъ мы видѣли выше, на соцвѣтіяхъ *Elatostemum* можно прослѣдить, что образованіе цвѣтковъ происходитъ приблизительно до 16-го развѣтвленія по дихазіальному типу; у соцвѣтій *Dorstenia* этого нѣтъ. Пожалуй, въ пользу дихазіальнаго или цимознаго происхожденія соцвѣтій *Dorstenia* говорятъ также и ходъ сосудистыхъ пучковъ въ соцвѣтіи. Особенно ясно удвоеніе сосудистыхъ пучковъ у *D. argentea*, соцвѣтія которой ближе другихъ, изслѣдованныхъ мною, подходятъ къ типу дихазія. Ходъ пучковъ ясенъ изъ приложенныхъ рисунковъ (рис. 7). Но уже у *D. Contrayerva* такой пра-

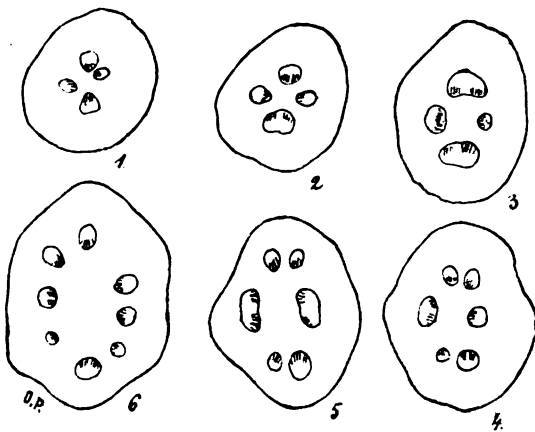


Рис. 7.

вильности не наблюдается, такъ какъ въ цвѣтоносъ входитъ не четыре, а шесть пучковъ, дающихъ восемь, изъ которыхъ четыре отходятъ въ нижнюю часть соцвѣтїа, а остальные 4, раздѣлившись предварительно на 8, въ верхнюю (рис. 8 и 9).



Рис. 8.

Перейдемъ теперь къ описанію нѣкоторыхъ соцвѣтїй *Ficus*, столь близко стоящихъ къ соцвѣтїямъ *Dorstenia*. Я не буду останавливаться на всѣхъ объясненїяхъ, дававшихся различными морфологами для этихъ странныхъ формъ, тѣмъ болѣе что уже касался этого вопроса и, кромѣ того, всѣ эти объясненїя подробно разобраны въ работѣ Гебеля (I, стр. 387); \* передамъ поэтому только сущность наблюденїй этого послѣдняго. Исторїа развитїя соцвѣтїй *Ficus Carica* показываетъ, по Гебелю, совершенно ясно, что никакого слиянїя осей дихазїа или сложной цимы здѣсь не имѣется; соцвѣтїе въ первый моментъ развитїя представляетъ со-

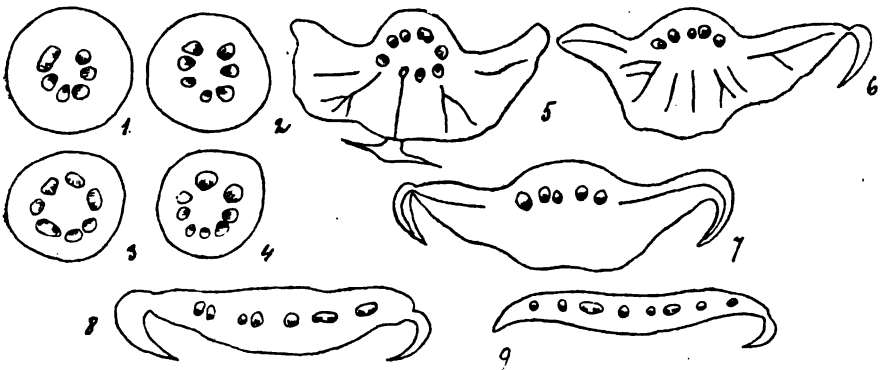


Рис. 9.

вершено такой же бугорокъ, какъ и у *Dorstenia*, но затѣмъ на немъ появляется кольцо вставочнаго камбіа, благодаря дѣятельности котораго первоначально коническое соцвѣтїе превращается въ чашевидное и, наконецъ, въ бокальчатое, столь характерное для этого рода. На многочисленныхъ примѣрахъ Гебель показалъ, что вторичный вставочный камбїй подобнаго рода не представ-

\* Ср. также Golenkin I, стр. 124.

ляетъ чего нибудь исключительнаго, свойственнаго только роду *Ficus* (ср. Goebel I, стр. 391—393). Благодаря дѣятельности этого камбія получаются два направленія новообразованій—одно, центрифугальное, для бугорковъ цвѣтковыхъ,—и другое, центрипетальное, для прицвѣтниковъ, закрывающихъ входъ въ винную ягоду. Но, кромѣ того, благодаря интеркалярному росту дна соцвѣтія, между ранѣе образовавшимися первичными бугорками появляются интеркалированные вторичные и даже третичные бугорки, какъ это показали еще Пейэ и Байонъ. Такимъ образомъ, по Гебелю, исторія развитія соцвѣтій *Ficus* не представляетъ ни одной стадіи, которая могла бы служить указаніемъ на родство этихъ соцвѣтій съ ди-хазіальными. На первый взглядъ исторія развитія соцвѣтій *Ficus* отличается въ значительной степени даже отъ исторіи развитія соцвѣтій *Dorstenia*; можно однако найти и признаки сходства. Къ числу такихъ признаковъ Гебель относитъ краткость дѣятельности первоначальной точки наростанія, возникновеніе новыхъ точекъ (у *Dorstenia* отдѣльныхъ, у *Ficus* цѣлаго кольца) и сходство образованія цвѣточныхъ бугорковъ и листьевъ у обоихъ родовъ. Отчасти на основаніи этого сходства Гебель (I, стр. 393) причисляетъ и соцвѣтія *Ficus* къ числу дорзивентральныхъ соцвѣтій. Вопросъ о происхожденіи соцвѣтій *Ficus* и *Dorstenia* онъ оставляетъ открытымъ.

Мнѣ удалось изслѣдовать нѣсколько видовъ *Ficus* и я могу подтвердить почти всѣ данныя Гебеля. При образованіи соцвѣтій въ пазухѣ листа возникаетъ валикъ меристематической ткани; у однихъ видовъ (*F. Carica*, *F. quercifolia*, *F. exasperata*) валикъ дѣлится на два бугорка и, почти одновременно, на бугоркахъ появляются нѣсколько сдвинутыя на наружную поверхность листовыя образованія. Такое положеніе и время появленія, этихъ листовыхъ образованій, по мнѣнію Гебеля, говорятъ достаточно убѣдительно противъ предположенія Эйхлера, что соцвѣтія *Ficus* возникаютъ изъ кроющаго листа вегетативной почки. На дѣлѣ однако мы здѣсь имѣемъ случай совершенно аналогичный тому, что мы видѣли раньше у *Parietaria*, *Pellionia*, *Pouzouma* и др.; дѣйствительно, у другихъ видовъ *Ficus* (напр. *F. Minahassae*) на валикъ примордія сперва появляются кроющіе листья  $\alpha$  и  $\beta$  и уже затѣмъ валикъ раздѣляется на три бугорка, изъ которыхъ одинъ даетъ вегетативную почку, а другіе два соцвѣтія. У всѣхъ изслѣ-

дованныхъ видовъ *Ficus* соцвѣтіе первоначально представляетъ коническій бугорокъ, на которомъ послѣдовательно, совершенно какъ и у *Dorstenia*, залагаются прицвѣтники. Дѣятельность вставочнаго кольца эмбриональной ткани начинается, повидимому, или послѣ образования двухъ или нѣсколькихъ прицвѣтниковъ, или одновременно съ нимъ и вслѣдствіе этого получается, что: или два прицвѣтника остаются при основаніи соцвѣтія, или прицвѣтники разсѣяны по наружной поверхности соцвѣтія (*F. Minahassae*, *F. exasperata*), или всѣ прицвѣтники собраны у входа въ соцвѣтіе (*F. Carica*, *F. quercifolia* и др.). Присутствіе двухъ прицвѣтниковъ при основаніи соцвѣтія *Ficus* Эйхлеръ считалъ за доказательство его дихазіальной природы, но мы видѣли, что эти прицвѣтники образуются не одновременно, а одинъ за другимъ. По послѣдовательности образования цвѣточныхъ бугорковъ соцвѣтія *Ficus* вполне сходны съ соцвѣтіями *Dorstenia*.

Не могу не указать на одно обстоятельство, отчасти отмѣченное уже мною раньше (*Golenkin I*, стр. 125). Когда я говорилъ о кропивныхъ съ простыми дихазіальными соцвѣтіями, то отмѣтилъ слѣдующіе случаи относительно ихъ расположенія: дихазіи помѣщаются или по одному въ пазухѣ обыкновеннаго листа (при чемъ пазушная почка развита или отсутствуетъ), или по два, или помѣщаются въ пазухахъ нѣсколько редуцированныхъ листьевъ, или листья совершенно редуцированы и цвѣтоносный побѣгъ на первый взглядъ ничѣмъ не отличается отъ соцвѣтія, особенно если побѣгъ развѣтвленъ. Просматривая многочисленные виды *Ficus*, легко убѣдиться въ полномъ сходствѣ расположенія соцвѣтій у видовъ этого рода съ только что указанными случаями; точно также соцвѣтія помѣщаются по одному или по два въ пазухахъ нормальныхъ листьевъ, или листья редуцированы, иногда до степени чешуекъ, и тогда такой цвѣтоносный побѣгъ можетъ совершенно какъ у *Boehmeria* или оставаться простымъ, или вѣтвиться (напр. *F. Minahassae* и др. (ср. *King. I, Taf. 120 etc.*). Однимъ словомъ, всѣ случаи расположенія простыхъ дихазіальныхъ соцвѣтій, которые мы видѣли у различныхъ родовъ кропивныхъ и тутовыхъ, мы находимъ у видовъ *Ficus*. Случайность или не случайность это сходство и каково его значеніе? По моему это не случайность и я склоненъ смотрѣть на это обстоя-

тельство, въ ряду другихъ доказательствъ, какъ на говорящее въ пользу предположенія о дихазіальномъ происхожденіи соцвѣтій *Ficus* и *Dorstenia*. Въ сущности говоря, нѣтъ ни одного даннаго исторіи развитія, на основаніи котораго мы могли бы сказать, что соцвѣтій *Ficus* представляютъ дихазіи или сложныя цимы со слившимися вѣтвями, какъ объ этомъ говорятъ Байонъ, Эйхлеръ, Энглеръ и др., но мы можемъ сказать, что эти соцвѣтія произошли изъ дихазіальныхъ, особенно основываясь на сходствѣ соцвѣтій *Ficus* съ соцвѣтіями *Dorstenia* \*. При этомъ наиболѣе сходными съ соцвѣтіями *Ficus* оказываются соцвѣтія *D. argentea*, *D. nervosa*, т. е. какъ разъ такія, гдѣ дихазіальная природа соцвѣтій болѣе всего замѣтна.

Сопоставимъ теперь результаты сдѣланныхъ наблюденій. Мы видѣли, что у нѣкоторыхъ представителей названныхъ семействъ соцвѣтіе представляетъ типичный дихазій (дибрахій Челавовскаго). Въ развитомъ состояніи этотъ дихазій можетъ имѣть чрезвычайно разнообразный видъ, что зависитъ отъ того или иного развитія или лучей дихазіа, или общаго цвѣтоноса, или, наконецъ, является результатомъ прямо механическихъ воздѣйствій. Собственно говоря совершенно правильныхъ дихазіевъ, какіе мы находимъ у представителей другихъ семействъ, мы у *Urticaceae* и *Moraceae* не находимъ; соцвѣтія эти всегда паушные и на нихъ рѣзко проявляются различныя фізіологическія вліянія, благодаря которымъ одна сторона соцвѣтія всегда развита сильнѣе другой; таковы напр. соцвѣтія *Pagietaria*, *Urtica urens*, *Pellionia*. Измѣненія вида соцвѣтія благодаря различному развитію лучей дихазіа и общаго цвѣтоноса сводятся къ слѣдующему: развивается цвѣтонось, но не развиваются лучи дихазіа — получается шаровидное (одиононое) соцвѣтіе *U. Dodartii* и *U. pilulifera*; развиваются лучи дихазіа, но не развивается цвѣтонось, получается соцвѣтіе *Memorialis* и *Ponzolzia*, гдѣ всѣ цвѣтоножки выходятъ какъ бы изъ подушечки эмбриональной ткани.—Уже болѣе глубокія измѣненія у рода *Elatostemum*, особенно у женскихъ соцвѣтій; здѣсь мы

---

\* Еще болѣе подтверждаетъ это мнѣніе фактъ существованія открытыхъ соцвѣтій *Ficus Carica*, не отличающихся тогда ничѣмъ отъ соцвѣтій *Dorstenia*. Ср. Goebel I, стр. 367 и Zuccarini: Ueber eine monströse Feige.

видимъ только при первыхъ дѣленіяхъ развитіе лучей дихазія, затѣмъ эти лучи не дѣлятся, растутъ въ толщину, отчасти сливаются съ прицвѣтниками дихазія, верхняя поверхность ихъ сохраняетъ свойства эмбриональной ткани и лишь на ней образуются, сохраняя дихазіальную послѣдовательность, бугорки новыхъ цвѣтковъ. Какъ мы уже видѣли раньше, то или иное развитіе прицвѣтниковъ дихазія имѣетъ весьма сильное вліяніе на внѣшній видъ развитого соцвѣтія, являющагося то сжатымъ и прикрытымъ этими прицвѣтниками, то совершенно плоскимъ. Несомнѣнно дальнѣйшую стадію измѣненія соцвѣтія *Elatostemum* представляютъ женскія соцвѣтія *Procris*, такъ какъ здѣсь только первые цвѣтки залагаются по дихазіальному типу, затѣмъ уже начинается разрастаться весь бугорокъ соцвѣтія и на его поверхности возникаютъ новые цвѣтки уже безъ всякаго порядка. Что женскія соцвѣтія *Procris*—дихазіи, видно и по совершенно нормальному положенію первыхъ прицвѣтниковъ его. За еще болѣе удалившееся по тому же направленію отъ типичнаго дихазія соцвѣтіе мы можемъ считать соцвѣтіе *Broussonetia raruifera*, хотя, надо сознаться, исторія развитія, изслѣдованная столь хорошо Байономъ, всѣ данныя котораго я могу подтвердить, не даетъ намъ почти никакихъ основаній для сужденія о характерѣ этого соцвѣтія. Въ самомъ дѣлѣ, какъ мы видѣли (ср. стр. 6) бугорокъ соцвѣтія начинаетъ увеличиваться въ объемъ ранѣе образованія цвѣтковъ; прицвѣтниковъ, по положенію которыхъ можно было бы судить о дихазіальной природѣ соцвѣтія, не имѣется; первый цвѣтковый бугорокъ образуется на вершинѣ бугорка соцвѣтія, но остальные бугорки возникаютъ не по дихазіальной послѣдовательности. Если тѣмъ не менѣе я отношу эти соцвѣтія къ дихазіальному типу, то только на основаніи сходства ихъ положенія и развитія бугорка соцвѣтія съ соцвѣтіемъ *Procris*. \* Гораздо болѣе ясенъ дихазіальный типъ въ соцвѣтіяхъ *Sesgoria* и *Artocarpus*. У *Sesgoria* первые дѣленія происходятъ по дихазіальному типу; затѣмъ лучи

---

\* Эти данныя относятся къ женскимъ соцвѣтіямъ *Broussonetia*; такъ ли развиваются сильно отличающіеся отъ нихъ мужскія соцвѣтія я не знаю, ибо Байонъ ничего на этотъ счетъ не говоритъ, самому же мнѣ къ сожалѣнію не удалось собрать подходящій матеріалъ.

диказия, у *Elatostemum* остающиеся плоскими, расгуть в длину и дают веретеновидный тѣла съ меристематической поверхностью, на которой развиваются бугорки цвѣтковь, но уже не по дихазальной послѣдовательности. Отъ соцевтій *Cesstoria* въ соцевтіяхъ *Artocarpus* одинъ шагъ; дѣйствительно все отличие состоитъ въ томъ, что у второго, послѣ образованія двухъ прицевтничковъ, весь бугорокъ соцевтія разрастается въ такое же меристематическое тѣло какъ и у *Cesstoria*. Какъ весьма характерную особенность соцевтій обоихъ родовъ мы отмѣтили отличное положеніе первыхъ двухъ (и единственныхъ) прицевтничковъ диказій. Характерное отличие соцевтій нѣкоторыхъ видовъ *Artocarpus* отъ соцевтій *Cesstoria* представляютъ особые образования, хотя и возникающія на веретеновидныхъ осяхъ соцевтія, но не стоящія въ какомъ либо отношеніи къ цвѣткамъ и названныя мною прицевтничками.

Къ этому же измѣненному дихазальному типу мы причислимъ соцевтія *Dorstenia* и *Ficus*, однако съ оговоркой, что таковыми ихъ можно считать только съ точки зрѣнія филогенетической. Дѣйствительно, какъ мы видѣли, исторія развитія этихъ соцевтій вполне отличается отъ исторіи развитія хотя и измѣненныхъ, но все же типично дихазальныхъ соцевтій *Elatostemum* и *Procris*: соцевтія какъ *Ficus*, такъ и *Dorstenia* приобрѣли нѣкоторыя особенности, какъ напр. появленіе кольцевого или вставочнаго вегетационныхъ поясовъ и характерное расположеніе листовыхъ образований. Съ другой стороны однако, сравненіе съ соцевтіями *Cesstoria* и *Artocarpus*, особенно относительно положенія первыхъ прицевтничковъ соцевтія и ихъ развитія, даетъ нѣкоторое основаніе считать соцевтія *Dorstenia* и *Ficus* за происшедшія изъ дихазіевъ. Въ этомъ отношеніи я значить согласенъ съ мнѣніемъ Эйхлера и Энглера, относившихъ эти соцевтія къ дихазіевъ, съ тою только разницею, что не могу признать, что это дика «у второй вѣтви оси слѣзаетъ въ обидную массу («Kuchen») и эта масса возмудась и замугудлась наверху, такъ что вѣтви перешли на внутреннюю сторону» (ср. Eichler I, стр. 59). Исторія развитія показываетъ, что это слѣзаніе идетъ совершенно своеобразнымъ путемъ. При рѣшеніи вопроса о томъ, куда относить и за что считать то или иное соцевтіе мы можемъ руководствоваться между прочимъ и

слѣдующимъ принципомъ: для морфолога и систематика важно знать не только изъ какого типа произошло данное соцвѣтіе, но и что это соцвѣтіе въ настоящую минуту представляетъ. Если мы станемъ смотрѣть на дѣло съ этой точки зрѣнія, то конечно соцвѣтія *Ficus* и *Dorstenia* придется выдѣлить въ особый типъ соцвѣтій, но тогда также придется поступить и съ цѣлымъ рядомъ другихъ соцвѣтій, что поведетъ къ совсѣмъ нежелательному умноженію типовъ.

Какъ мы видѣли раньше, у нѣкоторыхъ родовъ, имѣющихъ дихазіальныя соцвѣтія, происходитъ иногда редуція подпирющихъ листьевъ у цвѣтоноснаго побѣга, вслѣдствіе чего этотъ цвѣтоносный побѣгъ приобретаетъ внѣшній видъ соцвѣтія (*Boehmeria*, въ меньшей степени *Humulus*, нѣкоторыя *Pouzolzia*).

Всѣ остальные соцвѣтія относятся къ другому типу — типу дорзивентральныхъ соцвѣтій. Во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ дорзивентральное соцвѣтіе представляло комбинацію моноподіальной оси съ частными дихазіальными (брахіальными по системѣ Челаковского) соцвѣтіями. Мы видѣли также, что такое дорзивентральное соцвѣтіе можетъ появиться у растений, обыкновенно имѣющихъ соцвѣтія дихазіальныя (*U. pilulifera* и *U. Dodartii*), вслѣдствіе болѣе сильнаго роста примордія соцвѣтія и запаздыванія въ образованіи цвѣтковъ. Совершенно такое же явленіе, что и у обонхъ названныхъ видовъ кропивы, мы находимъ и у другихъ родовъ, напр. у *Touchardia* (*T. latifolia* Gaud., *Urtica-seae*), и даже у представителей другихъ семействъ, входящихъ въ порядокъ *Urticinae*, напр. у видовъ *Platanus* (*P. orientalis* и *P. occidentalis*), женскія соцвѣтія котораго представляютъ всѣ формы, изображенныя мною на Taf. IX—X, Fig. 4, a—d для *U. pilulifera* (Golenkin I), и развиваются совершенно такъ же какъ и соцвѣтія названной кропивы. Остальные изслѣдованныя мною соцвѣтія отличались почти всѣ другъ отъ друга какими нибудь особенностями. Одни соцвѣтія были болѣе или менѣе вѣтвисты и ихъ вѣтви возникали на спинной поверхности оси въ видѣ двухъ рядовъ чередующихся бугорковъ; эти бугорки или прямо разрослись въ вѣтви (*Urtica dioica*, *Myriocarpa*), или бугорокъ дѣлился на два—одинъ, разросавшійся въ вѣтвь, другой—въ такъ называемый первичный цвѣтокъ (*Primablüthe* Гебеля). Во вто-



ромъ случаѣ образованіе вѣтвей третьяго порядка шло такимъ же образомъ. Изъ бугорка первичнаго цвѣтка въ иныхъ случаяхъ развивалось цѣлое дихазіальное соцвѣтіе, въ другихъ—только одинъ цвѣтокъ (*Fleurya*, *Boehmeria nivea*) и въ этомъ случаѣ, глядя на схему соцвѣтія (стр. 46), легко можно было принять, что мы имѣемъ дѣло съ симподіальнымъ соцвѣтіемъ, возникшимъ благодаря попережному болѣе сильному развитію вѣтвей. Не малое вліяніе на общій видъ соцвѣтія оказываетъ то или другое устройство частныхъ дихазіальныхъ соцвѣтій, развитіе цвѣтоножекъ и само расположеніе цвѣтковъ (у *Fleurya* и *Larortea* всѣ цвѣтки располагаются въ одной плоскости, ср. *Golenkin I*, *Taf. IX—X*, *Fig. 19*). Наибольшій интересъ представляютъ женскія соцвѣтія *Boehmeria nivea*, у которыхъ цвѣтоножки цвѣтковъ не развиваются и частныя соцвѣтія устроены какъ у *Urtica pilulifera*; вслѣдствіе этого эти соцвѣтія получаютъ большое сходство съ женскими же соцвѣтіями *Pongouma velutina*, развивающимися, какъ мы видѣли раньше, какъ типичные дихазіи. Такимъ образомъ, соцвѣтія развивающіяся одно какъ неопредѣленное, другое какъ предѣльное, могутъ получить въ развитомъ состояніи совершенно одинаковую внѣшность.—Рѣзче всего дорзивентральность выражена у соцвѣтій *Morus*, изслѣдованныхъ Байономъ (III), *Mugiosagra* и *U. membranacea*. Что соцвѣтія *Morus* дѣйствительно развиваются какъ неопредѣленные (какъ сложный колосъ), ясно уже при одномъ взглядѣ на превосходные рисунки Байона и я никакъ не могу понять, какимъ образомъ Эйхлеръ могъ ихъ подвести подъ дихазіальный типъ (*Eichler I*, стр. 58, примѣчаніе). Вершина соцвѣтія у *Morus* замираетъ не давая ни цвѣтка, ни соцвѣтія; тоже самое мы видѣли у *Mugiosagra* и у *Urtica membranacea*, у которой вершина соцвѣтія превращается въ мягкій шипикъ. У названныхъ двухъ растений соцвѣтія растутъ не только на своей вершинѣ, но и интеркалярно, причемъ спящая поверхность соцвѣтія сохраняетъ способность производить новые цвѣтковые бугорки; вслѣдствіе этого и у *Urtica membranacea* и у *Mugiosagra* мы находимъ частныя дихазіальныя соцвѣтія различныхъ возрастовъ, перепутанными между собою; поэтому кажется, что цвѣтки распускаются сразу на всемъ соцвѣтіи. •

Какъ мною уже было сказано раньше, переходъ отъ соцветій этихъ родовъ къ другимъ, напр. такимъ какъ у *Urtica* и *Fleurya*, не представляетъ никакихъ особыхъ затрудненій.

Такимъ образомъ результаты изслѣдованія сводятся къ слѣдующему.

Пользуясь данными исторіи развитія и методомъ сравненія, мы могли свести всѣ разнообразныя соцветія изслѣдованныхъ родовъ къ двумъ типамъ соцветій: дихазальному и дорзивентальному.

Мы нашли, что соцветія некоторыхъ видовъ *Boehmeria*, (исключая *B. nivea*) представляютъ не соцветія, а цветоносные побѣги.

Дорзивентральныя соцветія—соцветія сложные; они болѣе всего подходятъ въ отдѣлъ сложныхъ (гетеротипныхъ или гетеротактическихъ) соцветій Челановскаго (I, стр. 82), но безъ всякаго сомнѣнія должны занять въ этомъ отдѣлѣ совершенно самостоятельное мѣсто, какъ сложная группа соцветій, имѣющихъ совершенно опредѣленный характеръ развитія.

Дорзивентральность у этихъ соцветій проявляется, совершенно согласно положенію Гебеля и Шумана, уже на конусѣ наростанія, у другихъ соцветій это есть слѣдствіе различныхъ вліяній, дѣствующихъ на соцветіе уже послѣ заложенія частей его. Еще раньше я показалъ (ср. Golénkin I, стр. 127), что дорзивентральность соцветій нельзя объяснить механическимъ вліяніемъ, напр. давленіемъ оси и прилистниковъ на молодой примордій, такъ какъ дорзивентральныя соцветія встрѣчаются у видовъ и съ свободными прилистниками и съ пазушными и съ межчерешковыми. Поэтому мнѣ рѣшительно приходится возстать противъ мнѣнія Челановскаго, считающаго дорзивентральность всѣхъ соцветій за «явленіе вторичное» (Čalakovsky I, стр. 76). Относительно цимозныхъ соцветій *Sambucus nigra* оговѣривъ: ихъ дорзивентральность есть дѣйствительно вторичное явленіе \*, но чтобы можно было судить въ одно такія соцветія и такія какъ у *Urtica membranacea*,

---

\* Причины эти въ данномъ случаѣ чисто физиологическія, какъ это уже и доказали между прочимъ Визнеръ (Wiesner: Vorläufige Mittheilung über die Erscheinung der Exotrophie in „Berichte d. deutsch. botan. Gesellsch. Jahrgang 1892, Bd. X S. 556), Schwendener и Krabbe (Ueber Orientirungstorsionen in „Abhandl. der Berliner Akademie“ 1892), Noll и др.

Мудисагра—этого я не могу признать. Весьма возможно, что дорзвивентральныя соцветія произошли изъ радіальныхъ, но для морфолога, для описательной ботаники важно знать не только изъ чего развились данныя соцветія но и то, что они въ настоящее время представляютъ; отвѣтъ же на этотъ вопросъ можетъ намъ дать только исторія развитія, въ данномъ случаѣ не оставляющая никакого сомнѣнія въ томъ, что такія дорзвивентральныя соцветія дѣйствительно существуютъ. Изъ какихъ же соцветій произошли эти дорзвивентральныя соцветія? Существованіе у видовъ одного и того же рода и дорзвивентральныя и дихазіальныя соцветій, возможность перехода дихазіальныхъ въ дорзвивентральныя (*Urtica pilulifera*, *U. Dodartii*), различныя постепенности въ развитіи различныхъ соцветій, говорятъ какъ будто за то, что эти соцветія произошли изъ дихазіальныхъ. Труднѣе сказать, какимъ образомъ произошелъ переходъ однихъ въ другія; существованіе у нѣкоторыхъ соцветій «первичнаго цвѣтка» можетъ быть, пожалуй, истолковано такъ, что это молъ первый цвѣтокъ дихазія, что дорзвивентральныя соцветія произошли благодаря неравномѣрному росту обѣихъ вѣтвей дихазія, что дѣйствительно иногда наблюдается (ср. напр. *Čelakowsky I*, стр. 81, соцветія *Alchemilla vulgaris*)\*. Такого взгляда держатся, какъ мы видѣли, Эйхлеръ, Энглеръ, Челаковский, считающіе соцветія подобнаго рода за симподіи. Но разъ мы сомнѣваемся, что представляетъ данная развѣтвленная система—симподій или моноподій, то единственный вѣрный путь для рѣшенія этого вопроса представляетъ изслѣдованіе исторіи развитія системы; мы же видѣли, что дорзвивентральныя соцветія развиваются какъ моноподіи. Вмѣстѣ съ этимъ намъ приходится признать, что нѣтъ рѣзкой разницы между моноподіальнымъ, неопредѣленнымъ, и опредѣленнымъ соцветіями: бугорокъ, дающій обыкновенно опредѣленное соцветіе, можетъ дать иногда и неопредѣленное. Значить, *типичнымъ* для ряда кропивоцвѣтныхъ и я признаю, собственно говоря, соцветіе дихазіальное, но этотъ дихазіальный типъ под-

---

\* Выше (стр. 45, прим.) я привелъ примѣръ *Pilea latifolia*, у которой въ развитомъ состояніи соцветія вполне схожи съ дорзвивентральными соцветіями *Fleurya*, но одновременно указалъ, что развиваются соцветія какъ типичныя дихазіи.

вергся въ теченіе долгихъ геологическихъ эпохъ \* столь сильнымъ измѣненіямъ, что лишь тщательное изслѣдованіе исторіи развитія можетъ дать указаніе на принадлежность соцвѣтія къ данному типу. Во всякомъ случаѣ, рядъ кропивоцвѣтныхъ представляетъ единственный среди цвѣтковыхъ примѣръ удивительныхъ варіацій соцвѣтій въ связи съ большою простотою устройства цвѣтка. Нѣтъ никакого сомнѣнія, что всѣ эти варіаціи явились результатомъ приспособленія или къ особымъ условіямъ опыленія (напр. *Ficus*) или распространенія сѣмянъ (*Dorstenia*); припомнимъ только что среди кропивоцвѣтныхъ мы находимъ самые разнообразныя способы перенесенія пылцы, начиная отъ опыленія вѣтрового и кончая столь оригинальнымъ опыленіемъ при помощи насѣкомыхъ, къ которому приспособились виды *Ficus*. Только приспособленіе это пошло совсѣмъ инымъ путемъ чѣмъ у остальныхъ двудольныхъ.

---

\* Остатки *Urticaceae* и *Moraceae* найдены въ верхнемъ мѣлу (ср. Zittel-Schenk. Handbuch der Palaeontologie, Abth. II, S 477 u. f.).

## ДОПОЛНЕНІЯ.

1) Этотъ видъ *Memorialis* (а можетъ быть и другіе) интересенъ еще и тѣмъ, что содержитъ, хотя и короткіе, но настоящіе млечные многочлениковые ходы, съ содержимымъ, быстро бѣлѣющимъ на воздухѣ и затѣмъ застывающимъ въ буроватую массу. Реакціи содержаемаго ходовъ (отношеніе къ спирту, осмѣевой кислотѣ, окраски отъ альдегидовъ и кислоты) напоминаютъ вполнѣ реакціи миріофиллина, вещества, найденнаго Рачиборскимъ въ волоскахъ *Muriophyllum* и въ слизи *Nymphaeaceae* (см. *Raciborski I*, стр. 14 и *II*, стр. 99). Лучше всего такіе ходы развиты въ крыльяхъ плодовъ, при чемъ на сухихъ плодахъ они выступаютъ въ видѣ цѣлой сѣти жилокъ, рѣзко выдѣляющихся на прозрачныхъ крыльяхъ, благодаря содержимому, бурѣющему при высыханіи, и изображенныхъ уже Ведделемъ какъ для плодовъ *Memorialis*, такъ и для *Pouzolzia* (*Weddel I*). Нахожденіе этихъ млечныхъ ходовъ интересно въ томъ отношеніи, что оно подтверждаетъ нахожденіе ихъ у рода *Neraudia* (ср. *Engler I. Urticaceae, Anatomie*) и сближаетъ еще болѣе *Urticaceae* съ *Moraceae*, тѣмъ болѣе, что содержаемое ходовъ у *Memorialis* ничѣмъ не отличается отъ содержаемаго таковыхъ же ходовъ у *Cannabis*, *Humulus* и нѣкоторыхъ видовъ *Ficus*. У другихъ родовъ *Urticaceae* ходовъ съ подобнымъ содержимымъ я не нашелъ, но за то всюду можно было констатировать чрезвычайно обильныя слизевыя клѣточки, развивающіяся рѣшительно во всѣхъ частяхъ растенія. Въ стеблѣ клѣточки развиваются какъ въ первичной корѣ, такъ и въ сердцевинѣ, причемъ иногда стоятъ отдѣльно, иногда же образуютъ цѣлые ряды, достигающіе иногда 1-го сант. въ длину (напр. у *Muriocarpa*).

*Дополненіе II.* Насколько разнообразно расположеніе соцветій у кропивоцветныхъ, настолько же разнообразно и листорасположеніе. О листьяхъ *Urticaceae* Энглеръ (*Engler I*) говоритъ слѣ-

дующее: «Особенно своеобразно листорасположеніе. У однихъ видовъ листья очередные, у другихъ супротивные, но нерѣдко одно и то же растеніе имѣеть на стеблѣ очередные, въ области цвѣтенія супротивные листья \*. У многихъ *Urticaceae* листья расположены двурядно, какъ у *Ulmaceae* и нѣкоторыхъ *Artocarpaceae*, но иногда они располагаются спирально или супротивно. Въ послѣднемъ случаѣ замѣчается нерѣдко весьма ясная разница въ величинѣ и формѣ листьевъ каждой пары, особенно въ группѣ *Procrideae*. *Pilea* имѣеть наврестъ супротивные листья, но у *P. imbrifolia* Wedd. и у *P. nutans* Wedd. одинъ листъ пары всегда въ 3—5 разъ меньше другого; кромѣ того, у перваго вида одинъ листъ (большій) всегда зубчатый и на черешкѣ, другой же цѣльнокрайній и сидячій. Такимъ образомъ мы имѣемъ на двухъ сторонахъ стебля 2 ряда зубчатыхъ листьевъ и въ нимъ наврестъ 2 ряда цѣльнокрайнихъ. У рода *Pellionia* листья расположены двурядно супротивно, не наврестъ супротивно; здѣсь нерѣдко одинъ листъ развитъ такъ слабо, что дѣлается совсѣмъ незамѣтнымъ, и кажется, что большіе листья расположены поочередно двурядно. Иногда меньшій листъ совсѣмъ не доразвивается, что наблюдалось также у рода *Elatostemum*».

Расположеніе листьевъ у послѣдняго рода, и, особенно у р. *Procris* обратило на себя вниманіе уже и Ведделя, который посвящаетъ описанію расположенія листьевъ у этихъ родовъ слѣдующія строки: «На первый взглядъ кажется, что эти органы (листья) расположены поочередно двурядно. Дѣйствительно, въ большинствѣ случаевъ, даже при внимательномъ наблюденіи, на каждомъ узлѣ можно обнаружить только одинъ листъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ легко замѣтить, что кромѣ пазушнаго прилистника у развитога листа, есть еще другой, ему почти противуположащій и по виду ничѣмъ не отличающійся отъ перваго. Этотъ второй прилистникъ и представляетъ второй листъ, на что указываютъ случаи появленія соцвѣтій въ его пазухѣ. Еще легче убѣдиться въ этомъ просматривая всю серію видовъ этого рода. Тогда легко

---

\* Должно быть это описка. У *Boehmeria*, *Cannabis*, *Humulus*, *Memoralis* мы видимъ какъ разъ обратное. Причины такого перехода супротивнаго листорасположенія въ очередное разъяснены мною раньше (ср. *Golenkin* I, стр. 113).

замѣтить, что второй листъ, столь постоянно недоразвивающійся у большинства видовъ *Elatostema*, у нѣкоторыхъ видовъ наоборотъ всегда присутствуетъ, но размѣры его таковы, что онъ легко можетъ быть незамѣченъ поверхностнымъ наблюдателемъ. Я уже сказавъ, что этотъ листъ, или замѣщающій его прилистникъ, почти супротивенъ нормально развитому листу того же узла; если бы онъ былъ вполнѣ супротивенъ, то листья были бы накрестъ супротивны, но въ дѣйствительности маленький листъ расположенъ въ той же плоскости, что и большой, и придвинутъ нѣсколько впередъ, такъ что въ общемъ расположеніе листьевъ имѣетъ большое сходство съ расположеніемъ листовыхъ органовъ у *Selaginella*; можно предположить, что въ обоихъ случаяхъ это странное расположеніе органовъ получается по одинаковому способу, именно чрезъ подавѣвшее измѣненіе накрестъ супротивнаго расположенія. Исходя изъ этой точки зрѣнія, стоитъ предположить, что каждый листъ подвергся легкому смѣщенію впередъ или назадъ, чтобы понять, какъ произошелъ переходъ одного расположенія въ другое. Существованіе накрестъ супротивнаго расположенія листьевъ у ближайшихъ родовъ *Pilea* и *Lecanthus* представляетъ, безъ сомнѣнія, сильное доказательство въ пользу вѣрности этого объясненія, но его недостаточно, чтобы понять расположеніе листьевъ у *Procris*, еще болѣе странное, чѣмъ то, о которомъ мы сейчасъ говорили. Дѣйствительно, особенно замѣчательнымъ въ расположеніи листьевъ этого рода, имѣющихъ разную величину какъ и у болѣе совершенныхъ *Elatostema*, является то обстоятельство, что вмѣсто того, чтобы быть расположенными супротивно, листья появляются послѣдовательно одинъ за другимъ по обѣ стороны стебля, т. е. какъ будто расположены на двухъ спираляхъ, обвивающихъ параллельно другъ другу ось и представляющихъ двѣ независимыя другъ отъ друга системы.

Въ подтвержденіе своихъ словъ Веддель приводитъ рисунокъ вѣтви *Procris Cephalida*, гдѣ обѣ спирали совершенно очевидны. Изслѣдуя исторію развитія листьевъ у *Elatostemum* и *Procris* легко убѣдиться въ справедливости нѣкоторыхъ предположеній Ведделя и дать нѣкоторое объясненіе особенностямъ расположенія листьевъ у этихъ родовъ.

Замѣтимъ прежде всего, что побѣги *Elatostemum*, какъ у большинства растений съ неравно развитыми листьями, плагіотропны. На конусѣ наростанія листья залагаются въ видѣ двухъ супротивныхъ бугорковъ, располагаясь не на верхней и нижней поверхностяхъ побѣга, но нѣсколько въ сторонахъ отъ нихъ, какъ это представлено на схемѣ (таб. I, рис. 27). Нижній бугорокъ развивается несравненно быстрѣе верхняго; въ его пазухѣ появляется два бугорка, сливающіеся въ валикъ, который и даетъ пазушный прилистникъ развитого листа. Этотъ пазушный прилистникъ представляетъ, слѣдовательно, два слившіеся прилистника листа и соответственно этому онъ имѣетъ два нерва. Верхній бугорокъ, наоборотъ, развивается гораздо слабѣе, въ пазухѣ его не образуется валика и онъ превращается у однихъ видовъ въ слаборазвитый, но зеленый листъ, у другихъ въ листъ пленчатый, отличающійся отъ прилистника развитого листа присутствіемъ лишь одной жилки. Такимъ образомъ и исторія развитія и сравненіе говорятъ за то, что мы имѣемъ дѣло съ редуцированнымъ листомъ. По мѣрѣ развитія оба листа сдвигаются, благодаря болѣе сильному разрастанію нижней половины несущаго ихъ стебля, къ верхней поверхности, при этомъ, если второй, меньшій листъ зеленый, то онъ обыкновенно отгибается назадъ, т. е. къ основанію стебля, что и придаетъ всему побѣгу большое сходство съ побѣгами *Selaginella*. Одновременно съ разрастаніемъ нижней поверхности стебля и со сдвиганіемъ нижнихъ листьевъ къ верхней его поверхности происходитъ, какъ и у многихъ другихъ растений, вращеніе и смѣщеніе пластинки листа, вслѣдствіе чего всѣ нормальные листья расположены въ одной плоскости съ осью стебля. Такимъ образомъ исторія развитія вполне подтверждаетъ предположенія Ведделя о происхожденіи дистихіи листьевъ у *Pilea* и *Elatostemum*. Исторія развитія этихъ листьевъ ничѣмъ не отличается отъ исторія развитія тоже неравныхъ листьевъ у нѣкоторыхъ *Goldfussia* и *Centradenia*, только у *Urticaceae* редуція листа идетъ дальше и двурядность выражена рѣзче.

Какъ извѣстно неравномѣрное развитіе листьевъ — анизотрофия — присуще многимъ растениямъ и послужило уже предметомъ изученія для Визнера (*Wiesner I*), Гебеля (*IV*, стр. 839) и Кольдерупъ Розенвинге (*Kolderup Rosenvinge I*, стр. 128 etc).



Исслѣдованія этихъ ученыхъ показали, что пужно отличать два рода анизофилліи: привычную («habituelle Anisophyllie» Визнера) и случайную; въ то время какъ вторая вызывается различнаго рода факторами, напр. вліяніемъ свѣта, силы тяжести, положеніемъ оси относительно горизонта, первая, привычная анизофиллія представляетъ унаслѣдованную особенность, при которой неравномѣрное развитіе листьевъ не можетъ быть уничтожено измѣненіемъ условій во время развитія листьевъ. Какъ особо рѣзкій примѣръ анизофилліи привычной я позволю себѣ привести растеніе изъ сем. Rhizophogaceae—Anisophyllea disticha. У этого небольшого тропическаго деревца анизофиллія проявляется на всѣхъ вѣтвяхъ и отразилась даже на конусѣ наростанія, сильно вытянутомъ въ плоскости пластинокъ старыхъ листьевъ. На этомъ вытянутомъ конусѣ наростанія, на узкихъ краяхъ возникаютъ листья какъ показано на таб. I, рис.30—31. Такимъ образомъ здѣсь двурядность листьевъ и совпаденіе плоскости ихъ пластинки съ осью побѣга происходитъ безъ вращенія черешка листа, значить иначе чѣмъ у *Elatostemum*. Съ точки зрѣнія физиологіи явленіе анизофилліи еще далеко не можетъ считаться объясненнымъ удовлетворительно и взгляды Гебеля, Визнера и Кольдерупъ Розенвинге расходятся довольно значительно. Поэтому я здѣсь укажу только на то, что съ анизофилліей всегда связано и неравномѣрное развитіе листовой пластинки (анизоморфія листьевъ), при чемъ иногда развивается сильнѣе нижняя (внѣшняя по отношенію къ главной оси) половинка листа, иногда внутренняя. У всѣхъ *Urticaceae* съ анизофильными листьями болѣе сильно развитой оказывается всегда верхняя (внутренняя) сторона листа и это обстоятельство придаетъ столь характерный обликъ ихъ вегетативнымъ побѣгамъ, что на него обратилъ вниманіе уже первый монографъ семейства Веддель (I, стр. 12). Тоже самое наблюдается и у представителей *Mogaceae* и *Ulmaceae*.

Ко всѣмъ названнымъ особенностямъ листорасположенія анизофильныхъ *Urticaceae* у видовъ *Procris* присоединяется еще и указанное Ведделемъ чередованіе нормальныхъ и недоразвитыхъ листьевъ, расположенныхъ или двурядно или спирально. Веддель, приводя рисунокъ вѣтви *Procris* *Cephalida*, говоритъ, что такое размѣщеніе можетъ быть объяснено или гипотезой двойной спи-

рали или необычайно страннымъ разъединеніемъ первоначально накрестъ супротивныхъ листьевъ. Онъ однако не говоритъ, насколько постоянно это явленіе, является ли изображенная имъ вѣтвь характерной для *P. Cephalida* или это лишь, хотя и замѣчательное, но случайное отклоненіе. За то Байонъ (III, стр. 499) слѣдующимъ образомъ характеризуетъ листья *Procris*: «Les feuilles sont alternes distiques, insymmetriques et très inégales. une grande feuille alternant *ordinairement* avec une autre fort petite, bractéiforme, avortée», изъ чего можно заключить, что чередованіе нормальныхъ и редуцированныхъ листьевъ явленіе, свойственное болѣе или менѣе всѣмъ видамъ *Procris*. Между тѣмъ, просматривая многочисленные гербарные экземпляры \*, а также имѣвшійся у меня обильный спиртовый матеріалъ *Procris frutescens* Wedd. и *P. cuneata* Blume, я могъ убѣдиться, что случаи разъединенія нормального и редуцированного листьевъ пары рѣдки; мнѣ по крайней мѣрѣ ни разу ни удалось видѣть вѣтви, подобной изображенной Вегелемъ. Обыкновенно попадаютъ побѣги, подобные изображенному на рис. 29, таб. I побѣгу *P. cuneata* Blume, гдѣ рядомъ со смѣщенными листьями мы находимъ и супротивные. Изслѣдованіе конуса наростанія *P. frutescens* и *P. cuneata* показываетъ, что листья закладываются и развиваются въ общемъ какъ у *Elatostemum*, т.-е. накрестъ супротивно; при болѣе тщательномъ изученіи можно замѣтить, что бугорки пары листьевъ неодинаковы по величинѣ и возникаютъ неодновременно. Такое неодновременное возникновеніе бугорковъ листьевъ у растений съ супротивными листьями, такое различіе возраста листьевъ, явленіе довольно распространенное и всегда ведущее къ какимъ-либо особенностямъ или въ развитіи листьевъ или въ вѣтвлении (ср. А. Braun, «Ueber decussirte Blätter» Sitzungsber. des bot. Vereins der Provinz Brandenburg in Bot. Zeit. 1875, стр. 422). Быть можетъ такое смѣщеніе производится еще и неравномѣрнымъ ростомъ въ длину стебля, именно верхней его стороны. Правда такого неравномѣрнаго

---

\* Гербаріевъ Мюнхенскаго, Делессера, Буассье-Барбэ и Декандоля въ Женевѣ, Парижскаго и Берлинскаго. *Urticaceae* этихъ гербаріевъ были любезно предоставлены въ мое распоряженіе гг. завѣдывающими или владѣльцами ихъ. Я не могу не высказать имъ здѣсь своей глубочайшей благодарности.

разростанія двухъ половинокъ у нормально построенныхъ побѣговъ не наблюдалось, но у фасцированныхъ это явленіе наблюдается довольно часто и здѣсь неравномѣрный ростъ различныхъ долевыхъ частей нерѣдко ведетъ къ разрыву листьевъ, какъ это можно видѣть почти на каждомъ фасцированномъ побѣгѣ *Delphinium* или *Fritillaria imperialis*. Какихъ либо измѣненій анатомическаго строенія побѣги *Proscris* со смѣщенными листьями по сравненію съ нормальными не представляютъ. Во всякомъ случаѣ явленіе смѣщенія листьевъ у видовъ *Proscris* вовсе не такъ часто какъ это можно было заключить изъ словъ Веделя и Байона, что впрочемъ не уменьшаетъ его интереса съ точки зрѣнія особенностей роста.

---

## СПИСОКЪ ЛИТЕРАТУРЫ.

- Baillon. I. Histoire des plantes. T. III.  
— II. Histoire des plantes. T. VI.  
— III. Memoire sur le développement du fruit des Morées. Adansonia T. I. 1860.  
— IV. Sur l'organisation du fruit de l'arbre à pain. Adansonia. T. VI.
- Čelakowsky. I. Nauka o květenstvih na zăkladě deduktivním (srovnacím a fylogenetickem). Rospravy české Akademie v Praze. Ročník I, Trida II, Číslo 20. 1892.
- Eichler. I. Blüthendiagramme. Th. II. Urticinae.
- Engler. I. Engler Prantl's «Natürlichen Pflanzenfamilien». Urticaceae, Moraceae.
- Goebel. I. Ueber die Verzweigung dorsiventraler Sprosse. Arbeiten aus dem botanischen Institut in Würzburg. Bd. II. 1880.  
— II. Beiträge zur Entwicklungsgeschichte einiger Inflorescenzen. Pringsheim's Jahrbücher XIV.  
— III. Vergleichende Entwicklungsgeschichte der Pflanzenorgane. Schenk: Handbuch der Botanik, Bd. III. Abth. I.  
— IV. Beiträge zur Morphologie und Physiologie des Blattes. Botanische Zeitung. 1880. p. 839.
- Frank. I. Lehrbuch der Botanik. Bd. I und II. 1892.
- King. I. The species of Ficus. Annals of the R. Bot. Garden. Calcutta. Vol. I.  
— II. The species of Artocarpus. Ib. Vol. II.
- Kolderup Rosenvinge. I. Influence des agents extérieurs sur l'organisation polaire et dorsiventrals des plantes. Revue générale de Botanique. T. I. 1889.
- Pax. F. I. Allgemeine Morphologie der Pflanzen. Stuttgart. 1890.
- Payer. I. Traité d'organogénie comparée de la fleurs. Paris. 1857.

- Raciborski, M. I. Elajoplasty liliovatijch. Osobne oddicie. Rosprawy Acad. Umiejętn. v Krokowie. Wydz. matem. przyrodn. T. XXVII.
- II. Beiträge z. Kenntniss der Cabombeen und Nymphaeaceen. Flora 1894. Ergänzungsband.
- Schumann, K. I. Neue Untersuchungen über den Blütenanschluss. Leipzig. 1890.
- II. Morphologische Studien. Heft. I. Leipzig. 1892.
- Trécul. I. Des inflorescences centrifuges du figuier et du Dorstenia. Bulletin de la Soc. botan. de France. Vol. I.
- II. Memoire sur la famille des Artocarpées. Annales d. sc. natur. Botanique. Ser. III. T. VIII.
- Van Tieghem. I. Traité de botanique. Paris. 1891.
- Вармингъ. Учебникъ ботаники. Москва. 1893 г.
- Weddel. I. Monographie de la famille des Urticées. Archives du Museum d'histoire naturelle. T. IX. Paris. 1856—57.
- Wiesner, I. Vorläufige Mittheilung über die Erscheinung der Exotrophie. Berichte d. deutsch. Bot. Gesellsch. Bd. X. 1892.
- II. Untersuchungen über den Einfluss der Lage auf die Gestalt der Pflanzenorgane. Sitzungsberichte d. k. Acad. d. Wissensch. in Wien. Mathem. naturwiss. Classe Bd. CI. Abth. I.

## ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВЪ.

(Рисунки, кромѣ 3, 5, 20 и 29-го, сдѣланы съ камерой Аббе, объективъ В, окуляръ 2 Цейсса).

1. Молодое соцветіе *Pinguicula velutina*; vk—почка, i соцветіе, а—кроющій листь.
2. Болѣе развитое соцветіе того же растенія; 1, 2 первые и вторые цвѣтки дихазія.
3. Срѣзь съ очень молодого початкообразнаго соцветія *Sesgoria palmata*. Возникновеніе цвѣточныхъ буторковъ. D/2.
4. Молодые соцветія *S. palmata*; положеніе первыхъ прицвѣтничковъ.
5. Молодое соцветіе *Artocarpus integrifolia*; черныя точки на соцветія обозначаютъ положеніе прицвѣтничковъ ( $\frac{2}{3}$ , nat. вел.).
6. Развѣтленіе прицвѣтничковъ у того же растенія.
- 7—9. Различныя стадія развитія мужскихъ соцветій *Urtica membranacea*. vgr.—конусъ наростанія; br прицвѣтнички; а, b, в, г цвѣточные буторки.
- 10—11. Двѣ послѣдовательныя стадія развитія соцветія *Fleurya aestuans*: k — вегетативная почка, prbl.—первичный цвѣтокъ.
- 12—19. Различныя стадія развитія соцветій *Boehmeria nivea*.
20. Молодое соцветіе *Mugiosagra cordifolia* Liebm.  $\frac{20}{4}$ .
21. Продольный разрѣзь черезъ соцветіе того же растенія, ходъ развитія цвѣтковъ, а—цвѣтокъ ближайшій къ вершинѣ.
22. Поперечный разрѣзь черезъ соцветіе того же растенія; расположеніе цвѣтковъ въ частныхъ соцветіяхъ.
- 23—25. Различныя стадія развитія женскихъ цвѣтковъ того же растенія. 25-й—рисунокъ цвѣтка, готоваго къ опыленію.
27. Отпрепарированный конусъ наростанія *Elatostemum surculosum*.
28. Конусъ наростанія того же растенія.
29. Расположеніе листьевъ у *Procris cuneata* Blume (ест. вел.).
30. Конусъ наростанія *Anisophyllea disticha*.
31. Поперечный разрѣзь черезъ вершину того же растенія.







**С Л О Ж Н Ы Я**  
**НЕОРГАНИЧЕСКІЯ КИСЛОТЫ.**

---

**М. Соболевъ.**



## О Г Л А В Л Е Н І Е.

|                                                                        | СТР. |
|------------------------------------------------------------------------|------|
| Введеніе.....                                                          | 1    |
| I Глава. Сложная кислота. Теоріи образованія. Опытъ классификаціи..... | 4    |
| II Глава. Исторія и взгляды на строеніе.....                           | 9    |
| III Глава. Методы полученія.....                                       | 13   |
| IV Глава. I часть систематическаго обзора.....                         | 14   |
| Фтороводородная кислота.....                                           | 15   |
| Хлороводородная кислота.....                                           | 23   |
| Бромоводородная кислота.....                                           | 25   |
| Иодоводородная кислота.....                                            | 27   |
| Кислоты іода.....                                                      | 28   |
| Кислоты сѣры.....                                                      | 34   |
| Кислоты селена.....                                                    | 49   |
| Кислоты теллура.....                                                   | 53   |
| Кислоты азота.....                                                     | 54   |
| Кислоты фосфора.....                                                   | 55   |
| Кислоты мышьяка.....                                                   | 97   |
| Кислоты сурьмы.....                                                    | 112  |
| Кислоты кремніа.....                                                   | 114  |
| Кислоты олова.....                                                     | 121  |
| Кислоты бора.....                                                      | 122  |
| V Глава. II часть систематическаго обзора.....                         | 129  |
| Кислоты титана.....                                                    | 129  |
| Кислоты циркона.....                                                   | 131  |
| Кислоты торія.....                                                     | 131  |
| Кислоты ванадіа.....                                                   | 131  |
| Кислоты хрома.....                                                     | 141  |
| Кислоты молибдена.....                                                 | 143  |
| Кислоты вольфрама.....                                                 | 145  |
| Кислоты урана.....                                                     | 149  |
| Кислоты жегѣза.....                                                    | 150  |
| Кислоты платины.....                                                   | 150  |

---



Сочиненіе подь этимъ заглавіемъ было представлено въ сентябрь 1894 г. въ физико-математическій факультетъ Московскаго Императорскаго Университета для соисканія награды, и автору присуждена золотая медаль.

Такъ какъ въ этомъ трудѣ была собрана и систематически изложена обширная литература, то я посовѣтовалъ г. Соболеву составить на основаніи своего сочиненія этотъ очеркъ для напечатанія въ ученыхъ запискахъ Университета.

Я полагалъ, что изданіе этого очерка въ виду многочисленности и разбросанности литературы о сложныхъ неорганическихъ кислотахъ будетъ не бесполезно для тѣхъ, кто пожелаетъ ближе познакомиться съ этимъ предметомъ или работать въ этомъ направленіи.

Профессоръ А. Сабанѣвъ.



## Л и т е р а т у р а.

- Adie:** Ch. News 59 (1889 г.).  
Z. an. Ch. 2.
- Anderson:** Jahresber. Berz. 22 (1836 г.).
- D'Arcy:** Ch. News 59 (1889 г.).  
J. ch. soc.
- Arendt и Knop:** Ch. Centr. 1857.
- Astre:** C. R. 110.
- Barth:** Zeitsch. phys. Ch. 9.
- Базаровъ:** C. R. 78.  
Bul. ch. 22.  
Ber. 1874 г.
- Berg:** C. R. 104 (1887 г.).  
C. R. 111 (1891 г.).
- Berlin:** J. pr. Ch. 49.  
Pharm. Centr. 1850.
- Borthier:** An. Ch. 59.
- Borzelius:** Lehrbuch (1856 г.).  
J. pr. Ch. 67.  
J. 1857 г.  
J. 1870 г.  
Pog. An. 4.  
Pog. An. 6.  
Pog. An. 22.  
Pog. An. 23.  
Pog. An. 58.  
Pog. An. 59.
- Biot:** Mémoires de l'Acad. 16.  
An. Ch. Phys. (3) 59.
- Blomstrand:** Z. an. Ch. 1892 г.  
J. pr. Ch. 38.  
J. pr. Ch. 40 (1889 г.).
- J. pr. Ch. 43.  
Ch. d. Jetztzeit.  
Ber. 1870 г.
- Blondel:** C. R. 118 (1894 г.).
- Bolton:** Jahresb. 1873 г.
- Bourgeois:** C. R. 104.  
Bul. soc. Ch. 47.  
Jahresb. 1887 г.
- Bradbury:** Z. an. Ch. 7.  
Z. analyt. Ch. 1894 г.  
Pbl. 11.
- Brandhorst и Kraut:** Ber. 1887 г.  
Lieb. An. 1888 г.
- Brierley:** Chem. Soc. 49.
- Bunsen:** Pog. An. 155.
- Carnot и Richard:** C. R. 97 (1883 г.).
- Cavazzi:** Gaz. Chem. Ital. 14 (1895 г.).
- Chydenius:** Jahresber. 1863 г.  
Pog. An. 119.
- Clement и Desormes:** A. ch. 59.
- Clevé:** Jahresber. 1874 г.
- Collin:** Ber. 1870 г.
- Cross и Higgin:** Chem. Soc. J. 41  
(1882 г.).
- Crow:** Ch. Soc. 30.
- Crow и Gerland:** Chem. Soc. Journ.  
(1876 г.).  
Chem. News. 34.  
Ber. 1877 г.
- Dammer:** Chemie (1893 г.).
- Debray:** C. R. 46.

- C. R. 66 (1868 r.).  
 C. R. 78 (1874 r.).  
 Bul. soc. ch. 5 (1866 r.).  
 An. Ch. Phys. (3) 61.  
**Delafontaine:** Arch. sc. phys. n. 30.  
**Ditte:** C. R. 70.  
 C. R. 83 (1876 r.).  
 C. R. 102.  
 C. R. 104.  
 C. R. 105.  
 C. R. 106.  
 An. Ch. Phys. (6) 30.  
 An. Ch. Phys. 10. (1877 r.):  
 Jahresber. 1887 r.  
**Drechsel:** Ber. 20 (1887 r.).  
 Ding. pol. J. 230.  
**Eggertz:** J. pr. Ch. 79 (1860 r.).  
 Ding. pol. J. 48.  
**Elbers:** An. Ch. Pharm. 83 (1852 r.).  
**Fernandez:** Dissert. Halle. 1886 r.  
 Ber. 1884 r.  
**Finkener:** Ber. 11 (1878 r.).  
**Flückiger:** Pog. An. 86.  
**Formanek:** A. 257.  
**Franz:** Ber. 3.  
**Freinkel:** Dissert. Basel. 1892 r.  
**Fremery:** Dissert. Freiburg. (1884 r.).  
 Ber. 1884 r.  
**Fresenius:** VI Auflage Chemie.  
**Friedheim:** Z. an. Ch. 1892 r.  
 Z. an. Ch. 1893 r.  
 Z. an. Ch. 1894 r.  
 Ber. 23.  
 Ber. 24.  
 Ber. 25.  
**Friedheim** и **Löwy:** Z. an. ch. 1894 r.  
**Friedheim** и **Шматольский:** Ber.  
 1890 r.  
 Z. an. Ch. VI (1894 r.).  
**Fritsche:** J. pr. Ch. 53.
- Jahresber. 1851.  
**Gaultier de Claubry:** A. ch. 45.  
**Gay-Lussac:** A. ch. 1.  
**Gentele:** J. pr. Ch. 81.  
**Gerland:** Pog. An. 22.  
 Ber. 1877 r.  
 Ber. 1878 r.  
 Ch. News. 1876 r.  
**Gerichten:** Ber. 6 (1873 r.).  
**Gibbs:** Sill. Am. Journ. (3) 14.  
 Am. Ch. J. 2.  
 Am. Ch. J. 3.  
 Am. Ch. J. 4.  
 Am. Ch. J. 5.  
 Am. Ch. J. 7.  
 Am. Ch. J. 8.  
 Proceed. of the Am. Ac. 15.  
 Proceed. of the Am. Ac. 16.  
 Proceed. of the Am. Ac. 18.  
 Proceed. of the Am. Ac. 21.  
 Ch. News 43.  
 Ch. News 48.  
 Ber. 1877 r.  
 Ber. 1882 r.  
 Ber. 1885 r.  
 Pog. An. 71.  
**Girard** и **Pabst:** Bul. (2) 30.  
**Giraud:** C. R. 34.  
**Gmelin:** Handbuch. (1844 r.).  
**Godeffroi:** Ber. 9 (1876 r.).  
**Goldschmidt:** Dissert. Stutthart.  
**Grandeau:** A. ch. (6). 8.  
**Gustavson:** Zeitsch. Chem. 1871 r.  
**Haefely:** Phil. Mag. (4) 10.  
 J. 1855 r.  
 J. pr. Ch. 67.  
**Hauspfer:** Z. Kryst. 7 (1882 r.).  
**Hautefeuille:** A. ch. (4) 8.  
 Jahresber. 1864.  
**Hautefeuille** и **Margotet:** C. R. 96



- (1883 г.).  
 C. R. 99 (1884 г.).  
 C. R. 102 (1886 г.).  
 C. R. 104 (1887 г.).  
 J. 1886 г.
- Hundeshagen:** Z. analyt. Ch. 28.  
**Jacquelin:** An. Ch. Phys. 70.  
**Jäger и Krüss:** Ber. 1893 г.  
**Kehrman:** Z. an. Ch. 1892 г.  
 Z. an. Ch. 3 (1893 г.).  
 Z. an. Ch. 4 (1893 г.).  
 Z. an. Ch. 6 (1894 г.).  
 Ber. 20 (1887 г.).  
 Ber. 24.  
 Ber. 25.  
 Lieb. An. 245 (1888 г.).  
**Kehrmann и Freinkel:** Ber. 24.  
 Ber. 25.  
 Z. an. Ch. 1.  
**Kerndt:** J. pr. ch. 41.  
**Klein:** Bul. soc. ch. 33.  
 Bul. soc. ch. 34.  
 Bul. soc. ch. 35.  
 Bul. soc. ch. 36.  
 Bul. soc. ch. 37.  
 Bul. soc. ch. 39.  
 Bul. soc. ch. 42.  
 C. R. 78.  
 C. R. 83.  
 C. R. 91.  
 C. R. 92.  
 C. R. 96.  
 C. R. 99.  
 An. Ch. Phys. (5) 28.  
 Ber. 19.  
**Knop:** Chem. Centr. 1857 г.  
**Krüss:** An. 246.  
**Landolph:** Ber. 1879 г.  
 Ber. 21.  
 C. R. 86.
- Laurent:** An. Ch. Phys. (3) 21.  
 C. R. 31.  
**Lecarme:** Bul. soc. ch. (2) 36.  
**Lefort:** C. R. 87.  
 C. R. 92.  
 An. Ch. Phys. (5) 25.  
 An. Ch. Phys. (5) 9.  
**Lenssen:** J. 1860 г.  
 J. pr. Ch. 130.  
 An. 114.  
 Ber. 1870 г.  
**Lévy:** Ch. Centr. 1891 г.  
**Liechte и Kempe:** An. Ch. Pharm. 169  
 An. 170.  
**Lipowitz:** Pog. An. 109 (1860 г.).  
**Lotz:** An. Ch. Pharm. 91.  
**Macagno:** Gaz. Ch. Ital. 4.  
**Manasse:** Lieb. An. 240.  
**M: rignac:** C. R. 55 (1862 г.).  
 An. Ch. Phys. 1863 г.  
 An. Ch. Phys. 1864 г.  
 An. Ch. Phys. 148.  
**Mauro:** Gaz. Ch. Ital. 11.  
 Gaz. Ch. Ital. 1889 г.  
 Gaz. Ch. Ital. 1890 г.  
 Atti R. Ac. Linc. (1888 г.).  
 Atti R. Ac. Linc. (1892 г.).  
 Atti R. Ac. Linc. (1893 г.).  
 Z. an. Ch. 2 (1892 г.).  
 Ber. 1881 г.  
 Bul. soc. ch. (2) 33.  
**Менделѣвъ:** A. 168.  
**Merz:** J. pr. Ch. 99.  
 Jahresber. 1866 г.  
**Meyer:** Ber. 1889 г.  
**Michaelis:** Lehrbuch. 4 Aufl.  
**Michaelis и Schumann:** Ber. 7.  
**Milch:** Dissert. Berlin 1887 г.  
**Millon:** An. Ch. Phys. (3) 9.  
 An. Ch. Phys. (3) 12.

- Berz. Jahresber. 24.  
**Montemartini:** Attid. R. Ac. 28 (1893 r.).  
**Münzing:** Dissert. Bergacademie. Berlin. 1889 r.  
 Ber. 11.  
**Nilson:** Research on the salts of selenious acid. Upsala. 1875 r.  
**Norblad:** Bidrug till k nnedomen af Vanadiums Amfidsalter. Upsala.  
**Nutzinger:** Vierteljahr. f. Pharm. 4 (1855 r.).  
**Ordway:** Sill. (2) 27.  
**Ouvrard:** C. R. 111 (1891 r.).  
 C. R. 112.  
 C. R. 113.  
 Ch. Centr. 2 (1891 r.).  
**Parmentier:** C. R. 92 (1881 r.).  
 C. R. 94.  
 C. R. 102.  
 C. R. 104 (1887 r.).  
**Pasteur:** An. Ch. Phys. (3) 59.  
**Paykull:** Ber. 1879 r.  
 An. Ch. Pharm. 159.  
 Jahresb. 1873 r.  
**P an de St. Gilles:** An. Ch. Phys. (3) 96.  
**Péchard:** C. R. 108.  
 C. R. 109.  
 C. R. 110.  
 C. R. 112.  
 C. R. 114.  
 C. R. 116.  
 C. R. 117 (1893 r.).  
**Peitzsch, W. Rohn   Wagner:** Landw. Vers. St. 26. (1881 r.).  
**P ligot:** An. Ch. (3) 42.  
 Jahresb. 1847 r.  
 Jahresb. 1848 r.  
**Pemberton:** Ber. 12.  
 Ch. News 4 (жъ Journ. of the Franklin Institute).  
**Pforden (von der—):** Ber. 12.  
**Piccini:** Ral. 7 (1891 r.).  
 Z. an. Ch. 1 (1892 r.).  
**Piccini   Giorgis:** Caz. Ch. 22 (1892 r.).  
**Pisani:** C. R. 59. (1864 r.).  
**Prinvault:** C. R. 74.  
**Provostaye (de la—):** A. ch. 5.  
**Pufahl:** Dissert. Leipzig. 1888 r.  
**Rad:** Pbl. (1890 r.).  
**Radau:** Lieb. An. 251.  
**Rammelberg:** Chem. Zeitschr. 1868 r.  
 Pog. An. 59.  
 Pog. An. 97.  
 Pog. An. 127.  
 Jahresb. 1856 r.  
 Sitzungsber. d. Pr. Ac. 1883 r.  
 Ber. 1.  
 Ber. 5.  
 Ber. 10.  
 Ber. 14.  
 Berl. Acad. Ber. 1877 r.  
**Recoura:** C. R. 112.  
 C. R. 114.  
 C. R. 116 (1893 r.).  
**Reinsch:** Ber. 14.  
**Remelé:** Pog. An. 125 (1865 r.).  
**Reynoso, Reisig   Girard:** An. Ch. (2) 91.  
**Riche:** An. ch. (3) 50.  
 An. des Mines (5) 15.  
**Richter:** Dingl. pol. J. 199.  
**Rosé:** Pog. An. 76.  
 Handb. d. analyt. Ch. 6 Aufl.  
**Rosenheim:** Dissert. 1888 r.  
 Lieb. An. 252.  
 Ber. 1891 r.  
 Z. an. Ch. 1893 r.  
**Rosenheim   Friedheim:** Ber. 23.  
 Lieb. An. 251 (1889 r.).

- Rothenbach:** Ber. 23 (1890 г.).  
**Schafarik:** An. W. 33.  
     An. W. 47.  
**Scheibler:** Ber. 2.  
     Ber. 5 (1872 г.).  
     J. pr. Ch. 83.  
**Scheller:** An. Ch. Pharm. 99 (1867 г.).  
     An. Ch. Pharm. 114.  
**Schiff:** An. 124.  
     Ber. 8.  
     Jahresber. 1861 г.  
**Schmitz-Dumont:** Dissert. <sup>23</sup>/<sub>291</sub> Berlin.  
     1891 г.  
     Z. an. Ch. 1891 г.  
**Schrötter:** Pog. An. 53.  
**Schultz-Sellac:** Ber. 1871 г.  
     Zeit. 1870 г.  
**Schweizer:** J. pr. Ch. 39.  
**Seligsohn:** J. pr. Ch. 67 (1856 г.).  
**Sendtner:** An. Ch. 195 (1879 г.).  
**Serullas:** Pog. An. 18.  
**Settenberg:** Jahresb. Berz. 26.  
**Seyberth:** Dissert. Kiel.  
     Ber. 7 (1874 г.).  
**Siewerth:** An. 126.  
**Smith и Hibbs:** Z. analyt. Ch. 1894 г.  
**Sonnenschein:** Dis. de molibdaeni aci-  
     do. 1851 г.  
     J. pr. Ch. 44.  
     J. pr. Ch. 53.  
**Sprenger:** Dissert. Berlin. 1880 г.  
     J. pr. Ch. (2) 22.  
**Stevenhagen:** Zeitschr. angewen. Ch.  
**Stocher:** Jahresber. 1863 г.  
**Struve:** Petersb. Acad. Bul. 12.  
     J. pr. Ch. 58.  
     J. pr. Ch. 61.  
     A. 92.  
**Svanberg и Struve:** J. pr. Ch. 44.  
     Phil. Mag. (3) 33 (1847 г.).  
     Jahresber. 1847 г.  
**Ténard:** Rech. phys. ch. 2.  
**Thoulet и Fouqué:** Z. Kryst. 12.  
**Troost и Ouvrard:** C. R. 102.  
     C. R. 105.  
     Ber. 20.  
     Jahresb. 1887 г.  
**Vogel:** Z. analyt. Ch. 1870 г.  
     Chem. Centr. 1870 г.  
**Vogel и Кноп:** Chem. Centr. 1857 г.  
**Warren:** Pog. An. 102.  
**Weber:** Ber. 1886 г.  
     Ber. 1887 г.  
     Pog. An. 123.  
     Pog. An. 142.  
     J. 1882 г.  
     J. pr. Ch. (2) 26.  
     Jahresber. 1867 г.  
**Wehrlin и Giraud:** C. R. 85 (1877 г.).  
**Вернадский:** „О группѣ силлиманита“.  
     1891 г.  
**Werncke:** Z. anal. Ch. 14.  
     Fr. 14.  
**Werner:** Journ. Ch. Soc. 51.  
     Journ. Ch. Soc. 53.  
**Werther:** J. pr. Ch. 43.  
**Wiesner:** Chem. Centr. 1882 г.  
**Zenker:** J. pr. Ch. 58 (1853 г.).  
     J. pr. Ch. 88.  
**Zettnow:** Pog. An. 130.

## К о м п л е к с ы.

|                                    | Стр. |                                  | Стр |
|------------------------------------|------|----------------------------------|-----|
| Азотно-оловянная . . . . .         | 55   | Ванадієво-молибдено-фосфорныя    | 69  |
| Азотно-сѣрныя . . . . .            | 42   | Ванадієво-мышьяковыя . . . . .   | 108 |
| Азотно-теллуристая . . . . .       | 53   | Ванадієво-мышьяково-ванадино-    |     |
| Азотно-титановая . . . . .         | 54   | вая . . . . .                    | 111 |
| Азотно-урановая . . . . .          | 54   | Ванадієво-сѣрныя . . . . .       | 37  |
| Азотно-цирконовая . . . . .        | 54   | Ванадієво-фосфо-ванадиновая . .  | 91  |
| Алюминієво-молибденовая . . .      | 143  | Ванадієво-фосфо-вольфрамовая .   | 84  |
| Борно-вольфрамовыя . . . . .       | 122  | Ванадієво-фосфо-кремневая . . .  | 92  |
| Борно-молибденовыя . . . . .       | 122  | Ванадієво-фосфо-молибденовыя .   | 69  |
| Борно-сѣрныя . . . . .             | 41   | Ванадієво-фосфорныя . . . . .    | 86  |
| Борно-фосфорная . . . . .          | 95   | Ванадієво-ѳтороводородная . . .  | 19  |
| Борно-ѳтороводородная . . . . .    | 22   | Ванадієво-хлороводородная . . .  | 24  |
| Борно-хромовая . . . . .           | 122  | Ванадієво-хромовыя . . . . .     | 131 |
| Бромоводородно-ванадієвая . . .    | 25   | Вольфрамо-борныя . . . . .       | 122 |
| Бромоводородно-селеновая . . . .   | 26   | Вольфрамо-ванадієвая . . . . .   | 135 |
| Бромоводородно-теллуровая . . .    | 26   | Вольфрамо-ванадієво-фосфорная    | 84  |
| Ванадино-ванадієво-мышьяковая      | 111  | Вольфрамо-железная . . . . .     | 145 |
| Ванадино-ванадієво-фосфорная..     | 91   | Вольфрамо-іодноватая . . . . .   | 32  |
| Ванадино-мышьяково-ванадієвая      | 111  | Вольфрамо-кремневыя . . . . .    | 115 |
| Ванадино-фосфо-ванадієвая . . . .  | 91   | Вольфрамо-метафосфорная . . .    | 83  |
| Ванадієво-бромоводородная . . . .  | 25   | Вольфрамо-молибденовая . . . . . | 144 |
| Ванадієво-ванадино-мышьяковая      | 111  | Вольфрамо-мышьяковистая . . . .  | 107 |
| Ванадієво-ванадино-фосфорная..     | 91   | Вольфрамо - мышьяковисто - мы-   |     |
| Ванадієво-вольфрамовыя . . . . .   | 135  | шьяковая . . . . .               | 107 |
| Ванадієво-вольфрамо-фосфорная      | 84   | Вольфрамо - мышьяковисто-фос-    |     |
| Ванадієво-іодноватая . . . . .     | 32   | форная . . . . .                 | 85  |
| Ванадієво-іодоводородная . . . . . | 27   | Вольфрамо-мышьяково - мышья-     |     |
| Ванадієво-кремне-фосфорная . . .   | 92   | ковпстая . . . . .               | 107 |
| Ванадієво-молибденовыя . . . . .   | 132  | Вольфрамо-мышьяковыя . . . . .   | 105 |

# XI

|                                               | Стр. |                                      | Стр |
|-----------------------------------------------|------|--------------------------------------|-----|
| Вольфрамо-оловянно-фосфорная                  | 85   | Иодоводородно-селеновая . . . . .    | 27  |
| Вольфрамо-орто и метафосфорная . . . . .      | 83   | Иодоводородно-теллуровая . . . . .   | 27  |
| Вольфрамо-пирофосфорная . . . . .             | 83   | Кремне-ванадиево-фосфорная . . . . . | 92  |
| Вольфрамо-платиновая . . . . .                | 146  | Кремне-вольфрамовая . . . . .        | 115 |
| Вольфрамо-сурьмяная . . . . .                 | 113  | Кремне-молибденовая . . . . .        | 114 |
| Вольфрамо-сурьмянистая . . . . .              | 113  | Кремне-титановая . . . . .           | 119 |
| Вольфрамо-сурьмянисто-фосфорная . . . . .     | 85   | Кремне-ториевая . . . . .            | 120 |
| Вольфрамо-сурьмяно-фосфорная                  | 85   | Кремне-фосфо-ванадиевая . . . . .    | 92  |
| Вольфрамо-теллуристая . . . . .               | 53   | Кремне-фосфорная . . . . .           | 96  |
| Вольфрамо-теллуровая . . . . .                | 53   | Кремне-цирконовые . . . . .          | 120 |
| Вольфрамо-титановая . . . . .                 | 130  | Метафосфо-вольфрамовая . . . . .     | 83  |
| Вольфрамо-урановая . . . . .                  | 148  | Метафосфо-молибденовая . . . . .     | 68  |
| Вольфрамо-фосфо-ванадиевая . . . . .          | 84   | Молибдено-алюминиевая . . . . .      | 143 |
| Вольфрамо-фосфо-мышьяковистая                 | 85   | Молибдено-борная . . . . .           | 122 |
| Вольфрамо-фосфо-оловянная . . . . .           | 85   | Молибдено-ванадиевая . . . . .       | 132 |
| Вольфрамо-фосфористая . . . . .               | 84   | Молибдено-ванадиево-фосфорная        | 69  |
| Вольфрамо-фосфористо-фосфорная . . . . .      | 84   | Молибдено-вольфрамовая . . . . .     | 144 |
| Вольфрамо-фосфорноватистая . . . . .          | 84   | Молибдено-йодоватая . . . . .        | 31  |
| Вольфрамо-фосфорноватисто-фосфорная . . . . . | 84   | Молибдено-йодная . . . . .           | 29  |
| Вольфрамо-фосфорная . . . . .                 | 69   | Молибдено-кремневая . . . . .        | 114 |
| Вольфрамо-фосфо-сурьмяная . . . . .           | 85   | Молибдено-метафосфорная . . . . .    | 68  |
| Вольфрамо-фосфо-сурьмянистая . . . . .        | 85   | Молибдено-мышьяковистая . . . . .    | 104 |
| Вольфрамо-фосфо-фосфористая . . . . .         | 84   | Молибдено-мышьяковая . . . . .       | 99  |
| Вольфрамо-фтороводородная . . . . .           | 18   | Молибдено-платиновая . . . . .       | 144 |
| Вольфрамо-хромовая . . . . .                  | 142  | Молибдено-селенистая . . . . .       | 49  |
| Железно-вольфрамовая . . . . .                | 145  | Молибдено-сурьмяная . . . . .        | 112 |
| Йодовато-ванадиевая . . . . .                 | 32   | Молибдено-сурьмянистая . . . . .     | 112 |
| Йодовато-вольфрамовая . . . . .               | 32   | Молибдено-сѣрная . . . . .           | 35  |
| Йодовато-молибденовая . . . . .               | 31   | Молибдено-сѣрнистая . . . . .        | 35  |
| Йодовато-хромовая . . . . .                   | 28   | Молибдено-титановая . . . . .        | 129 |
| Йодно-молибденовая . . . . .                  | 29   | Молибдено-урановая . . . . .         | 145 |
| Йодно-сѣрная . . . . .                        | 33   | Молибдено-фосфо-ванадиевая . . . . . | 69  |
| Йодоводородно-ванадиевая . . . . .            | 27   | Молибдено-фосфористая . . . . .      | 68  |
|                                               |      | Молибдено-фосфорноватистая . . . . . | 68  |
|                                               |      | Молибдено-фосфорная . . . . .        | 57  |
|                                               |      | Молибдено-фтороводородная . . . . .  | 15  |
|                                               |      | Молибдено-хлороводородная . . . . .  | 23  |
|                                               |      | Молибдено-хромовая . . . . .         | 141 |
|                                               |      | Молибдено-цирконовая . . . . .       | 131 |

## XII

|                                               | Стр. |                                           | Стр. |
|-----------------------------------------------|------|-------------------------------------------|------|
| Мышьяковисто-вольфрамовая . . . . .           | 107  | Платино-молибденовая . . . . .            | 144  |
| Мышьяковисто - вольфрамо-мышьяковая . . . . . | 107  | Платино-мышьяковая . . . . .              | 97   |
| Мышьяковисто - вольфрамо-фосфорная . . . . .  | 85   | Селенисто-молибденовая . . . . .          | 49   |
| Мышьяковисто-молибденовая . . . . .           | 104  | Селенисто-ториевая . . . . .              | 52   |
| Мышьяковисто-мышьяково-вольфрамовая . . . . . | 107  | Селенисто-урановая . . . . .              | 50   |
| Мышьяковисто-сѣрная . . . . .                 | 47   | Селенисто-этороводородная . . . . .       | 21   |
| Мышьяковисто - фосфо - вольфрамовая . . . . . | 85   | Селенисто-цирконовая . . . . .            | 51   |
| Мышьяково-ванадино-ванадиевая . . . . .       | 111  | Селено-бромоводородная . . . . .          | 26   |
| Мышьяково-ванадіево-ванадиновая . . . . .     | 111  | Селено-іодоводородная . . . . .           | 27   |
| Мышьяково-ванадіевыя . . . . .                | 108  | Селено-оловянная . . . . .                | 52   |
| Мышьяково-вольфрамовыя . . . . .              | 105  | Селено-сѣрныя . . . . .                   | 48   |
| Мышьяково - вольфрамо-мышьяковистая . . . . . | 107  | Селено-урановая . . . . .                 | 50   |
| Мышьяково-молибденовая . . . . .              | 99   | Селено-этороводородная . . . . .          | 21   |
| Мышьяково-мышьяковисто-вольфрамовая . . . . . | 107  | Селено-хлороводородная . . . . .          | 24   |
| Мышьяково-оловянныя . . . . .                 | 112  | Селено-цирконовая . . . . .               | 51   |
| Мышьяково-платиновыя . . . . .                | 97   | Сурьмянисто-вольфрамовая . . . . .        | 113  |
| Мышьяково-сѣрныя . . . . .                    | 45   | Сурьмянисто-вольфрамо-фосфорная . . . . . | 85   |
| Мышьяково-урановыя . . . . .                  | 108  | Сурьмянисто-молибденовая . . . . .        | 112  |
| Мышьяково-хромовыя . . . . .                  | 98   | Сурьмянисто-фосфо-вольфрамовая . . . . .  | 85   |
| Мышьяково-цирконовая . . . . .                | 111  | Сурьмяно-вольфрамовая . . . . .           | 113  |
| Оловянно-азотная . . . . .                    | 55   | Сурьмяно-вольфрамо-фосфорная . . . . .    | 85   |
| Оловянно-вольфрамо-фосфорная . . . . .        | 85   | Сурьмяно-молибденовая . . . . .           | 112  |
| Оловянно-мышьяковыя . . . . .                 | 112  | Сурьмяно-оловянная . . . . .              | 113  |
| Оловянно-селеновая . . . . .                  | 52   | Сурьмяно-сѣрныя . . . . .                 | 47   |
| Оловянно-сурьмяная . . . . .                  | 113  | Сурьмяно-фосфо-вольфрамовая . . . . .     | 85   |
| Оловянно-сѣрныя . . . . .                     | 41   | Сѣрнисто-молибденовая . . . . .           | 35   |
| Оловянно-фосфо-вольфрамовая . . . . .         | 85   | Сѣрнисто-урановая . . . . .               | 37   |
| Оловянно-фосфорныя . . . . .                  | 96   | Сѣрно-азотныя . . . . .                   | 42   |
| Орто и метафосфо - вольфрамовая . . . . .     | 83   | Сѣрно-борныя . . . . .                    | 41   |
| Пирозосфо-вольфрамовая . . . . .              | 83   | Сѣрно-ванадіевыя . . . . .                | 37   |
| Платино-вольфрамовая . . . . .                | 146  | Сѣрно-іодныя . . . . .                    | 33   |
|                                               |      | Сѣрно-молибденовая . . . . .              | 35   |
|                                               |      | Сѣрно-мышьяковистая . . . . .             | 47   |
|                                               |      | Сѣрно-мышьяковыя . . . . .                | 45   |
|                                               |      | Сѣрно-оловянныя . . . . .                 | 41   |
|                                               |      | Сѣрно-селеновыя . . . . .                 | 48   |
|                                               |      | Сѣрно-сурьмяныя . . . . .                 | 47   |

### XIII

|                                        | Стр. |                                                       | Стр. |
|----------------------------------------|------|-------------------------------------------------------|------|
| Сърно-теллурыя . . . . .               | 48   | Фосфо-ванадієво-молибденовыя . . . . .                | 69   |
| Сърно-титановыя . . . . .              | 39   | Фосфо-ванадієвыя . . . . .                            | 86   |
| Сърно-фосфорныя . . . . .              | 44   | Фосфо-вольфрамовыя . . . . .                          | 69   |
| Сърно-хромовыя . . . . .               | 34   | Фосфо-вольфрамо-ванадієвая . . . . .                  | 84   |
| Сърно-цирконовыя . . . . .             | 40   | Фосфо-вольфрамо - мышьякови -<br>стая . . . . .       | 85   |
| Теллуристо-азотная . . . . .           | 53   | Фосфо-вольфрамо-оловянная . . . . .                   | 85   |
| Теллуристо-вольфрамовая . . . . .      | 53   | Фосфо-вольфрамо-сурьмяная . . . . .                   | 85   |
| Теллуристо-стороводородная . . . . .   | 21   | Фосфо-вольфрамо-сурьмянистая . . . . .                | 85   |
| Теллуристо-бромоводородная . . . . .   | 26   | Фосфо-вольфрамо-фосфористая . . . . .                 | 84   |
| Теллуристо-вольфрамовая . . . . .      | 53   | Фосфо - вольфрамо - фосфорно-ва-<br>нистая . . . . .  | 84   |
| Теллуристо-іодоводородная . . . . .    | 27   | Фосфо-кремне-ванадієвая . . . . .                     | 92   |
| Теллуристо-сърныя . . . . .            | 48   | Фосфо-кремневая . . . . .                             | 96   |
| Теллуристо-стороводородная . . . . .   | 21   | Фосфо-молибдено-ванадієвыя . . . . .                  | 69   |
| Теллуристо-хлороводородная . . . . .   | 25   | Фосфо-молибденовыя . . . . .                          | 57   |
| Титано-азотная . . . . .               | 54   | Фосфо - мышьяковисто-вольфра-<br>мовая . . . . .      | 85   |
| Титано-вольфрамовыя . . . . .          | 130  | Фосфо-оловянно-вольфрамовая . . . . .                 | 85   |
| Титано-кремневая . . . . .             | 119  | Фосфо-оловянныя . . . . .                             | 96   |
| Титано-молибденовыя . . . . .          | 129  | Фосфористо-вольфрамовая . . . . .                     | 84   |
| Титано-сърныя . . . . .                | 39   | Фосфористо-вольфрамо - фосфор-<br>ная . . . . .       | 84   |
| Титано-фосфорныя . . . . .             | 92   | Фосфористо-молибденовая . . . . .                     | 68   |
| Титано-стороводородная . . . . .       | 21   | Фосфористо-фосфо-вольфрамовая . . . . .               | 84   |
| Титано-цирконовая . . . . .            | 130  | Фосфорноватисто-вольфрамовая . . . . .                | 84   |
| Торієво-кремневыя . . . . .            | 120  | Фосфорноватисто-вольфрамо-фос-<br>форная . . . . .    | 84   |
| Торієво-селенистая . . . . .           | 52   | Фосфорноватисто-молибденовая . . . . .                | 68   |
| Торієво-фосфорныя . . . . .            | 94   | Фосфорноватисто - фосфо - воль-<br>фрамовая . . . . . | 84   |
| Урано-азотная . . . . .                | 54   | Фосфо - сурьмянисто-вольфрамо-<br>вая . . . . .       | 85   |
| Урано-вольфрамовая . . . . .           | 148  | Фосфо-сурьмяно-вольфрамовая . . . . .                 | 85   |
| Урано-молибденовая . . . . .           | 145  | Фосфо-титановыя . . . . .                             | 92   |
| Урано-мышьяковыя . . . . .             | 108  | Фосфо-торієвыя . . . . .                              | 94   |
| Урано-селенистая . . . . .             | 50   | Фосфо-урановыя . . . . .                              | 86   |
| Урано-селеновая . . . . .              | 50   | Фосфо - фосфористо - вольфрамо-<br>вая . . . . .      | 84   |
| Урано-сърнистая . . . . .              | 37   |                                                       |      |
| Урано-фосфорныя . . . . .              | 86   |                                                       |      |
| Урано-хромовыя . . . . .               | 142  |                                                       |      |
| Фосфо-борная . . . . .                 | 95   |                                                       |      |
| Фосфо-ванадіно-ванадієвая . . . . .    | 91   |                                                       |      |
| Фосфо-ванадієво-ванадіиновая . . . . . | 91   |                                                       |      |
| Фосфо-ванадієво-вольфрамовая . . . . . | 84   |                                                       |      |
| Фосфо-ванадієво-кремневая . . . . .    | 92   |                                                       |      |

XIV

|                                                        | Стр. |                                | Стр. |
|--------------------------------------------------------|------|--------------------------------|------|
| Фосфо - фосфорноватисто - воль -<br>фрамовая . . . . . | 84   | Хромо-ванадиевая . . . . .     | 131  |
| Фосфо-фтороводородная . . . . .                        | 21   | Хромо-вольфрамовая . . . . .   | 142  |
| Фосфо-хромовая . . . . .                               | 55   | Хромо-йодоватая . . . . .      | 28   |
| Фосфо-цирконовые . . . . .                             | 93   | Хромо-молибденовая . . . . .   | 141  |
| Фтороводородно-борная . . . . .                        | 22   | Хромо-мышьяковая . . . . .     | 98   |
| Фтороводородно-ванадиевая . . . . .                    | 19   | Хромо-сѣрные . . . . .         | 34   |
| Фтороводородно-вольфрамовая . . . . .                  | 18   | Хромо-урановая . . . . .       | 142  |
| Фтороводородно-молибденовая . . . . .                  | 15   | Хромо-фосфорная . . . . .      | 55   |
| Фтороводородно-селенистая . . . . .                    | 21   | Цирконо-азотная . . . . .      | 54   |
| Фтороводородно-селеновая . . . . .                     | 21   | Цирконо-кремневая . . . . .    | 120  |
| Фтороводородно-теллуристая . . . . .                   | 21   | Цирконо-молибденовая . . . . . | 131  |
| Фтороводородно-теллуровая . . . . .                    | 21   | Цирконо-мышьяковая . . . . .   | 111  |
| Фтороводородно-титановая . . . . .                     | 21   | Цирконо-селеновая . . . . .    | 51   |
| Фтороводородно-фосфорная . . . . .                     | 21   | Цирконо-селенистая . . . . .   | 51   |
| Хлороводородно-ванадиевая . . . . .                    | 24   | Цирконо-сѣрные . . . . .       | 40   |
| Хлороводородно-молибденовая . . . . .                  | 23   | Цирконо-титановая . . . . .    | 130  |
| Хлороводородно-селеновая . . . . .                     | 24   | Цирконо-фосфорная . . . . .    | 93   |
| Хлороводородно-теллуровая . . . . .                    | 25   |                                |      |
| Хромо-борная . . . . .                                 | 122  |                                |      |



## В В Е Д Е Н І Е.

Прошло около тридцати лѣтъ со времени открытія сложных кислот<sup>1)</sup>, и уже въ наше время число изысканій по этому вопросу простирается до четырехъ сотъ. При существовавшемъ увлеченіи химіей углеродистыхъ соединений и маломъ количествѣ силъ, посвятившихъ себя изученію химіи минеральной, такое число работъ, выпавшихъ на долю одной области, кажется громаднымъ. Невольно возникаетъ вопросъ, что же побудило испытателей ввѣяться за изученіе соединений, которыя врядъ ли могутъ найти себѣ широкое практическое примѣненіе и въ составъ которыхъ чаще всего входятъ рѣдкіе и дорогіе металлы.

Не столько новизна открытія и загадочность образованія привлекали на это поприще, сколько представлявшаяся возможность рѣшенія многихъ важныхъ теоретическихъ вопросовъ.

Подходя по высокому молекулярному вѣсу къ ряду бѣлковыхъ веществъ и обладая въ то же время кристаллической формой, постоянствомъ и растворимостью, сложные кислоты представляли для химика любопытный и вмѣстѣ съ тѣмъ легко достижимый объектъ для изслѣдованія.

Сложность состава заставляла подозрѣвать существованіе изомерныхъ соединений, столь рѣдкихъ въ неорганической химіи, и дѣйствительно изслѣдованія Marignac<sup>1)</sup>, Blomstrand<sup>2)</sup> и Friedheim<sup>3)</sup> указали на существованіе изомерныхъ іодно-молибденовыхъ, кремне-вольфрамовыхъ и мышьяково-молибденовыхъ кислотъ.

Недостатки систематики и теоріи происхожденія среди многихъ

---

<sup>1)</sup> Marignac C. R. 55, 888, Ann. Ch. Ph. T. LXIX, III, 63.

<sup>2)</sup> Blomstrand. Zeitschr. anorg. Ch. 1892 г., T. I.

<sup>3)</sup> Friedheim. Zeitschr. anorg. Ch. 1892 г. T. II, стр. 314.

соединеній минеральнаго царства устраняются съ приведеніемъ послѣднихъ къ нѣсколькимъ рядамъ сложныхъ кислотъ <sup>1)</sup>).

Для опредѣленія химическаго средства какого либо элемента, говорить Blomstrand <sup>2)</sup>, нѣтъ метода точнѣе и изящнѣе, чѣмъ получение сложныхъ кислотъ, въ которыхъ элементъ этотъ служить основаніемъ всего комплекса. Тогда количество и длина цѣпей, образованныхъ аксессуарной кислотой, такъ же какъ и реакціи распада сѣ сложной частицы на нѣсколько болѣе простыхъ будутъ исключительно зависѣть отъ характера элемента, входящаго въ радикалъ перваго кислотнаго ангидрида. Пользуясь этимъ методомъ Friedheim провелъ рядъ любопытныхъ аналогій между различными элементами и ихъ кислотами, а Blomstrand пытался доказать, что іодъ есть фосфоръ группы хлора.

Изученіе сложныхъ кислотъ, пишетъ Friedheim <sup>3)</sup>, расширяетъ понятіе о химическомъ средствѣ. Прежде говорили, что кислотный водородъ способенъ замѣщаться металломъ или группами основнаго характера, а полисоединенія способны образовываться только изъ одинаковыхъ кислотныхъ остатковъ; длинные ряды парныхъ кислотъ доказываютъ возможность комбинаціи различныхъ кислотныхъ радикаловъ и способность кислотнаго водорода замѣщаться остатками или группами, которые должны завѣдомо называться кислыми.

Установленіе періодической системы, пишетъ далѣе тотъ же авторъ <sup>4)</sup>, показало, какъ необходимо изучить отношенія между кислородными и водородными соединеніями элементовъ; изученіе комплексовыхъ кислотъ указываетъ работамъ новое направленіе теперь требуется глубокое и всестороннее знаніе солей, чтобы удовлетворительно объяснить характеръ безчисленныхъ соединеній, существующихъ въ природѣ и добытыхъ искусственно.

Нѣкоторыхъ примѣненій сложныхъ кислотъ къ лабораторной практикѣ нельзя также пройти молчаніемъ: приходится упомянуть о фосфо-вольфрамовыхъ кислотахъ, какъ клиническомъ реагентѣ на пептоны, о примѣненіи борно-вольфрамоксида кадмія для опредѣ-

---

<sup>1)</sup> Вернадскій 1891 г. дис. О роли глинзема въ силикатахъ.

<sup>2)</sup> Blomstrand Zeitsch. anorg. Ch. 1892 г. T. I.

<sup>3)</sup> Friedheim 1894. г. Zeitsch. anorg. Ch. VI, 4 и 5. 275 стр.

<sup>4)</sup> Ostwald. Zur Dissociationstheorie der Electrolyte.

ленія уд. в. по методу Goldschmidt, о значеніи фосфо-молибденовой кислоты, какъ чувствительнаго реактива на фосфорную кислоту.

Едва начавши жить, не имѣя ни строго установленной систематики, ни обстоятельно разработанныхъ теоретическихъ представлений о строеніи, область сложныхъ кислотъ вносить новый свѣтъ, даетъ новый характеръ химіи, указываетъ ей путь. Пройдуть года, и при той постановкѣ вопроса, которая явилась плодомъ дѣятельности послѣднихъ лѣтъ, изученіе этихъ соединеній выяснитъ много интересныхъ и до сихъ поръ загадочныхъ свойствъ различныхъ элементовъ и ихъ кислотъ.

---

## Что такое сложная кислота. Ея свойства. Теорія присоединенія и теорія конденсаціи. Опыт классификаціи.

Сложная или комплексная кислота есть соединеніе нѣсколькихъ кислотъ, происшедшее при замѣщеніи гидроксильныхъ группъ одной изъ составляющихъ и выдѣленіи элементовъ воды. Оставшіеся незамѣченными гидроксилы могутъ замѣститься основаніемъ, давая начало комплекснымъ солямъ, по составу аналогичнымъ двойнымъ. (Соединеніе двухъ солей, говоритъ Ostwald<sup>1)</sup>, не можетъ называться двойной солью, если реакціи его отличны отъ реакцій его частей. Въ такомъ случаѣ послѣднія соединились въ сложное тѣло, образуя новые іоны, почему и соединеніе это должно быть принято за самостоятельное, которому присуще имя комплексоваго. Двойныя соли имѣютъ, напротивъ, реакціи составляющихъ ихъ частей.)

Не смотря на точное опредѣленіе Ostwald, названіе «сложной кислоты» (complex) понимаютъ довольно часто въ прямомъ смыслѣ т. е. состоящими изъ большого количества атомовъ (complexität), и точное раздѣленіе тѣлъ сложныхъ по природѣ и сложныхъ по составу возможно будетъ сдѣлать только тогда, когда природа ихъ будетъ тщательно изучена.

Въ большей части сложныхъ кислотъ мы встрѣчаемъ комбинацію двухъ кислотныхъ ангидридовъ  $R_2O_3$  и  $RO_3$ . Существуетъ ли свободная кислота или соединеніе извѣстно только въ видѣ комплексовой соли, — аналогія по происхожденію заставляетъ отнести тѣла эти къ одной области.

---

<sup>1)</sup> Ostwald. Zur Dissociationstheorie der Electrolyte.

Вся разница свойствъ, разнообразіе формъ и устойчивость комплекса, обусловлена характеромъ элементовъ, входящихъ въ составъ того или другаго ангидрида. Если основность характера одного изъ нихъ значительно разнится отъ другаго, то соединеніе обѣихъ частей можетъ происходить при посредствѣ элементовъ воды; если химическій характеръ обѣихъ ангидридовъ близокъ, то для образованія комплекса необходимо присутствіе основанія, которое должно ослабить кислый характеръ одной изъ частей, чтобы дать возможность образоваться продуктамъ конденсаціи кислоты съ кислой солью или кислыхъ солей.

Одинъ изъ ангидридовъ сложной кислоты имѣетъ первенствующее значеніе; отъ него зависитъ основность комплекса, его постоянство и количество цѣпей аксессуарной кислоты. Это выдающееся положеніе занимаетъ большей частью кислота металлоидная т. е. многоосновная кислота элемента низкаго атомнаго вѣса и негативнаго характера, въ то время какъ второй частью всегда является кислота металлическая, имѣющая въ основаніи элементъ высокаго атомнаго вѣса и позитивныхъ тенденцій. Чѣмъ болѣе рѣзко-противоположными качествами обладаютъ составляющія, тѣмъ постояннѣе комплексъ; менѣе рѣзкое различіе характера кислотныхъ ангидридовъ ведетъ къ меньшей устойчивости или отсутствію свободныхъ сложныхъ кислотъ.

Мѣсто металлоидной кислоты можетъ заступать кислота металлическая, отчего постоянство комплекса значительно уменьшается, и случаи существованія свободныхъ кислотъ становятся рѣдки, благодаря близости химическаго характера обѣихъ интегрирующихъ частей.

Разнообразіе формъ и сложность состава комплексовыхъ кислотъ зависятъ отъ характера второй части, въ которую всегда входитъ металлическая кислота, а минимальное количество вошедшихъ въ соединеніе молекулъ металлической кислоты отъ характера ангидрида, составляющаго, по выраженію Blomstrand, краугольный камень всей сложной кислоты. Какъ напр.  $H_2PO_4$  можетъ дать нѣсколько калийныхъ солей, но минимальное количество вошедшаго въ частицу серебра будетъ  $Ag_3$ , такъ и количество  $RO_3$ , вошедшаго въ сложную кислоту, зависитъ отъ характера ангидрида  $R_2O_3$ , и на данномъ примѣрѣ съ фосфорной кислотой

равняется 3 мол. Съ другой стороны понятно, что если въ соединеніе вошли три молекулы  $MoO_3$  или  $WO_3$ , то сложное тѣло будетъ имѣть болѣе простой составъ, нежели комплексная кислота, полученная при введеніи трехъ мол. ди, тетра или гекса молибденовыхъ или вольфрамовыхъ кислотъ.

Потому, чѣмъ выше атомный вѣсъ элемента, входящаго въ ангидридъ  $RO_3$ , чѣмъ больше кислотъ и солей онъ въ состояніи дать, тѣмъ и разнообразіе его производныхъ становится шире; вотъ почему элементы  $W$  и  $Mo$  считаются *par excellence* способными къ образованію комплексовъ; замѣните ихъ  $Cr$ , и при полномъ соблюденіи аналогій, производныя этого элемента дадутъ меньшее количество сложныхъ кислотъ, такъ какъ разнообразіе солей хрома болѣе ограничено.

Механизмъ реакціи образованія комплексовыхъ кислотъ пробовали объяснять или путемъ прямого присоединенія, или путемъ конденсаціи кислыхъ солей.

Способность кислотныхъ ангидридовъ комбинироваться *Blomstrand*<sup>1)</sup> сопоставляетъ со способностью кобальта и родія давать цѣпи изъ трехъ и болѣе членовъ или платины и палладія соединяться съ  $2NH_3$ , а золота съ  $1NH_3$ . Проводя далѣе аналогію между слѣдующими реакціями образованія различныхъ химическихъ соединеній <sup>2)</sup>  $MCl + NH_3 = M.NH_3.Cl$ ;  $MCl + SR_3 = M.SR_3.Cl$ ;  $MCl + 2NH_3 = M.NH_3.NH_2.Cl$ ;  $(HO)_2.XO.OH + 2MO_3 = (HO)_2.XO.OMO_3.OH$ ;  $(OH)_2.XO.OH + 2MO_3 = (OH)_2.XO.OMO_3.OMO_3.OH$  и т. д. авторъ заключаетъ, что образованіе сложныхъ кислотъ основано на реакціи присоединенія. Комплексъ какъ бы раскрывается, чтобы принять новую группу, или членъ за членомъ, не измѣняя основности цѣлаго; нововошедшія части вліяютъ только на измѣненіе его характера, — придачей амміака металлъ выигрываетъ, образуя крѣпкій аммонійный радикалъ. прикрѣпленіе сульфида играетъ ту же роль въ слабѣйшей степени; говоря кратко, входящія группы тѣмъ сильнѣе измѣняютъ характеръ комплекса, чѣмъ рѣзче выступаютъ ихъ электро-химическія свойства. Видя въ образованіи комплекса только реакцію присоединенія, *Blomstrand* сопо-

<sup>1)</sup> *Blomstrand Z. anorg. Ch.* 1892 г. I T.

<sup>2)</sup>  $M$  — металлъ,  $X$  — металлоидъ.

ставляет сложныя кислоты съ нормальными ангидрокислотами и приходитъ къ убѣжденію, что пиррофосфорная  $(OH)_2 P O . O . P O . (OH)_2$  можетъ служить ихъ прототипомъ и отличается отъ нихъ только тѣмъ, что въ ней какъ цѣлое функционируютъ два одинаковыхъ кислотныхъ ангидрида, а тамъ два различныхъ.

Длиннымъ рядомъ синтезовъ и изслѣдованіемъ побочныхъ продуктовъ въ связи съ характеромъ распада сложной частицы Friedheim изучилъ механизмъ реакціи образованія сложныхъ кислотъ.

Его теорія конденсаціи показала, что образованіе комплекса сопряжено съ глубокимъ превращеніемъ частицы при потерѣ основанія и образованіи своеобразныхъ переходныхъ продуктовъ, причемъ въ маточныхъ растворахъ всегда возможно констатировать присутствіе свободной кислоты и полисолей.

Одна изъ кислотъ отнимаетъ у соли второй основаніе, образуя кислыя соли и переводя вторую часть въ кислоту <sup>1)</sup>, напр.:  $2NaH_2AsO_4 + MoO_3 = 2H_2AsO_4 + Na_2MoO_4$ ;  $2NaH_2AsO_4 + 2MoO_3 = 2H_2AsO_4 + Na_2Mo_2O_7$ , и т. д.

Вслѣдъ за образованіемъ кислыхъ солей, которыя большей частью не стойки и не способны къ самостоятельному существованію, совершается ихъ прикрѣпленіе къ свободной кислотѣ, находящейся въ растворѣ, при образованіи комплекса и выдѣленіи воды. Если замѣщеніе произошло не сполна, то оставшіеся гидроксильные водороды могутъ замѣститься основаніемъ, и разнообразіе состава комплексовъ будетъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше основность первой части и количество солей и кислотъ, которыя способна дать вторая. Такимъ образомъ, количество комбинацій, а ргіогі возможныхъ для двухъ данныхъ кислотъ, можетъ быть точно опредѣлено на основаніи вышеизложенныхъ соображеній. Дѣйствительно, замѣщая молибденовую и вольфрамовую кислоты хромовой и сѣрной, изгнавши, наконецъ, фосфорную и мышьяковую, которыя привыкли видѣть необходимой частью сложныхъ кислотъ, Friedheim <sup>2)</sup> описалъ комплексы хромо-сѣрной и хромо-азотной кислотъ, въ которыхъ также ярко, какъ и въ преж-

<sup>1)</sup> Friedheim 1892 г. Z. anorg. Ch. 275 стр.

<sup>2)</sup> 1894 г. Z. anorg. Ch. VI, 27 стр. и 275 стр.

нихъ, выступаетъ зависимость природы сложнаго тѣла отъ природы кислыхъ солей, входящихъ въ его составъ.

Вся область сложныхъ кислотъ можетъ быть раздѣлена на три группы <sup>1)</sup>.

Къ первой относятся соединенія, свободныя кислоты которыхъ не извѣстны. Эта категорія комплексовыхъ солей стоитъ весьма близко съ двойными, и поставить рѣзкую границу между обоими рядами невозможно, такъ какъ реакціи комплекса и компонентъ изучены весьма мало. Нѣкоторыя изъ такихъ соединеній Friedheim разсматриваетъ, какъ изоморфныя смѣси, другія довольно произвольно относятъ къ двойнымъ солямъ, такъ какъ не видитъ атомистическаго объясненія ихъ состава.

Строеніе и характеръ этихъ тѣлъ до послѣдняго времени остаются загадкой, не смотря на то, что количество ихъ весьма велико. Во всякомъ случаѣ, врядъ ли ихъ возможно отнести къ ряду изоморфныхъ смѣсей только потому, что кислота и соль, входящая въ комплексъ, построены аналогично; къ тому же въ минеральномъ царствѣ встрѣчаются далеко нерѣдко соединенія, въ составъ которыхъ входятъ кислоты различнаго строенія, какъ напр.: въ диадохитъ (Ph—S), лахманнитъ (Ph—Cr), дисаналитъ (Nb—Te), полимигнитъ, полиграсъ, эвксенитъ, вѣлеритъ и др., и приписывать имъ характеръ смѣсей тѣмъ болѣе не удобно, что отношеніе находящихся въ комплексѣ кислотъ остается всегда постояннымъ.

Ко второму классу относятся сложныя кислоты, способныя къ самостоятельному существованію безъ помощи основанія, позволяющія атомистическое толкованіе состава, въ которыхъ, однако, кислотныя ангидриды находятся въ весьма простомъ отношеніи, и свободная сложная кислота соотвѣтствуетъ цѣлому ряду различныхъ комплексовыхъ солей.

Такія кислоты возможно теоретически представить себѣ, какъ родъ солей сильной кислоты, въ которой слабая играетъ роль основанія. Аналогій подобной перемѣны характера существуетъ довольно много,—напримѣръ, въ алюминатахъ гидроксидъ алюминія относится къ сильнымъ основаніямъ, какъ слабая кислота, въ алюминіевыхъ соляхъ къ сильнымъ кислотамъ, какъ основа-

---

<sup>1)</sup> Friedheim. Ber. 24, 1178 стр.



іе; также и пятиокись ванадія: при дѣйстви основаній она даетъ ванадаты, при дѣйстви кислотъ — сложныя кислоты, которыя тѣмъ болѣе постоянны, чѣмъ энергичнѣе дѣйствующая на  $V_2O_5$  кислота.

Третій классъ заключаетъ въ себѣ всѣ сложныя кислоты, въ которыхъ количество молекулъ  $RO_3$  и  $R_2O_5$ , находится въ весьма разнообразномъ отношеніи, и для которыхъ извѣстны цѣлые ряды свободныхъ кислотъ. Способность кристаллизоваться безъ разложенія, вытѣснять кислоты изъ хлоридовъ и нитратовъ, соединяться съ основаніями въ соотвѣтствующія соли заставляеть выдѣлить соединенія этого типа въ особый классъ, чтобы показать ихъ рѣзкое отличіе отъ тѣхъ неустойчивыхъ тѣлъ второй группы, которыя легко распадаются уже въ водныхъ растворахъ. Тамъ одинъ изъ ангидридовъ функционируетъ въ качествѣ основанія, другой кислоты, ослабляя другъ друга, здѣсь устойчивость соединеній обусловлена или разностью характера отдѣльныхъ частей комплекса, или инымъ отношеніемъ ихъ другъ къ другу.

### Исторія сложныхъ кислотъ.

Сложныя кислоты были извѣстны значительно раньше 1862 года, но только съ этого времени ихъ составъ и взаимное отношеніе частей выяснены работами Marignac.

Въ 1837 году изучая явленія поляризаціи Biot <sup>1)</sup> замѣтилъ сильное вліяніе буры и борной кислоты на вращательную способность винной кислоты.

Изучая это явленіе онъ убѣдился, что борная кислота даетъ въ растворѣ винной молекулярныя соединенія различнаго состава, и что физическій феноменъ обусловленъ химическимъ взаимодействіемъ и вліяніемъ неорганическихъ инактивныхъ кислотъ на строеніе органическихъ соединеній.

Вопросъ, поставленный Biot, оставался долгое время заброшеннымъ, пока не былъ поднятъ трудами Pasteur <sup>2)</sup> и разработанъ рядомъ ученыхъ позднѣйшаго времени, каковы: Landolph, Gernez

<sup>1)</sup> Biot. Mem. de l'Ac. 16, 229, Ann. Ch. Ph. (3) 59, 206—326.

<sup>2)</sup> Pasteur Ann. Ch. Phys. 3, 59, 243 стр.

и Magnanini, Souchay, Lenssen, Collin, Evans, Scheibe, Söderbaum, Péchard, Rosenheim и др. <sup>1)</sup>).

Открытие желвазно-вольфрамовой кислоты Auguste Laurent приходится отнести къ 1847 году. Klein <sup>2)</sup> говорить, что Marignac, котораго считаютъ за перваго изслѣдователя сложныхъ кислотъ, только высказалъ воззрѣнія Laurent <sup>3)</sup>. Правда работа коротка и стоитъ особнякомъ (если не считать изслѣдованія того же автора о вольфраматахъ), но въ ней ясно изложены ходъ образованія комплекса и различіе его реакцій отъ реакцій его компонентъ. Современники не оцѣнили, однако, этого труда, и работа Laurent была забыта.

Около того же времени Svanberg и Struve <sup>4)</sup> открыли фосфо- и мышьяково - молибденовыя кислоты въ видѣ ихъ аммонійныхъ солей. Образование сложной кислоты не было понято ими; осадокъ они сочли за  $NH_4,0.5MoO_3$ , съ небольшою примѣсью фосфорной кислоты. Послѣдующіе испытатели <sup>5)</sup> указываютъ на чувствительность реакціи образованія осадка въ присутствіи фосфорной кислоты, и Sonnenschein (1851 г.) находитъ въ немъ постоянное содержаніе  $H_2PO_4$ . Debray <sup>6)</sup> удалось даже кипяченіемъ этого осадка въ царской водкѣ удалить всякій слѣдъ амміака, но выдѣлившіеся кристаллы онъ счелъ за растворимый гидратъ  $MoO_3,2H_2O$ , изъ котораго, однако, путемъ повторной кристаллизаціи не удается выдѣлить небольшого количества фосфорной кислоты.

Не будемъ называть огромнаго количества работъ преимущественно аналитическаго характера <sup>7)</sup>, упомянемъ только о полемикѣ

---

<sup>1)</sup> Ber 21, 191; C. R. 104, 788 стр.; 105, 807; 106, 1527; 108, 942; 109, 151, 769; 110, 529, 1365; 111, 792; 112, 226, 1860. Atti d. R. Acc. 1890, 260, Gaz. Ch. 20, 428, 458; 21, 2, 134, 215; 22, 1, 511; Lieb. Ann. 108, 308; 105, 245; Ber. 3, 814, Lieb. Ann. 105, 255, Bl. 45, 88; Ber. 8, 315; Ber. 16, 2381; J. B. 1879, 664; Ber. 25, 1600. C. R. 108, 1052; Zeitsch. anorg. Ch. 1993, 358; Journ. Ch. Soc. 51, 383, 53, 404.

<sup>2)</sup> Klein 1868. An. Ch. Phys. 28, (5), 350 стр.

<sup>3)</sup> Laurent C. R. 31, 693 стр.

<sup>4)</sup> Svanberg и Struve J. pr. Ch. 44, 257; Phil. Mag. (3), 33, 409.

<sup>5)</sup> H. Rose Pog. Ann. 76, 26, Berzelius Lehrbuch 3, 1044, Gmelin Handbuch 4 Aufl. 3, 566; Berzelius J. pr. Ch. 67, 408, Sonnenschein Dis. de molibdaeni acido 1851 и J. pr. Ch. 58, 339 и др.

<sup>6)</sup> Debray C. R. 46, 1098.

<sup>7)</sup> Elbers Ann. Ch. Pharm. 63, 215, Berlin J. pr. Ch. 49, 444, Pharm. Centr. 1850, 684; Flückiger P. An. 86, 594; Zenker Journ. pr. Ch. 58, 257; Kerndt J. pr.

между нѣкоторыми учеными 50 годовъ, возникшей по поводу того, какъ слѣдуетъ смотрѣть на присутствіе фосфорной кислоты и возможно ли ее удалить нацѣло изъ осадка.

Только въ 1863 году съ появленіемъ работы Maignas «о кремне-вольфрамовыхъ кислотахъ» началась сознательная разработка въ области сложныхъ кислотъ. Новизна открытія привлекла на это поприще многихъ испытателей, и ряды комплексовъ стали расти съ каждымъ годомъ. Среди изслѣдованій этого времени приходится упомянуть о весьма пространныхъ работахъ W. Gibbs, Debaug и Klein; послѣдній впервые касается теоріи происхожденія сложныхъ кислотъ, указывая вскользь на конденсацію при выдѣленіи воды и образованіи полисолей. Въ этой области, говоритъ онъ, мы наталкиваемся на явленія, аналогичныя феноламъ ароматическаго ряда, гдѣ извѣстное число гидроксильныхъ группъ можетъ быть замѣщено равнымъ образомъ кислотными и основными остатками. Первые структурныя формулы сложныхъ кислотъ Gibbs не подтверждаются никакими теоретическими представленіями и даны только на основаніи «того взгляда», какъ пишетъ авторъ, «который я себѣ усвоилъ».

Въ 1889 году характеръ образованія сложныхъ кислотъ впервые подробно разобранъ Fremery <sup>1)</sup> въ его диссертациі «о мышьяково-вольфрамовой кислотѣ и ея соляхъ»; теорія конденсаціи Friedheim есть только дальнѣйшее развитіе ученія Fremery.

Простѣйшая мышьяково-вольфрамовая кислота, говоритъ онъ, состоитъ изъ  $AsO \equiv (OH)_2$  и  $WO_2 = (OH)_2$  и получается при выдѣленіи изъ составляющихъ одной молекулы воды:  $AsO = (OH)_2 - O - (OH) - WO_2 + H_2O$ . Отъ этого простѣйшаго соединенія возможенъ переходъ къ болѣе сложнымъ посредствомъ присоединенія новыхъ молекулъ  $H_2O$  при новомъ отщепленіи воды:  $AsO = (OH)_2 - O - WO_2 - O - WO_2 - O - (OH)_2 = AsO + 2H_2O$ . Комбинируя такимъ образомъ кислоты можно получить генетическіе ряды съ разнымъ отношеніемъ металлической и металлоидной кислотъ, различной сложности и основности.

Ch. 41, 190, Lotz. Ann. Ch. Phys 91, 49, Nutzinger Viert. f. Ph. 4, 549, Seligsohn J. pr. Ch. 67, 470, Knop. Ch. Centr. 1857, 691 и 861; Eggertz J. pr. 79, 496; Dingl. pol. J. 48, 283; Lipowitz P. A. 109, 135 и др.

<sup>1)</sup> Fremery Inaug. Diss. Berlin. 1889.

Приблизительно около того же времени появилась работа Sprenger <sup>1)</sup>, гдѣ авторъ, исходя изъ положенія, что фосфо-молибденовыя и вольфрамовыя кислоты образуются замѣщеніемъ 3(OH) фосфорной кислоты остатками металлической, даетъ имъ строеніе:  $OP \equiv (OMoO_2, OMoO_3 \dots OH)_3$ , что подтверждается количествомъ основанія, входящаго въ комплексъ, расщепленіемъ молекулы избыткомъ щелочи и составомъ простѣйшей изъ сложныхъ кислотъ этого ряда  $H_3PO_4 + 3WO_3$ .

Взгляды Sprenger были впоследствии приняты Kohnmann и развиты Blomstrand въ теорію присоединенія. Представляя себѣ, что три гидроксильна ортофосфорной кислоты отходятъ къ концу цѣпей  $MoO_3$  или  $WO_3$ , которыми насыщается комплексъ, авторъ оспариваетъ взглядъ Michaelis <sup>2)</sup>, разсматривающаго всякую сложную кислоту, какъ полисоединеніе, первое звено котораго связано съ  $(OR)_2OP-O-$ , а послѣднее съ гидроксильномъ. Строеніе, получающееся при этомъ,  $(MO)_2PO \cdot OMoO_3 \dots OMoO_3 \cdot OH$  было бы аналогично строенію солей  $(MO)_3 \cdot PO \cdot OH$ , что съ образованіемъ комплекса въ сильно кислыхъ растворахъ плохо вяжется; потому расположеніе, соответствующее кислой соли  $MO \cdot PO(OH)_2$  или фосфорной кислотѣ  $PO(OH)_3$ , Blomstrand <sup>3)</sup> считаетъ болѣе подходящимъ.

Прошло время, когда испытатели старались комбинируя различныя кислоты получить возможно большее число новыхъ комплексовъ и никто не думалъ о приведеніи фактовъ въ стройный порядокъ. Съ теченіемъ времени накопился огромный запасъ фактического матеріала, который при слишкомъ поспѣшномъ и иногда неточномъ веденіи дѣла, вмѣсто того чтобы выяснить, только затемнялъ и тормозилъ общій ходъ развитія. Ощущалась потребность ревизіонныхъ работъ, каковыми и являются труды послѣдняго пятилѣтія берлинской лабораторіи проф. Friedheim и его учениковъ.

Въ такомъ положеніи изслѣдованіе сложныхъ кислотъ находится въ настоящее время. Много есть вопросовъ, оставшихся не-

---

<sup>1)</sup> Sprenger Jnaug. Diss. Freiburg или J. pr. Ch. 2, 22, 418 стр.

<sup>2)</sup> Graham Otto. Lehrbuch. 2, 1132.

<sup>3)</sup> Blomstrand Zeitsch. anorg. Ch. 1892; T. I.

рѣшенными, много комплексовъ — неоткрытыми; но интересы, связанные съ изученіемъ этого отдѣла неорганической химіи, велики, и число работъ, посвященныхъ этому вопросу, съ каждымъ годомъ увеличивается, все болѣе и болѣе выясняя строеніе комплексныхъ соединеній и расширяя теоретическія задачи этой области.

### Реакціи образованія сложныхъ кислотъ и ихъ солей.

Благодаря легкому переходу отъ солей къ свободной кислотѣ съ одной стороны, съ другой вслѣдствіе возможности образованія комплексной соли даже тогда, когда свободную кислоту выдѣлить не удастся, при полученіи сложныхъ кислотъ исходятъ обыкновенно изъ соответствующихъ солей. Вотъ общіе методы ихъ полученія:

1. Дѣйствіе металлической кислоты на всѣ ряды солей металлоидной и обратно.
2. Нагрѣваніе щелочныхъ солей окислительныхъ кислотъ въ присутствіи избытка соляной или азотной кислотъ.
3. Дѣйствіе двухъ свободныхъ кислотъ другъ на друга въ присутствіи щелочи при нагрѣваніи.
4. Дѣйствіе углекислыхъ солей и ѣдкихъ щелочей на свободную сложную кислоту.
5. Расщепленіе сложной частицы дѣйствіемъ избытка щелочей на менѣе сложные.
6. Насыщеніе сложной частицы металлической кислотой, какъ переходъ къ болѣе сложнымъ соединеніямъ.
7. Сплавленіе нерастворимыхъ солей и выщелачиваніе сплава водой.
8. Извлеченіе эфиромъ кислыхъ солей изъ смѣси съ другими соединеніями.

Методы полученія свободныхъ кислотъ:

1. Изъ аммонійныхъ солей кипяченіемъ съ царской водкой, изъ баритовой дѣйствіемъ вычисл. колич. сѣрной кислоты и ртутной или серебряной дѣйствіемъ соляной кислоты.
2. Нагрѣваніемъ двухъ растворимыхъ кислотъ или раствореніемъ ангидрида металлической кислоты въ кислотѣ металлоидной.

3. Извлеченіемъ посредствомъ эфира изъ подкисленныхъ водныхъ растворовъ солей.

4. Распаденіемъ болѣе сложныхъ соединеній на менѣе сложные вліяніемъ температуры, давления и окислителей.

### Систематика сложныхъ кислотъ.

Устойчивость комплекса и разнообразіе его формъ зависятъ отъ характера элементовъ, входящихъ въ составъ его компонентъ, а характеръ элементовъ есть функція ихъ атомнаго вѣса; потому правильность въ сочетаніяхъ выдѣлится наиболѣе рѣзко, если держаться въ обзорѣ естественной системы элементовъ.

Все систематическое изложеніе дѣлится на нѣсколько группъ, соответствующихъ по числу тѣмъ металлоиднымъ или заступающимъ ихъ мѣсто металлическимъ кислотамъ, которыя составляютъ, такъ сказать, ядро комплекса.

Каждая такая группа состоитъ изъ рядовъ сложныхъ кислотъ, которыя данная кислота образуетъ съ другими, расположенными въ порядкѣ той же системы, считая отъ металлическихъ и переходя къ металлоиднымъ.

При такомъ описаніи ясно видны элементы, наиболѣе способные къ образованію комплексовъ, и тѣ стороны этой области, которыя остались еще неразработанными, такъ что благодаря системѣ Менделѣева является возможность не только предвидѣть открытіе новыхъ сложныхъ кислотъ, но даже указать ряды наиболѣе устойчивые и разнообразные.

### Г А Л О И Д Ы.

Водородныя соединенія галоидовъ, благодаря своимъ ясно выраженнымъ кислотнымъ свойствамъ, обладаютъ способностью вступать съ металлическими кислотами въ соединенія, которыя со времени Ditte отнесены къ сложнымъ кислотамъ. По мѣрѣ уменьшенія атомнаго вѣса галоида, какъ извѣстно, увеличивается по-

стоянство его водородной кислоты; на сложных кислотах отражается тот же характер: наиболее постоянными являются соединения фтора и хлора, наименѣ постоянными — брома и іода. Зато средство къ кислороду обратно,—и вотъ почему сложныя кислоты извѣстны только для іодноватой и іодной кислотъ, а соответствующихъ соединенийъ съ кислородными кислотами хлора и брома, не смотря на многочисленныя попытки, не получено.

### Фтороводородная кислота.

Молибденовая и фтороводородная кислоты.

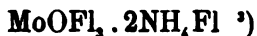
Среди этого ряда мы встрѣчаемся исключительно съ окси-соединеніями; могутъ ли существовать такія, въ которыхъ кислородъ не замѣщался бы фторомъ, и приходится-ли ихъ отнести къ двойнымъ или комплекснымъ солямъ,—составляетъ до сего времени вопросъ. Maignas и Ditte относятъ производныя этого ряда къ числу солей сложныхъ кислотъ. Съ 1890 года болѣе другихъ работали на этомъ поприщѣ Mauro, Panebianco, Piccini, Rad, Bazarovъ и др.



Получается: 1) изъ  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{KF}_2$ , 2) раствореніемъ въ  $\text{HF}_2$  ди-окси-гидрата молибденовой кислоты и прибавленіемъ къ раствору  $\text{KF}_2$ , 3) изъ нормальнаго фторо - окси - молибденокислаго вали ( $\text{MoO}_2 \cdot \text{F}_2 \cdot 2\text{KF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) въ растворѣ слабой  $\text{HF}_2$  электролизомъ раствора. Голубые тонкіе, прозрачныя листочки моноклинической системы (Scacchi).



раствореніемъ предыдущей соли въ  $\text{HF}_2$ . Тонкіе голубые, иглообразныя кристаллы гексагональной системы, растворимы въ водѣ при разложеніи.

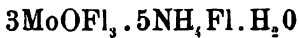


1) Liechti и Kempe. A. 190, 344 и Mauro 1889 г. Gz. 179—195.

2) Mauro 1889 Gz. 179—195.

3) Mauro. ibidem. Gz. Ch. It. 1889 г. 179—195.

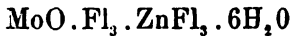
раствореніемъ гидрата окиси молибдена въ HF1 при осторожномъ приливаніи NH<sub>4</sub>OH до перехода темнозеленой окраски въ коричневый цвѣтъ и прибавленіемъ HF1 до появленія зеленого. Прозрачные, блестящіе кристаллы иногда голубого, иногда зеленого цвѣта орторомбич. сист.



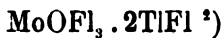
раствореніемъ нормальной соли въ HF1. По охлажденіи выдѣляются въ видѣ голубыхъ, иглообразныхъ кристалловъ гексагональн. системы (Scacchi)



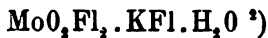
блестящіе кристаллы краснаго цвѣта. Получаются раствореніемъ закиси мѣди въ атмосферѣ угольной кислоты въ HF1 въ присутствіи гидрата молибденовой кислоты. Растекаются на воздухъ съ выдѣленіемъ мѣди.



голубые, блестящіе кристаллы ромбической системы; получаютъ прибавленіемъ окиси цинка къ раствору HF1 съ MoO<sub>3</sub>.



дѣйствіемъ тока двухъ бунзеновскихъ элементовъ на растворъ молибденовой кислоты въ HF1 при прибавленіи TlF1.



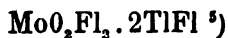
при раствореніи кислаго молибденокислаго кали въ HF1; шестистороннія шелковистыя призмы. При нагрѣваніи распадаются.



изъ K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при избыткѣ HF1 получаютъ блестящіе чешуйки триклинической системы



при раствореніи MoO<sub>3</sub> въ HF1 въ присутствіи CuO получены голубые кристаллы моноклинической системы, притягивающіе влагу (idem соли Cd, Co и Ni).



) Mauro, 1892 RZ. (5) 1, 194—203 или Z. an Ch. 2, 25—35.

) 1893 г. Atti R. Acc. Linc. 2, 382.

) Berzelius Lehrbuch. и Delafontaine. Arch. sc. phys. n. 30, 245.

) 1892. Mauro RZ. 5, 194—203. Z. an Ch. 2, 25.

) 1893. Atti. Rom. d. Linc. 2, 382.



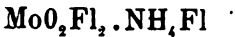
при раствореніи  $\text{MoO}_3$  въ  $\text{HF}$  въ присутствіи окиси талія.



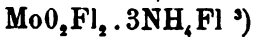
при раствореніи предыдущей соли въ концентрированной  $\text{HF}$  при выпареніи надъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



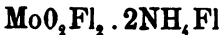
получаются при раствореніи  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$  въ  $\text{HF}$ ; безцвѣтные, блестящіе, мелкіе кристаллы, опализируютъ на воздухѣ; гексагональной системы. Выше  $100^\circ$  разлагаются при потерѣ воды; водные растворы реагируютъ кисло и выделяютъ  $\text{HF}$ .



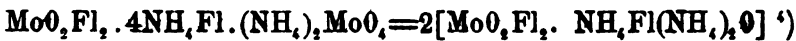
изъ предыдущей соли прибавленіемъ  $\text{HF}$ . Прозрачные, блестящіе, зеленоватые кристаллы моноклинической системы <sup>2)</sup>.



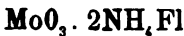
при выпареніи растворовъ молибденоокислаго аммонія съ  $\text{HF}$  и фтористымъ  $\text{Am}$ . Орторомбическія призмы.



ромбической системы, при выпареніи раствора ангидрида съ избыткомъ  $\text{HF}$ .



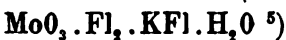
получается изъ раствора три-аммоній-фторо-оксимолібдата въ амміакѣ.



разможеніемъ соли  $\text{MoO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{F}$  амміакомъ. Микроскопическій бѣлый осадокъ; прямоугольныя таблечки.



при выпареніи растворовъ нормального аммонія-фторо-окси-молибдата въ амміакѣ; прозрачные кристаллы моноклинической системы; наблюдались во 2-й разности въ видѣ триклиническихъ таблечекъ.



<sup>1)</sup> 1890. Gz. 20, 109—121.

<sup>2)</sup> По Delafontaine (ibidem) содержитъ 1 мсл.  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>3)</sup> Mauro. 1888 г. Acc. d. Linc. R. (4) 4, 481 или Gaz. Ch. It. 18, 120.

<sup>4)</sup> Marignac. 1865 г. и Mauro 1888 г. Gz. 18, 120.

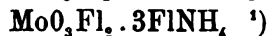
<sup>5)</sup> 1891 г. Piccini Ral. 7, 267—68.

УЧЕН. ЗАП. СТАТЬЯ СОВОЛОВА.

при раствореніи кали - фторо - окси - молибдата въ перекиси водорода при нагрѣваніи происходитъ окрашиваніе въ желтый цвѣтъ и выдѣленіе листочковъ хорошо растворимыхъ въ теплоѣ водѣ; при нагрѣваніи выше 120° они теряютъ кислородъ при выдѣленіи бѣлаго порошка.



изъ предыдущей соли прибавленіемъ къ раствору ея въ  $\text{HF}$ ,  $\text{KF}$ ; имѣетъ съ вышеописанной большое сходство, весьма постоянна и отдаетъ кислородъ только при 140°, переходя въ  $\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_2 \cdot 2\text{KF}$ .



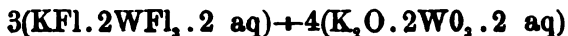
получены аналогичнымъ путемъ въ видѣ желтыхъ микроскопическихъ призмъ, вывѣтривающихся на воздухѣ.

Вольфрамовая и фтороводородная кислоты.

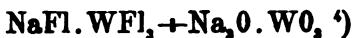
Marignac <sup>2)</sup> пишетъ, что ему такъ же, какъ и Berzelius <sup>3)</sup> не удалось выдѣлить фторовольфрамовъ. Растворяя въ фтороводородной кислотѣ вольфраматы при нагрѣваніи, онъ получилъ только фторо-окси-вольфраматы, т.-е. соединенія вольфрамовъ съ фторовольфраматами. Они образуются при дѣйствіи  $\text{HF}$  на всѣ ряды вольфрамовыхъ солей.



наклонныя призмы ромбической системы (Berzelius и Marignac), получаютъ при раствореніи вольфрамоксида кали въ  $\text{HF}$  въ присутствіи ѣдкаго кали.



прямыя призмы ромбической системы, изоморфныя съ соответственной аммонійной солью.



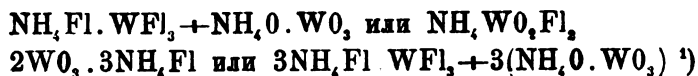
наклонныя призмы ромбической системы.

<sup>1)</sup> Piccini. 1892. Zeitsch. an. Ch. 1, 51.

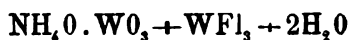
<sup>2)</sup> Marignac. 1863 г. Ann. de Ch. et de Phys. LXIX, III série, стр. 68.

<sup>3)</sup> P. A. 4, 147.

<sup>4)</sup> Berzelius P. A. 4, 147.



правильные октаэды.



прямая призма ромбической системы.



триклинической системы.



получены дѣйствіемъ соотвѣтственныхъ окисей на растворъ гидрата вольфрамовой кислоты въ HF1.

Ванадіева и фтороводородная кислоты.  
(Ditte, Petersen, Baker).

Нагрѣваніемъ компонентъ въ закрытомъ тиглѣ и выщелачиваніемъ водой образовавшагося продукта Ditte <sup>3)</sup> получилъ рядъ солей:



оранжево-красные кристаллы.



большія прозрачныя призмы.

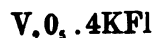
Безъ доступа воздуха на асбестъ получены:



золотистые кристаллы, нерастворимые въ водѣ.



красныя призмы.



лимонножелтые кристаллы.

При избыткѣ KFl:



<sup>1)</sup> Riche A. Ch. (3) 50, 41.

<sup>2)</sup> Annales des Mines 5 série t. XV, p. 264.

<sup>3)</sup> C. R. 105, 1067—70. В. 1868. № 6. 0,4 410; J. pr. Ch. (2) 40, 198. С. R. 406, 270 стр.

листочки.



лимонножелтые кристаллы.

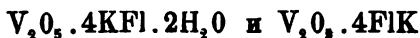
При большомъ избыткѣ KFl:



тонкія, желтыя, блестящія таблички.



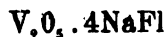
слабо-зеленовато-желтые мелкіе кристаллы.



изъ того же раствора выкристаллизовались послѣдними.



нагрѣваніемъ въ тигль NaFl съ избыткомъ ванадіевой кислоты; оранжевые кристаллы.



кристаллы желтаго цвѣта; изъ маточнаго раствора.



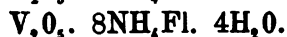
при избыткѣ NaFl рядомъ съ вышеуказанными. Оранжевые кристаллы слабо-желтаго цвѣта.



насыщеніемъ раствора NaFl ванадіевой кислотой при избыткѣ послѣдней; красные, прозрачныя кристаллы.



за ними изъ маточнаго раствора также и соли:

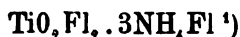


Piccini и Giorgis<sup>2)</sup> описали рядъ солей, которыя даетъ сторокси-ванадіева кислота и которыя носятъ характеръ скорѣе двойныхъ солей, чѣмъ солей сложныхъ кислотъ.

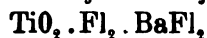
<sup>1)</sup> С. В. 105, 1067.

<sup>2)</sup> Piccini и Giorgis. 1892. *Ann. Ch.* 22, 85—86.

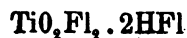
### Титановая и фтороводородная кислоты.



октаэдры; получены дѣйствиємъ перенеси барія на 5% растворѣ титановой кислоты при прибавленіи амміака и фтористаго аммонія. Кристаллы эти имѣють большое сходство съ описанными Marignac:



изъ предыдущей соли дѣйствиємъ баритовыхъ солей.



свободная сложная кислота, выдѣлена изъ предыдущей баритовой соли дѣйствиємъ сѣрной кислоты въ вычисленномъ количествѣ.

Описать также рядъ солей:



### Селеновая, селенистая и фтороводородныя кислоты.

Кислоты эти соединяются въ нѣсколькихъ пропорціяхъ съ необычайной энергіей при большемъ выдѣленіи тепла. «Я удовольствовался тѣмъ, пишетъ Ditte<sup>2)</sup>, что констатировалъ существованіе соединеній, но получаемыхъ при этомъ продуктовъ не изучалъ».

### Теллуровая, теллуристая и фтороводородная кислоты.

Безводная HFl поглощается этими кислотами съ повышеніемъ температуры даже въ присутствіи воды. Полученныя тѣла ближе не изслѣдованы.

### Фосфорная и фтороводородная кислоты<sup>3)</sup>.

Концентрированная HFl вступаетъ въ реакцію съ  $\text{P}_2\text{O}_5$  и съ солями фосфорной кислоты ( $\text{NH}_4$ , K и Na). По охлажденіи ки-

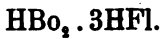
<sup>1)</sup> 1885. Atti d. Acc. d. Linc. 882 стр.

<sup>2)</sup> Ditte C. R. 88, 56 и 228 и An. Ch. Ph. 5, X, 1877 г., 82 стр.

<sup>3)</sup> Rad. 1890 г. Pbl. 11, 87.

пѣвшихъ растворовъ начинается кристаллизація  $8P_2O_5 \cdot 2HF_1$  (или солей соотвѣтственнаго состава); въ маточномъ растворѣ найдена свободная фосфорная кислота, что показываетъ, что она вытѣснена  $HF_1$  изъ солей:  $8P_2O_5 \cdot 2NH_4F_1$ ,  $8P_2O_5 \cdot 2NaF_1$  и  $8P_2O_5 \cdot 2KF_1$  (работа не закончена).

Борная и фтороводородная кислоты.



Фтористый боръ пропускаютъ въ воду, которая жадно его поглощаетъ (J. Davy 700 в. газа); получается жидкость уд. вѣса 1,77. При нагреваніи часть фтористаго бора улетаетъ, но при болѣе высокой  $t^\circ$  остатокъ перегоняется. Это и есть фтороборная кислота, открытая Gay-Lussac (въ 1810 году) и Tenard <sup>1)</sup>. Въ 1842 году описана Berzelius <sup>2)</sup> густая, похожая на конц.  $H_2SO_4$  жидкость удѣльнаго вѣса 1,584, которая обугливаетъ органическія соединенія и превращаетъ этильный алкоголь въ эфиръ; водой разлагается съ образованіемъ борофтористоводородной кислоты  $HBF_4 \cdot 4HF_1 + 2H_2O$  или  $HBO_2 + 3HBF_4$ . Чтобы получить ее въ чистомъ видѣ, Landolph <sup>3)</sup> дѣйствовалъ фтористымъ боромъ на анетолъ (метильный эфиръ-алкиль-фенола  $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ ) и получилъ легко разлагающуюся жидкость; нейтрализуя ее основаниями, онъ получилъ фтороборныя соли, напр.  $BF_4 \cdot KF_1 = KBF_4$ , которыя при выпареніи давали фтороборную кис. Она получена при смѣшеніи борной кислоты съ фтороводородной. Въ платиновый сосудъ пропускаютъ борную кислоту до насыщенія въ концентрированной фтороводородной, затѣмъ выпариваютъ до появленія густыхъ паровъ и охлаждають надъ  $H_2SO_4$ . Она получена также перегонкой сплавленныхъ  $8\frac{1}{2}$  частей буры съ 10 частями плавиковаго шпата съ концентрированной сѣрной кислотой, но не свободна отъ соединеній кремнія. Нейтрализуя ее основаниями, получаютъ соли, въ которыхъ 4 водорода замѣщаются металломъ напр.  $NaBO_2 \cdot 3NaF_1 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Базаровъ <sup>4)</sup> высказываетъ мнѣніе, что фтороборная кислота

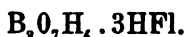
<sup>1)</sup> Rech. phys. Ch. 2, 38.

<sup>2)</sup> Pog. Ann. 53, 503 и 59, 644.

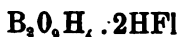
<sup>3)</sup> C. R. 86, 603.

<sup>4)</sup> C. R. 78, 1698, Bul. ch. 22, 8 или Ber. 1874, 823 и 1121.

есть растворъ борной въ фтороводородной и что описанная Wegzelius Na-вая соль при перекристаллизаціи изъ воды распадается на фтористый и борнокислый натрій.



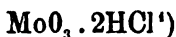
Фтороборная кислота, открытая Landolph<sup>1)</sup>, получается дѣйствіемъ фтористаго бора на амиленъ въ присутствіи кислорода и паровъ воды. При перегонкѣ получается тяжелая сиропообразная жидкость; кипитъ при 160° съ выдѣленіемъ бѣлыхъ паровъ. Съ водой распадается, выдѣляя борную кислоту.



получена Landolph, какъ побочный продуктъ при дѣйствіи фтористаго бора на анетолъ при высокой температурѣ. Тяжелая, прозрачная жидкость, кипящая 130°, сильно дымитъ. Плотность пара ея 4,72; къ водѣ относится, какъ и предыдущая. (Вѣрность формулъ сомнительна, благодаря тому, что соотвѣтствующихъ имъ окисей  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_5$  не существуетъ).

### Хлороводородная кислота.

Молибденовая и хлороводородная кислоты.



получена пропусканіемъ газообразнаго хлористаго водорода въ нагрѣтую отъ 150° до 200° молибденовую кислоту. Тяжелая бѣлая кристаллическая масса, возгоняется въ струѣ хлороводорода безъ разложенія и легко растворима въ водѣ.

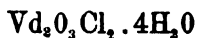
Réchaud<sup>2)</sup>, повторяя изслѣдованіе, нашелъ, что уже на холоду щелочныя соли молибденовой кислоты желтѣютъ при пропусканіи  $\text{HCl}$  и при 200° игольчатые кристаллы осаждаются на концѣ трубки, черезъ которую пропускали газъ. При 440° кислота отрывается отъ основанія, которое остается въ лодочкѣ въ видѣ хлорида. Бѣлыя иглы весьма растворимы въ водѣ и при нагрѣваніи до 100° выдѣляютъ  $\text{HCl}$ , оставляя порошокъ молибденовой кислоты, который можно свѣшать въ томъ же сосудѣ. Методъ весьма хорошо примѣнимъ для анализа молибдена (въ видѣ  $\text{MoO}_3$ ).

<sup>1)</sup> Ber. 1879, 1583.

<sup>2)</sup> Debray. C. R. 46, 1101.

<sup>3)</sup> 1892 г. C. R. 114, 173 стр.

Ванадіева и хлороводородная кислоты.



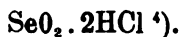
Ditte<sup>1)</sup> нашель, что прибавленіе нѣсколькихъ капель HCl къ красной ванадіевой кислотѣ осаждаетъ эту кислоту въ видѣ желтаго порошка, который при избыткѣ HCl снова растворяется; растворъ окрашивается въ свѣтло-желтый цвѣтъ и выдѣляетъ Cl. При концентрированіи цвѣтъ измѣняется до свѣтло-коричневаго, и выдѣляются темно-зеленые кристаллы. По описанію Berzelius<sup>2)</sup> тоже самое вещество имѣеть составъ:  $2\text{VdO}_2 \cdot 4\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Щелочныя соли редуцируютъ это соединеніе (Ditté и Crow<sup>3)</sup>), окрашивая его растворъ въ голубой цвѣтъ.



Повторя въ текущемъ году работу Debray (С. R. 46,1098 о дѣйстви HCl на Мо кислоту), Smith и Hibbs<sup>4)</sup> нашли, что ванадіева кислота также можетъ быть вытѣснена изъ солей дѣйствіемъ HCl. При пропусканіи газа черезъ трубку, ванадіевокислый натрій измѣнилъ свой цвѣтъ до коричневаго, и наконецъ въ лодочкѣ остался NaCl, а улетѣвшій продуктъ имѣлъ вышеуказанный составъ. Игообразные кристаллы желтаго цвѣта. (Соответственнаго соединенія съ W-ой кислотой не получается).

Селеновая и хлороводородная кислота.



Пары селенистаго ангидрида помѣщаютъ въ баллонъ, въ который пропускаютъ токъ газообразной HCl. Этотъ газъ быстро поглощается съ выдѣленіемъ тепла, а ангидридъ превращается въ жидкость съ пріятнымъ запахомъ, прозрачную и свѣтлую. Растворимость ея  $g\ x = 0,231166130x + 0,008829862x^2 + 0,000001076x^3$ . Выше 26°  $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$  начинаетъ терять HCl и при 106° напряженіе диссоціаціи равно атмосферному давленію.

<sup>1)</sup> Ditte. 1886. С. R. СII, 1310.

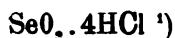
<sup>2)</sup> Berzelius. P. A. 4, 176.

<sup>3)</sup> Ch. Soc. 30, 457.

<sup>4)</sup> Z. anal. Ch. 7, 1, 41.

<sup>5)</sup> Ditte. An. de Ch. et d. Phys. 5 série, t. X, 1877 г., 82—83 или С. R. 1876 г. LXXXIII, 2 Semestre, 56 стр.

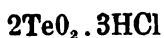




образуется при дальнѣйшемъ пропусканиі  $\text{HCl}$  въ вышеуказанное соединеніе. Газъ быстро поглощается, появляются кристаллическія иглы, производятъ муть и скоро жидкость вцѣлошъ затвердѣваетъ; поглощеніе дѣлается медленнымъ и вскорѣ прекращается. Блестящія иголки свѣтло-желтаго цвѣта растворяются въ водѣ безъ разложенія; при нагрѣваніи разлагаются на  $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{HCl}$ .

Теллуровая и хлороводородная кислоты.

Нагрѣвая теллуръ въ азотной кислотѣ, Ditte<sup>2)</sup> получилъ кислоту теллуристую; прокаливая ее—бѣлый, землистый, не кристаллическій порошокъ теллуристаго ангидрида; ангидридъ растворимъ въ азотной кислотѣ и кристаллизуется изъ ея раствора въ видѣ иголъ. Обѣ модификаціи содержатся одинаково относительно гидрокислотъ.



образуется при пропусканиі газообразной  $\text{HCl}$  надъ ангидридомъ, что сопровождается сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Ангидридъ окрашивается въ коричневый цвѣтъ, и поглощеніе мало-по-малу прекращается. Соединеніе это при  $+90^\circ$  не выдѣляетъ  $\text{HCl}$ , выше  $100^\circ$  плавится, не измѣняя своего цвѣта, въ прозрачную жидкость:



При  $300^\circ$  вышеописанное соединеніе выдѣляетъ воду и чернѣетъ; по охлажденіи затвердѣваетъ, становясь свѣтло-коричневаго цвѣта кристаллическимъ и слоистымъ.

### Бромоводородная кислота.

Ванадіева и бромоводородная кислоты.



При приливаніи бромоводородной кислоты къ ванадіевой получается осадокъ желто-зеленыхъ хлопьевъ, весьма мало раство-

<sup>1)</sup> Ditte. *ibid.*

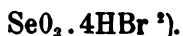
<sup>2)</sup> Ditte. *Ann. Ch. Phys.* 1877 г., 82 стр.

<sup>3)</sup> Ditte. *C. R.* 102, 1810.

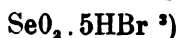
римыхъ въ водѣ. При нагрѣваніи съ избыткомъ  $\text{HBr}$  они растворяются съ выдѣленіемъ брома, образуя коричнево-зеленую жидкость, изъ которой въ безвоздушномъ пространствѣ осаждаются темно-зеленые кристаллы, легко растворимые въ водѣ. Реакція образованія идетъ при выдѣленіи воды и брома. Аммиакъ разлагаетъ это соединеніе.

Нѣкоторыя кристаллическія оксидбромиды открыты Schafarik<sup>1)</sup> при нагрѣваніи  $\text{V}_2\text{O}_5$  или смѣси окисей и пропусканіи бромоводорода.

Селеновая и бромоводородная кислоты.

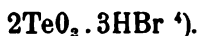


Селенистая кислота и ея ангидридъ весьма жадно поглощаютъ  $\text{HBr}$  при разогрѣваніи. Жидкость выдѣляетъ блестящія иголки сѣро-стального цвѣта, сгруппированныя въ агрегаты. Ниже  $+55^\circ$  онѣ не распадаются, выше разлагаются съ выдѣленіемъ бромоводорода. Соединеніе это сильно растворимо въ водѣ, избытокъ послѣдней его разлагаетъ. Растворы имѣютъ почти черный цвѣтъ. Ditte предполагаетъ существованіе самостоятельнаго соединенія  $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HBr}$  въ растворѣ.



коричневая, блестящія иголки. Выдѣляются изъ водныхъ растворовъ при пропусканіи  $\text{HBr}$ , который жадно поглощается съ сильнымъ повышеніемъ температуры. Игольчатые кристаллы сгруппированы въ видѣ шаровъ (поуаих). Соединеніе существуетъ безъ распаденія только при  $-15^\circ$ .

Теллуровая и бромоводородная кислоты.



При пропусканіи тока  $\text{HBr}$  надъ теллуристымъ ангидридомъ получаютъ на холоду это соединеніе. Ангидридъ окрашивается въ темно-коричневый цвѣтъ, замѣчается повышеніе температуры.

<sup>1)</sup> An. W. 33, 14; 47, (2), 251.

<sup>2)</sup> Ditte. 1877 г. An. Ch. Ph. 55, X, 82 стр.; C. R. 83, 1876, 56 стр.

<sup>3)</sup> Ditte. C. R. 1876. 83, 223 стр.

<sup>4)</sup> Ditte. An. Ch. Ph. 5 série, X, 1877 г., 82 стр.

Образуется компактная масса, состоящая изъ маленькихъ кристаллическихъ иголочекъ коричневаго цвѣта, собранныхъ въ агрегаты.

$\text{TeO}_2$ .  $\text{HBr}$ .

Получено при нагрѣваніи вышеописаннаго соединенія до  $60^\circ$ ; тогда часть бромоводородной кислоты выдѣляется при образованіи этого соединенія, весьма устойчиваго къ повышенію  $t^\circ$ . Оно кристаллично, послѣ нагрѣванія до  $400^\circ$  чернѣетъ и выдѣляетъ воду и бромистый теллуръ.

### Іодоводородная кислота.

Ванадіева и іодоводородная кислоты.

$2\text{V}_2\text{O}_5, \text{J}_2, 6\text{HJ} \rightarrow 20\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>.

При прибавленіи первыхъ количествъ  $\text{HJ}$  къ  $\text{V}_2\text{O}_5$  получается темно-зеленый осадокъ, который при избыткѣ  $\text{HJ}$  растворяется съ выдѣленіемъ свободнаго іода. Чтобы удалить свободный іодъ, прибавляютъ порошокъ метал.  $\text{Ag}$  и осаждаютъ  $\text{J}$  въ видѣ  $\text{AgJ}$ .

При достаточной концентраціи жидкость выдѣляетъ непостоянные на воздухѣ кристаллы чернаго цвѣта.

$\text{V}_2\text{O}_5, \text{Br}_2, 2\text{HBr} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$ .

получается изъ предыдущей соли послѣ просушки кристалловъ въ безвоздушномъ пространствѣ съ  $\text{KOH}$ . Они теряютъ часть  $\text{HJ}$  и перестаютъ дымить.

Селеновая, теллуровая и іодоводородная кислоты<sup>2)</sup>.

Реакція идетъ въ томъ же направленіи, какъ указано для другихъ галоидоводородныхъ кислотъ. Продуктъ присоединенія, однако, настолько неустойчивъ, что при  $-10$  уже разлагается. По окончаніи реакціи авторъ обрабатывалъ черную, расплывчатую массу алкоголемъ и получилъ черный порошокъ неоднороднаго состава.

<sup>1)</sup> Ditte. C. R. 1856 г. 102, 1310.

<sup>2)</sup> Ditte C. R. 1876 г. 223 стр. *Ann. Ch. Phys.* 5 série, X, 1877 г., 82.

## Соединения кислородных кислот іода.

### Хромо-іодноватая кислота.



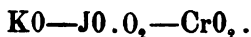
Ея соли получаютя всегда при дѣйствіи іодноватой кислоты на двуххромокислую соль и воднаго раствора хромоваго ангидрида на соли іодноватой кислоты.

Свободная кислота получена выпареніемъ равныхъ количествъ іодноватой кислоты и хромоваго ангидрида надъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  въ видѣ рубиново-красныхъ мелкихъ листочковъ ромбической системы. Одноосновна. Водой разлагается на соответствующую соль іодноватой кислоты и  $\text{CrO}_2$ . Распаденіе идетъ до извѣстной границы: присутствіе свободной  $\text{CrO}_2$  въ растворѣ препятствуетъ распаденію. Растворы реагируютъ кисло. Ёдкія и углекислыя щелочи вызываютъ распаденіе.

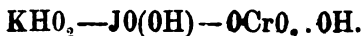


полушарія изъ красныхъ листовидныхъ кристалловъ.

Blomstrand <sup>2)</sup> получилъ соль того же состава въ видѣ мелкихъ призматическихъ кристалловъ дѣйствіемъ двуххромокислаго кали на іодноватую кислоту или  $\text{KJO}_2$  на  $\text{CrO}_2$ ; ея строеніе:



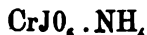
и соответствующая ей гидро-соль:



красные, легко растворимые кристаллы.



ромбической системы.



красные кристаллы, легко растворимые въ водѣ.



краснаго цвѣта.

Соли  $\text{Mg, Co, Ni, Cu, Ag}$  описаны въ 1891 году Berg <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Berg. 1887 г. С. R. 104, 1514;

<sup>2)</sup> 1889 г. J pr. Ch. (2) 40, 335.

<sup>3)</sup> Berg. С. R. 104, 1514.

<sup>4)</sup> С. R. 111, 42—48;

Молибдено-іодныя кислоты.

Область разработана Blomstrand<sup>1)</sup>. Соединения съ іодной кислотой могутъ быть раздѣлены на три ряда: моно, тетра и гекса-молибдатовъ, въ то время какъ изъ соединеній іодноватой кислоты извѣстенъ только одинъ рядъ.

Гекса-молибдено-іодная кислота.



Получена изъ Мо—кислого Ва, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и іодной кислоты по уравненію:

H<sub>2</sub>O, JO + 3Ba(OМоО<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = гекса Мо—J кислота + BaSO<sub>4</sub> (гдѣ съ іодной кислотой молибденовая кислота соединяется in statu nascenti). Растворъ по выпареніи высыхаетъ въ прозрачное стекло безъ слѣдовъ кристаллической формы.

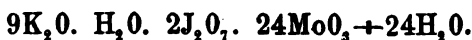
Соли:



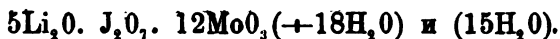
ромбоэдры, на воздухѣ становятся бѣлыми, непрозрачными, легко растворимы въ водѣ.



асимметрич. большіе кристаллы желтоватаго оттѣнка, удерживаютъ на воздухѣ свой блескъ. Обѣ соли получаютъ одновременно при нагреваніи МоО<sub>3</sub>, углекислого Na и іодноислого Na и отдѣляются при перекристаллированіи изъ теплой воды. BaCl<sub>2</sub> даетъ тотчасъ же осадокъ микроскопическихъ призмъ, SrCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub> — спустя нѣкоторое время, свинцовый сахаръ — хлопчатый осадокъ. Уксусно-кислая мѣдь, хлорная ртуть, азотная и соляная кислоты не производятъ измѣненій.



Способъ полученія аналогиченъ Na—соли. Большія блестящія призмы; трудно растворимы. Анализъ не подходитъ къ 5K<sub>2</sub>O, J<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 12MoO<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O; вѣроятно, мы имѣемъ здѣсь дѣло съ кислой солью.

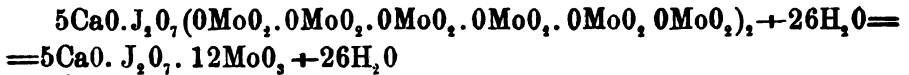


<sup>1)</sup> Ber. 1870 k. 317—320. Journ. pr. Ch. 43, 483. Journ. pr. Ch. 40, 805 и Zeitsch. anorg. Ch. 1, 10—50.

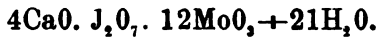
Получена изъ іодной и молибденовой кислоты и углекислаго Li въ двухъ формахъ: ромбоэдри-прозрачныя, не вывѣтривающіеся кристаллы и призматическая соль, состоящая изъ бородавчатыхъ кристалловъ, сгруппированныхъ изъ мелкихъ призмъ.



Съ нѣсколько меньшимъ содержаніемъ ( $\text{NH}_4$ ), также диморфны: призматическіе кристаллы, весьма схожіе съ калийной солью, такъ что возможно принять ихъ изоморфизмъ, и шестисторонніе листочки ромбической системы, находящіеся въ смѣси съ первыми. Различіе возможно себѣ объяснить только *изомеріей*, такъ какъ количество воды въ обѣихъ формахъ одинаково.

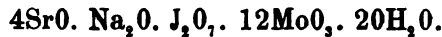


получена изъ свободной кислоты насыщеніемъ  $\text{CaCO}_3$ . Эта соль названа нормальной; не вполне насыщенная будетъ имѣть составъ:

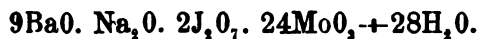


Получена неполнымъ насыщеніемъ углекислымъ кальціемъ. Тонкія кристаллическія призмы, выражены гораздо лучше кристалловъ первой соли.

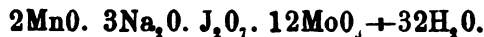
Изъ смѣшанныхъ растворовъ натровой соли и хлористаго стронція осаждаются:



Изъ смѣшанныхъ растворовъ натровой соли и хлористаго барія:

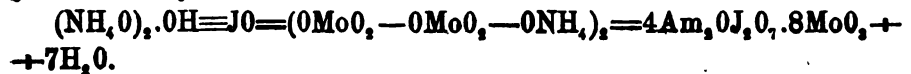


Изъ смѣшанныхъ растворовъ натровой соли и хлористаго марганца:



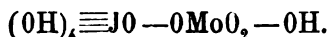
#### Тетра-молибдено-іодная кислота.

Попытка получить свободную сложную кислоту  $\text{H}_2\text{O}_7 \cdot \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{MoO}_3$ , прямымъ дѣйствіемъ вычисленныхъ количествъ  $\text{MoO}_3$ , на  $\text{J}_2\text{O}_7$ , не увѣнчалась успѣхомъ.

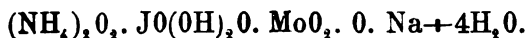


Получается расщеплением аммонійной соли гекса-кислоты дѣйствіемъ амміака; кристаллы трудно растворимы въ холодной водѣ. Тетра-кислота является здѣсь 4—основной.

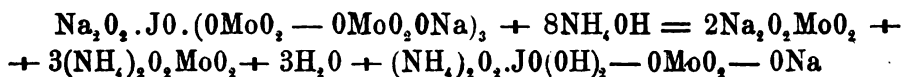
Моно-молибдено-іодная кислота.



Для щелочей кислота является 3—основною; химическое строение тождественно съ вышеизложенными; разница только въ томъ, что J въ радикалѣ JO дѣятеленъ 5 единицами сродства. Попытки къ полученію свободной кислоты не удались. Получена соль:



При расщепленіи частицы Na—соли гекса-кислоты дѣйствіемъ амміака получается кристаллическій осадокъ, который при нагрѣваніи растворяется, (тогда какъ въ холодной водѣ почти нерастворимъ) и даетъ большіе перистые кристаллы вышеуказаннаго состава, ассиметрич. (триклинической) системы. Реакція идетъ согласно съ уравненіемъ:



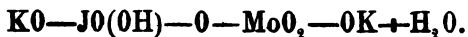
т.-е. изъ трехъ цѣпей двѣ совершенно разорваны, третья на половину остается.

Попытки получить ди-три и окто-молибденово-іодныя кислоты не увѣнчались успѣхомъ: всегда получается или гекса-соль, или же смѣсь молибденово-и іодно-кислыхъ солей, изъ которой однороднаго кристаллическаго продукта выдѣлить не удалось.

Молибдено-іодноватая кислота.

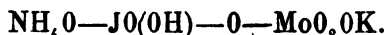


Получена дѣйствіемъ слабой  $H_2SO_4$  въ вычисленномъ количествѣ на смѣсь молибденоокислаго барія и іодноватокислаго барія. При выпареніи на водяной банѣ не разлагается, даетъ желтую кристаллическую массу, которая растекается на воздухъ и весьма легко растворима въ водѣ.



Молибденоокислый натрій съ іодноватой кислотой нагрѣвають

въ присутствіи  $\text{HNO}_3$  и прибавляютъ къ раствору  $\text{KNO}_3$ . Избытокъ азотной кислоты осаждаетъ микроскопическія иглы этой соли.

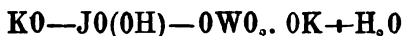


Получена дѣйствиємъ азотнокислаго аммонія на растворъ предыдущей соли. Мало растворима.

#### Вольфрамо-іодноватая кислота.

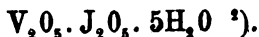
Благодаря тому, что соединенія іодной и іодноватой кислотъ съ кислотой молибденовой легче получаются и лучше кристаллизуются, Blomstrand избралъ ихъ для первыхъ своихъ изслѣдованій, разработкой же вольфрамовыхъ соответствующаго строенія онъ занятъ теперь. Изъ этого ряда извѣстно только соединеніе вольфрамо-іодноватой кислоты изъ прежнихъ работъ 1889 года<sup>1)</sup>.

Свободная кислота не выдѣлена, ея калийная соль:

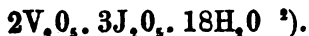


получается дѣйствиємъ вольфрамокислаго кали на іодноватую кислоту. Послѣ продолжительнаго нагрѣванія на водяной банѣ изъ раствора выдѣляются сначала кислыя вольфрамокислыя соли, затѣмъ мелкія кристаллическія иглы, имѣющія указанный составъ.

#### Ванадіево-іодноватая кислота.



Ванадіева кислота при нагрѣваніи съ концентрированнымъ растворомъ іодноватой кислоты выдѣляетъ листочки съ перламутровымъ блескомъ, мало растворимые въ маточномъ растворѣ. Ихъ отдѣляютъ высушиваніємъ на пористомъ фарфорѣ. Легко растворимы въ водѣ, при  $150^\circ$  теряютъ  $4\text{H}_2\text{O}$  не измѣняя формы, но съ переменной цвѣта изъ желтаго въ красный. Нагрѣтые выше, они разлагаются на ванадіеву кислоту, пары іода и кислородъ.



Маточный растворъ описанныхъ выше кристалловъ содержитъ ванадіеву кислоту и окрашенъ въ красный цвѣтъ. При сильной

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 40, 327 стр.

<sup>2)</sup> Dime C. R. 1886 г. 102, 767 стр.



концентраціи онъ выдѣляетъ на холоду иголочки золотистаго цвѣта съ перламутровымъ блескомъ. Онъ очищаются отъ маточнаго раствора сушкой на фарфорѣ и заключаютъ  $J_2O_5$ , больше, чѣмъ описанныя выше.

Вліянію воды и повышенію температуры онъ подчиняются такъ же, какъ и тѣ.

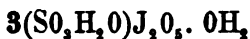


Двуйоднокислый аммоній при нагрѣваніи растворяетъ незначительное количество ванадіевоі кислоты, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ. Ту же способность имѣетъ іоднокислый аммоній<sup>2)</sup>. Онъ превращаетъ ванадіеву кислоту медленно въ триванадаты съ образованіемъ двуйоднокислаго аммонія, который и растворяетъ ванадіеву кислоту. Растворъ выдѣляетъ при охлажденіи желто-оранжевые листочки, легко растворимые въ водѣ, имѣющіе видъ маленькихъ призмъ, прозрачныхъ и сплюснутыхъ; при нагрѣваніи переходитъ въ красный цвѣтъ и разрушается съ выдѣленіемъ ванадіевоі кислоты.

#### Сѣрно-іодныя кислоты.



получена Millon <sup>1)</sup> при нагрѣваніи смѣси іодной кислоты съ концентрированной сѣрной. Въ водѣ растворима безъ разложенія. Кристаллы — шелковистыя иглы. Получены также при распаденіи нижеописаннаго соединенія:



получена (Millon) нагрѣваніемъ іодной и крѣпкой сѣрной кислотъ. Ditte <sup>4)</sup>, однако, не удалось получить этихъ соединеній вслѣдствіе того, что они на воздухѣ тотчасъ же распадаются. К—соль была извѣстна въ 1830 году, ее открылъ Serullas <sup>5)</sup>, описали Millon <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Ditte C. R. 102, 1886 г., 1019 стр.

<sup>2)</sup> Ditte C. R. 102, 1886 г. 1105 стр.

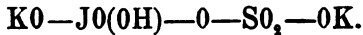
<sup>3)</sup> Ann. Ch. Phys. (3) 9, 400 см. Lehrbuch Graham Otto. 4 Aufl. 2 Abt, 707 стр.

<sup>4)</sup> 1870 г. C. R. 70, 621 стр. и An. Ch. Ph. 6, 30 и 395—410 стр.

<sup>5)</sup> Pog. An. 18, 97 стр.

<sup>6)</sup> Berg. Jahrbuch, 24, 174.

и Rammelsberg <sup>1)</sup>, составъ и строение дали Maignac <sup>2)</sup>, Weibull и Blomstrand <sup>3)</sup>.

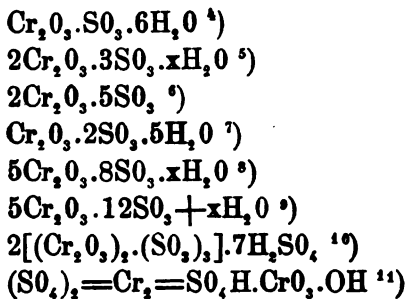


Получается изъ смѣси іодной кислоты и пиросѣрнокислаго кали. Послѣ концентраціи растворовъ на водяной банѣ выдѣляются молочно-бѣлые кристаллическіе агрегаты кислой іоднокислой соли, снова растворяются, и растворъ выдѣляетъ наконецъ блестящія, весьма прозрачныя и довольно устойчивыя на воздухѣ призмь. Строение этой соли стоитъ въ зависимости отъ изложенныхъ выше теоретическихъ представлений Blomstrand о іодной кислотѣ (см. Мо—J кисл.)

## Г р у п п а с ѣ р ы.

### Х р о м о - с ѣ р н ы я к и с л о т ы.

Нагрѣваніемъ окиси хрома съ  $H_2SO_4$  были издавна получены соединенія, заключающія обѣ кислоты въ различныхъ отношеніяхъ, и соли этихъ сложныхъ кислотъ.



<sup>1)</sup> J. B. 1856 г. 299 стр.

<sup>2)</sup> An. Ch. Phys. 148, 362 стр.

<sup>3)</sup> 1889 г. J. pr. Ch. (2) 40, 305.

<sup>4)</sup> Schiff A. 124, 167.

<sup>5)</sup> Bunsen P. An. 155, 280.

<sup>6)</sup> Recoura C. R. 112, 1439.

<sup>7)</sup> Schrötter P. An. 53. 516.

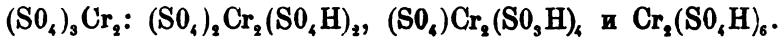
<sup>8)</sup> Siewert An. 126, 97.

<sup>9)</sup> Cross и Higgin. 1882. Chem. Soc. J. 41, 118.

<sup>10)</sup> Recoura. 1892 г. C. R. 114, 477—479 и 1893 г. C. R. 116, 1867—70 стр.

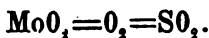
Сульфохромовая кислота Resouga разсматривается, как хромо-сѣрная, въ которой  $\text{HSO}_4$  замѣщено  $\text{HCrO}_4$ . Теплота нейтрализаціи указываетъ на то, что основаніемъ замѣщается сначала группа  $\text{HSO}_4$ , и затѣмъ  $\text{HCrO}_4$ . Реагенты не показываютъ присутствія хрома и сѣрной кислоты.

Исходя изъ сѣрнокислаго хрома тотъ же авторъ получилъ слѣдующій рядъ хромо-сѣрныхъ кислотъ:

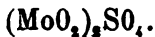


Хотя авторъ и причисляетъ соединенія эти къ сложнымъ кислотамъ, но отсутствіе хромового ангидрида заставляетъ насъ не вдаваться въ болѣе подробное ихъ описаніе.

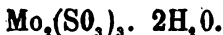
#### Молибдено-сѣрная кислота.



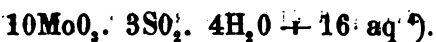
Описана впервые въ 1826 году Berzelius <sup>1)</sup> (Schwefelsaure Molybdensäure). Получена при раствореніи  $\text{MoO}_3$  въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этомъ образуется желтый растворъ, который высыхаетъ въ видѣ лимонно-желтой массы, притягивающей влагу. Она растворима въ водѣ, окрашиваетъ алкоголь въ зеленый цвѣтъ. Schultz-Sellac <sup>2)</sup> даетъ соединенію, полученному при тѣхъ же условіяхъ, составъ:



Оно кристаллизуется въ видѣ блестящихъ, безцвѣтныхъ кристалловъ, растекающихся на воздухѣ. Пыль и органическія вещества окрашиваютъ его въ голубой цвѣтъ. При нагреваніи выдѣляется  $\text{SO}_3$ . Schultz-Sellac не могъ получить описанныхъ Anderson <sup>3)</sup> кристалловъ состава:



#### Молибдено-сѣрнистая кислота.



Вслѣдствіе малой устойчивости баритовой соли этой кислоты

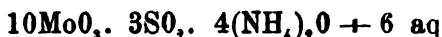
<sup>1)</sup> Lehrbuch der Chemie № 8, 3 (2 Band.) стр. 88.

<sup>2)</sup> Ber. 1871 г. 4, 14 стр.

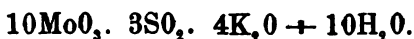
<sup>3)</sup> Jahresber. Berz. 22, 161, 1836 года.

<sup>4)</sup> Péchard. 1893 года. С. R. 116 т. 1441 стр.

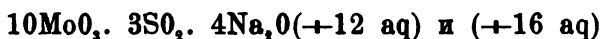
свободной кислоты получить не удалось, — осадок тотчас же выделяет  $SO_2$ . Судя по щелочным солям кислота эта восьмисновна. Соли получаются пропусканием тока сернистаго ангидрида въ насыщенные растворы соответствующих молибденокислых щелочей. Безцветный раствор жадно поглощает газъ, дѣлается голубымъ, реагируетъ кисло и выделяетъ, наконецъ, кристаллы:



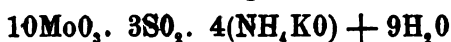
микроскопическіе октаэдры, дѣйствуютъ сильно на поляризованный свѣтъ. Мало растворимы въ водѣ.



Изъ смѣси молибденовой кислоты и  $K_2CO_3$  при пропускании  $SO_2$ . Прекрасные призматическіе кристаллы. При нагреваніи выделяютъ воду и  $SO_2$ .

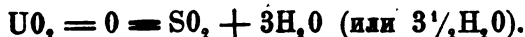


получены насыщениемъ сернистымъ ангидридомъ  $Mo_2O_7 \cdot Na_2O + 22 aq$ . По отдѣленіи октаэдрическихъ кристалловъ перваго гидрата маточный растворъ выделилъ безцветные кристаллы сильнаго преломленія съ 16. аq.



получены прибавленіемъ бромистаго кали къ аммонійной соли при пропускании  $SO_2$ . Длинныя иглы, окрашенныя въ желтый цвѣтъ; плохо растворимы въ водѣ. При распаденіи выделяютъ хлопья кислаго молибденокислаго кали.

#### Урано-серная кислота.



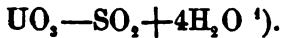
Получена Pélilot<sup>1)</sup> при раствореніи  $U_3O_8$  въ серной кислотѣ; Reinsch получаетъ ее при нагреваніи азотнокислаго уранила съ  $H_2SO_4$ , выпариваетъ растворъ и перекристаллизовываетъ осадокъ изъ воды. Лимонно-желтыя приамы, реагируютъ кисло; растворимы въ водѣ.

Scheller, Remelé, Schultz-Sellac, Bolton, Rammelsberg и Krüss<sup>1)</sup>

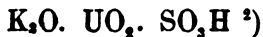
<sup>1)</sup> An. Ch. (3), 42, 549; B. 14, 2831; An. Ch. Pharm. 1867 г. 99, 152; Pog. An. 1865 г. 125, 288; Ber. 1871 г. 4, 12; Jahresber. 1872 г. 159; Ber. 5, 1005; An. 246, 172.

описали другія соединенія; составъ ихъ не даетъ указаній, имѣемъ ли мы дѣло съ двойными солями или съ солями сложныхъ кислотъ. Таковы:  $UO_2 \cdot SO_4 + H_2SO_4$  (Schultz-Sellac),  $3UO_2 \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$  микрoкристаллическій осадокъ;  $4UO_2 \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$  — желто-зеленые кристаллы;  $UO_2 \cdot S_2O_7$ ,  $8UO_2 \cdot S_2O_5 \cdot 21H_2O$ ,  $7UO_2 \cdot S_2O_5 \cdot 8H_2O$  и  $6UO_2 \cdot S_2O_5 \cdot 10H_2O$  (изъ  $UCl_4 + Na_2S_2O_5$ ).

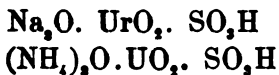
#### Урано-сѣрнистая кислота.



Получается изъ урановой кислоты ( $UO_2 \cdot H_2O$ ) при пропусканіи сѣрнистаго ангидрида или при нагрѣваніи съ водными растворами, насыщенными сѣрнистымъ ангидридомъ. Кристаллическій порошокъ желтаго цвѣта, — микроскопическія призмы. Соли получены прибавленіемъ сѣрнокислыхъ или углекислыхъ щелочей къ свободной кислотѣ.



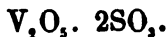
желтый порошкообразный осадокъ.



желтый порошокъ.

#### Ванадіево-сѣрныя кислоты.

Ванадіева кислота или пятиокись ванадія при кипяченіи съ сѣрной кислотой даютъ двойныя кислоты:



Получена раствореніемъ пятиокиси ванадія въ сѣрной кислотѣ Berzelius <sup>3)</sup>. При выпареніи раствора надъ  $H_2SO_4$  при возможно низкой температурѣ соединеніе это кристаллизуется въ видѣ коричнево-красныхъ чешуекъ. Приготовленіе  $V_2O_5$  также играетъ роль въ ходѣ реакціи. Fritsche <sup>4)</sup>, повторяя работу, нашель, что при выпареніи растворовъ получается корка, состоящая изъ не-

<sup>1)</sup> Girard. C. R. 34, 22.

<sup>2)</sup> Scheller. An. 144, 240.

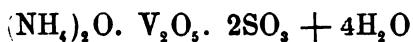
<sup>3)</sup> P. An. 22, 39.

<sup>4)</sup> Jahresber. 1851. 85.

прозрачныхъ кристалловъ, которые при соприкосновеніи съ  $H_2O$  выдѣляютъ ванадіеву кислоту. Анализъ только приблизительно соответствуетъ  $V_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$ . Gerland <sup>1)</sup> получилъ то же соединеніе, нагревая  $V_2O_5 \cdot 3SO_3$  (см. ниже) въ стаканѣ съ расплавленнымъ свинцомъ. При этомъ замѣчалось выдѣленіе  $SO_3$ , и вслѣдъ за тѣмъ образовалась свѣтло-красная масса, состоящая изъ мелкихъ кристалловъ. Растворъ сѣрной и ванадіевой кислотъ, подвергнутый діализу, показалъ, что выдѣленіе  $H_2SO_4$  идетъ весьма быстро до образования  $V_2O_5 \cdot 3SO_3$ , и затѣмъ медленно до  $V_2O_5 \cdot 2SO_3$ , которое является еще болѣе устойчивымъ. Ludwig Münzing <sup>2)</sup> подтверждаетъ данныя, указанныя Berzelius, и находитъ, что  $V_2O_5 \cdot 2SO_3$  обладаетъ двумя кристаллическими формами, изъ которыхъ вторая весьма схожа съ кристаллической формой  $V_2O_5 \cdot 3SO_3$ . Воднаго соединенія (Fritsche), по мнѣнію Münzing, не существуетъ. Соответствующія соли получены прибавленіемъ къ растворамъ сѣрнокислыхъ щелочей.

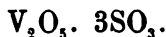


получена при нагреваніи  $K_2SO_4$  съ  $Vd_2O_5 \cdot 0.2SO_3$ . Кристаллы достигаютъ трехъ мм. длины. Hurter различилъ двѣ оптическія оси, но какой системы не опредѣлено (вѣроятно моноклической).



получается по тому же способу — прибавленіемъ сѣрнистаго аммонія къ раствору. Красные бородавчатые кристаллы; подъ микроскопомъ видно, что они состоятъ изъ параллельно расположенныхъ иголь 0,1 мм длины.

Соответствующихъ Na и Mg солей тѣмъ же способомъ получить не удалось.



Получено Berzelius <sup>3)</sup> при раствореніи  $V_2O_5$  въ теплой, некрѣпкой  $H_2SO_4$ . Чашка нагрѣта на воздушной банѣ до прекращенія выдѣленія бѣлыхъ паровъ (до 200°). Твердая кристаллическая масса по поверхности окрашена въ зеленый цвѣтъ, внутри

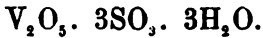
<sup>1)</sup> Ber. 1878. 11, 98 стр.

<sup>2)</sup> Z. an. Ch. Anmerkung. или Dis. <sup>29</sup>/<sub>7</sub> 1887 г. Berlin. Lab. Berg. Academie.

<sup>3)</sup> Gerland. Ber. 1878, 11, 98; Ber. 1877 г. 2109 и 1876 г. Chem. News. 84, 2.

<sup>4)</sup> P. An. 22, 29.

кирпично-краснаго. При 200° уже разлагается съ образованіемъ  $V_2O_5 \cdot 2SO_3$ . Кристаллы диморфны по изслѣдованіямъ Gerland <sup>1)</sup>: золотистыя иглы и прозрачныя, рубиновыя, сильно преломляющіе свѣтъ октаэдры. Оба рода кристалловъ притягиваютъ влагу и расплываются. Отношеніе къ діализу уже описано. Ditte <sup>2)</sup> приписываетъ этимъ кристалламъ составъ:

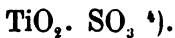


Растворъ ихъ имѣетъ темно-коричневую окраску, но прозраченъ; кристаллы лимонно-желтаго цвѣта, притягиваютъ влагу. Получаются насыщеніемъ концентрированной сѣрной кислоты безводной ванадіевой.



Получены Brierley <sup>3)</sup> изъ раствора тетрокиси ванадія въ слабой сѣрной кислотѣ посредствомъ электролиза. Окончаніе редукиці указываетъ наступившая зеленая окраска. По прошествіи сутокъ жидкость выдѣляетъ мелкій кристаллическій порошокъ.

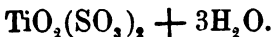
#### Титано-сѣрныя кислоты.



Титановый ангидридъ  $TiO_2$  или кислота  $Ti(OH)_4$  при раствореніи въ избытокъ  $H_2SO_4$  и выпареніи на-сухо даютъ послѣ вторичнаго растворенія въ водѣ и сушенія на пористыхъ пластинкахъ мелкій кристаллическій порошокъ.



гидратъ вышеуказаннаго соединенія.



Полученъ Glatzel при окисленіи азотной кислотой предыдущаго соединенія. По выпареніи—желтоватая масса, притягивающая влагу. Соли получены при обливаніи сплава  $TiO_2$  и  $KHSO_4$  концентрированной  $H_2SO_4$  по выпареніи избытка кислоты или

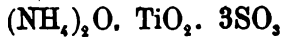
<sup>1)</sup> Ber. 11, 98 стр.

<sup>2)</sup> C. R. 102, 757 стр.

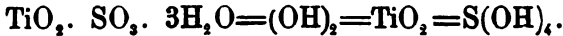
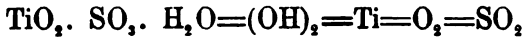
<sup>3)</sup> Chem. Soc. 49, 822.

<sup>4)</sup> Merz. Jahresh. 1866 г. 198 стр. или J. pr. Ch. 99, 162 стр.

дѣйствиємъ  $K_2SO_4$  на сѣрнокислый титанъ въ водномъ растворѣ при маломъ давленіи; получены нижеслѣдующія соли:



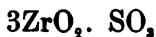
Вѣроятное строеніе кислотъ есть:



### Цирконо-сѣрныя кислоты <sup>1)</sup>.

Цирконовая кислота въ присутствіи сильныхъ металлоидныхъ кислотъ играетъ роль основанія и вступаетъ въ соединенія съ ними въ видѣ сложныхъ кислотъ, общій составъ которыхъ:  $nZrO_2 \cdot mSO_3$  ( $n < > m$ ).

Онѣ получаютъ дѣйствиємъ  $ZrO_2$  на  $ZrSO_4$ ,  $ZrO(OH)_2$  на  $H_2SO_4$  и щелочныхъ солей на  $ZrSO_4$ .



Berzelius <sup>2)</sup>. Pauckull <sup>3)</sup> получаетъ его изъ  $ZrO(OH)_2$  съ  $H_2SO_4$  и ея солями; бѣлый хлопчатый осадокъ.



при осажденіи изъ спирта.



получается выпареніємъ на-сухо  $Zr(SO_4)_2$  и  $ZrO(OH)_2$ ; бѣлая гуммиобразная масса.



гроздевидные агрегаты.



Соли получены уже Berzelius <sup>3)</sup> и Warren <sup>4)</sup> аналогичнымъ путемъ, какъ и титановыя (извѣстны K и Na соли).

<sup>1)</sup> Franz. B. 3, 58.

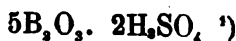
<sup>2)</sup> J. 1870, 329.

<sup>3)</sup> 1879. Ber. 1719. (Cor.).

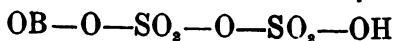
<sup>4)</sup> J. 1857, 158. P. An. 102, 449.



Борно-сѣрные кислоты.

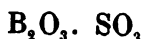


Получается при раствореніи борной кислоты въ кислотѣ сѣрной. Это—стекловидная и сиропообразная масса.

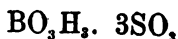


(т.-е. пиросѣрная, у которой 1Н замѣщенъ  $O=B-$ ) получена Schultz-Sellac <sup>2)</sup> при дѣйстви ангидрида сѣрной кислоты на растворъ предыдущаго соединенія или при раствореніи борной кислоты въ дымящей сѣрной, такъ что растворъ также дымитъ. Листовидные кристаллы. Соединенію этому другіе ученые придаютъ составъ:  $(BO)HSO_4 + SO_3$ ; можно было бы разсматривать его, какъ  $B_2(SO_4)_3 + H_2O$ , но это маловѣроятно, такъ какъ при нагреваніи выдѣляется  $SO_3$ .

Gustavson получилъ при тѣхъ же условіяхъ соединеніе состава:



D'Arcy <sup>3)</sup> не могъ получить соединеній Merz и Schultz-Sellac; зато при нагреваніи  $B_2O_3$  съ большимъ количествомъ  $SO_3$ , до улетучиванія избытка онъ получилъ:



(который, быть можетъ, какъ онъ говоритъ, есть просто сульфатъ  $B(HSO_4)_3$ ).

Оловянно-сѣрные кислоты.

Гидратъ окиси олова легко растворяется въ  $H_2SO_4$  при нагреваніи. При раствореніи большихъ количествъ гидрата получается:



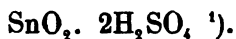
Полученный растворъ выпариваютъ на-сухо для удаленія избытка  $H_2SO_4$  и растворяютъ снова въ водѣ. По прошествіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ выдѣляются пурпурнаго цвѣта таблички и потомъ ромбоэдры.

<sup>1)</sup> Merz. Jahresb. 1866 г. 112 стр.

<sup>2)</sup> В. 4, 15.

<sup>3)</sup> 1889 г. Chem. News. 59, 58 стр. и J. Ch. Soc. 115 стр.

<sup>4)</sup> Ditte. 1887 г. С. R. 105, 1067 и 104, 172.



При раствореніи небольшихъ количествъ гидрата окиси олова при избыткѣ сѣрной кислоты получаются прозрачныя растворы, которые выдѣляютъ безцвѣтныя зонтикообразно-сгруппированныя иглы и затѣмъ гексагональныя призмы. Въ сѣрной кислотѣ растворяются безъ разложенія; вода ихъ разлагаетъ. Эта соль менѣе постоянна, чѣмъ вышеописанная.

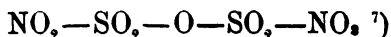
#### Азотно-сѣрныя кислоты.



Нитросульфоновая кислота, такъ называемые камерные кристаллы. Открыты при камерномъ процессѣ Clement и Desormes<sup>2)</sup>.

Получены изъ  $\text{SO}_2$  и дымящей  $\text{HNO}_3$ ; при отсутствіи воды ни  $\text{NO}$ , ни  $\text{N}_2\text{O}_4$  съ  $\text{SO}_2$  не реагируютъ, но по прибавленіи нѣсколькихъ капель  $\text{H}_2\text{O}$  смѣсь  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2$  даетъ эту сложную кислоту.

Получены изъ сухого  $\text{SO}_2$ , газообразн.  $\text{N}_2\text{O}_4$  въ присутствіи  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Weber). Изъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  съ  $\text{NO}$  (Bussy); по уравненію:  $\text{HO} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{NO} \cdot \text{OH}$ ; съ  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Gay-Lussac<sup>3)</sup>:  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3\text{H} = \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ . Изъ  $\text{SO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  въ отсутствіи воды (Rose, Döbereiner, Gaultier<sup>4)</sup>, Kuhlmann). Строеніе выяснили Michaelis и Schuhman<sup>5)</sup>. Для полученія наиболѣе удобный путь—пропускание  $\text{SO}_2$  въ охлажденную  $\text{HNO}_3$ <sup>6)</sup>; выдѣлившіеся кристаллы промываютъ въ  $\text{N}_2\text{O}_4$  и сушатъ въ токъ воздуха при 20—30°. Ромбическія призмы обыкновенно перистаго расположенія; прозрачны и безцвѣтны. При нагреваніи выдѣляютъ  $\text{N}_2\text{O}$  (Fremy), при раствореніи въ водѣ распадаются съ выдѣленіемъ тепла на  $\text{NO}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , въ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворимы безъ разложенія.



<sup>1)</sup> Ditte. 1887 г. С. R. 105, 1067 и С. R. 104, 172.

<sup>2)</sup> А. Ch. 59, 829.

<sup>3)</sup> А. Ch. 1, 394.

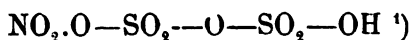
<sup>4)</sup> Gaultier de Claubris. А. Ch. 45, 284.

<sup>5)</sup> Ber. 7, 1075.

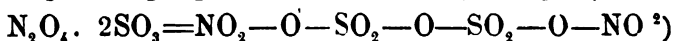
<sup>6)</sup> Girard et Pabst. Bul. (2) 30, 531.

<sup>7)</sup> Provostaye, Brünig, Weber, Kuhlmann, Morren, Chevalier.

ангидридъ нитро-сульфоновой кислоты. Полученъ изъ NO и SO<sub>2</sub> по уравненію: 3NO + 3SO<sub>2</sub> = N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 2SO<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> или изъ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SO<sub>2</sub> подъ давленіемъ: 2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + 2SO<sub>2</sub> = S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Твердая кристаллическая масса, состоящая изъ призмъ квадратной системы. Въ водныхъ растворахъ распадается съ выдѣленіемъ NO при образованіи HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При раствореніи въ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кристаллизуется NO<sub>2</sub>. SO<sub>3</sub>H.

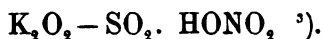


азотнокислая сѣрная кислота. Пропусканіемъ паровъ SO<sub>3</sub> въ сильно охлажденную HNO<sub>3</sub> до застыванія жидкости. Раствореніемъ въ HNO<sub>3</sub> очищаютъ кристаллы и сушатъ на необожженомъ фарфорѣ. Безцвѣтны, блестящи, притягиваютъ на воздухъ влагу, при нагрѣваніи распадаются, давая сублиматъ NO<sub>2</sub>. SO<sub>3</sub>H, въ водѣ растворимы при распаденіи на HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



азотноватая сѣрная кислота. Получена дѣйствіемъ паровъ NO<sub>2</sub> на SO<sub>3</sub> при нагрѣваніи. Послѣ полного насыщенія получается бѣлая кристаллическая масса, распадающаяся при повышеніи температуры на кислородъ и S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Изъ солей извѣстны:



Растворъ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4) въ теплой HNO<sub>3</sub> даетъ кристаллы, сначала воднаго кислаго сѣрнокислаго кали, затѣмъ наклонныя призмы вышеуказаннаго состава. Вопросительный знакъ, стоящій въ подлинникѣ 4) (sic), можетъ быть уничтоженъ, благодаря послѣднимъ изысканіямъ Friedheim 5). Соединеніе это получено дѣйствіемъ 1 м. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 2 м. KNO<sub>3</sub>. При медленномъ выпареніи выкристаллизовалась KNO<sub>3</sub>, затѣмъ кристаллы Jacquelain. При перекристаллизовкѣ послѣдніе распадаются на K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и свободную HNO<sub>3</sub>; кристаллизаціей смѣси компонентъ получены быть не могутъ. Потеря при проваливаніи указываетъ, что при 180° кристаллы те-

1) Weber. P. An. 142, 602.

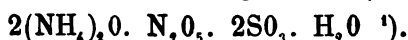
2) Weber. P. An. 123, 339.

3) Gmelin Kraut 2, 196.

4) Jacquelain An. Ch. Phys. 70, 317.

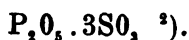
5) Zeitschr. an. Ch. 1894 г. 4 в 5, 275 стр. 8 мартъ.

ряютъ воду, а не  $\text{HNO}_3$ , потому это не  $\text{KNO}_3 + \text{KHSO}_4$ , такъ какъ  $\text{KNO}_3$  безводна, а  $\text{KHSO}_4$  постоянна до  $315^\circ$ , также и не  $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ , такъ какъ  $\text{HNO}_3$  летуча. Потому предлагаемое строение:  $\text{ON} \equiv \text{OSO}_2\text{OK} \cdot \text{OH} \cdot \text{OK}$ . Соединение разлагается водой согласно съ уравненіемъ:  $\text{ON} \equiv \text{OSO}_2\text{OK} \cdot \text{OH} \cdot \text{OK} + \text{H} \cdot \text{OH} = \text{ON} \equiv \equiv \text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OK} + \text{OH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK} = \text{O}_2\text{NOK} + \text{H}_2\text{O} + \text{KHSO}_4$ . Это тѣло соотвѣтствуетъ іодосульфату Maignas:  $\text{KHSO}_4 \cdot \text{KJO}_3$ , который Blomstrand разсматриваетъ какъ соль 3-атомной, но 2-основной іодосульфо-кислоты:  $\text{OJ} \equiv \text{OSO}_2 \cdot \text{OR} \cdot \text{OH} \cdot \text{OR}$ . Описываемое соединеніе важно уже потому, что аналогичнаго производнаго азотной кислоты не было получено, и связь между 5 и 7 группами элементовъ казалась порванной (Friedheim).



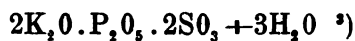
Получено дѣйствіемъ азотнокислаго аммонія на сѣрную кислоту. Реакція идетъ согласно съ уравненіемъ:  $2\text{KN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HN}_3 + + (\text{KN}_3 + \text{KHSO}_4)$ . Кристаллы легко разлагаются. Ихъ отношеніе къ потерѣ воды аналогично вышеуказанному для калийной соли. Предполагаемое строение:  $\text{ON} \equiv \text{OSO}_2\text{ONH}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONH}_4$ .

#### Фосфорно-сѣрныя кислоты.



Ангидридъ сѣрной кислоты, перемѣшанный съ фосфорнымъ ангидридомъ, помѣщаютъ въ колѣнную трубку и нагреваютъ на кипящей водяной банѣ. Когда соединеніе образуется, осторожнымъ наклоненіемъ трубки сливаютъ жидкость; кристаллы имѣютъ видъ тоненькихъ листочковъ, расположенныхъ по стѣнкамъ трубки. Это соединеніе въ теплѣ болѣе растворимо, чѣмъ на холоду и при  $30^\circ$  распадается на составныя части. Въ крѣпкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворимо безъ разложенія.

Соли:

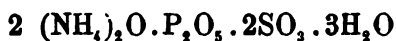
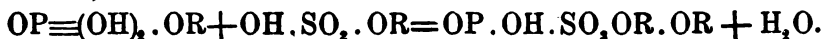


<sup>1)</sup> Friedheim. Zeitchr. an. Ch. 1894 г. 4 и 5, 275 стр.

<sup>2)</sup> Weber 1887 г. Ber. 86 стр.

<sup>3)</sup> Jacquelin An. Ch. Ph. 70, 317.

получены растворением  $K_2SO_4$  въ теплой сиропообразной фосфорной кислотѣ и выдѣлились по охлажденіи раствора. Grinvault <sup>1)</sup> получилъ это же соединеніе при нагреваніи пиро-или орто - фосфорнокислаго кали съ концентрированной  $H_2SO_4$  до исчезновенія сѣрнистыхъ паровъ. Полученное тѣло онъ называлъ «кали-сульфообсаятъ». Friedheim <sup>2)</sup>, повторяя эти работы, нашелъ, что соединеніе Jascuelain можетъ быть получено изъ 2 м.  $KH_2PO_4$  и 1 м.  $H_2SO_4$  или изъ 2 м.  $H_2PO_4$  и 1 м.  $K_2SO_4$ , при чемъ:  $2K_2O.P_2O_5.2SO_3 + 3H_2O$  могло бы легко быть  $=KHSO_4 + KH_2PO_4$ , хотя считать его за двойную соль невозможно, такъ какъ тогда его можно было бы получить изъ компонентъ, чего на дѣлѣ не оказывается:  $RHSO_4 + RH_2XO_4 = R_2SO_4 + H_2XO_4$ . Вода въ это соединеніе входитъ не такъ, какъ въ молекулярное ( $KHSO_4 + KH_2PO_4$ ). Эта комплексовая соль гораздо крѣпче держитъ воду, нежели оба соединенія по отдѣльности (будучи молекулярнымъ, она должна бы терять воду, какъ обѣ ея составныя части). Потому при образованіи частицы Friedheim <sup>3)</sup> принимаетъ перегруппировку:



возможно по вышеизложеннымъ соображеніямъ представить въ видѣ:  $ONH_4 \cdot OH \cdot OSO_2 \cdot ONH_4 \equiv OP$ , а не какъ молекулярное соединеніе  $NH_4 \cdot HSO_4 + NH_4 \cdot H_2PO_4$ . Получено Friedheim <sup>4)</sup> изъ  $NH_4 \cdot H_2PO_4$  и сѣрной кислоты; соображенія, указанныя для калиевой соли, относятся и сюда.

#### Мышьяково-сѣрныя кислоты.

Существуетъ рядъ сложныхъ кислотъ, имѣющихъ общій составъ  $As_2O_3 \cdot xSO_3$ , гдѣ  $x = 1, 2, 4$  и  $8$ . Онѣ открыты Adie <sup>1)</sup>.



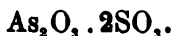
<sup>1)</sup> С. R. 74, 1249.

<sup>2)</sup> Zeitsch. an. ch. 1894, 4 и 5 т. стр. 275.

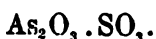
<sup>3)</sup> Zeitsch. an. Ch. 1894 г. 4 и 5 кн.

<sup>4)</sup> 1869. Ch. News 59, 58 и Z. A. 2, 25—35.

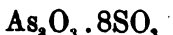
Получается при раствореніи мышьяковистаго ангидрида въ дымящей сѣрной кислотѣ приблизительно состава  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$ ; оставшійся маточный растворъ выдѣляетъ соединеніе  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ .



Получается при тѣхъ же условіяхъ изъ обыкновенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%)

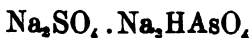


Получается при примѣненіи сѣрной кислоты:  $9\text{H}_2\text{SO}_4 + (4$  или  $6) \text{H}_2\text{O}$ .

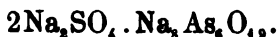


Получено изъ раствора дымящей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагрѣваніи ея до кипѣнія и пропусканіи сѣрнаго ангидрида въ присутствіи  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

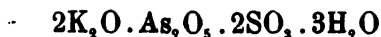
Соли получилъ Settenberg: <sup>1)</sup>



Получено изъ эквивалентныхъ количествъ мышьяковоокислаго и сѣрнокислаго  $\text{Na}$  послѣ выпаренія и кристаллизаціи или при нагрѣваніи безводнаго мышьяковоокислаго натра въ струѣ сѣрнистой кислоты.



Получено Mitscherlich <sup>2)</sup> изъ 3 мол.  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$  и 1 мол.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; по изысканіямъ Friedheim <sup>3)</sup> это смѣсь.



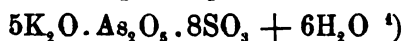
получено Friedheim <sup>3)</sup> при дѣйствіи сѣрной кислоты на  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , при чемъ реакція идетъ такъ:  $2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{KHSO}_4$ , такъ что все соединеніе могло бы быть произведено отъ молекулярнаго  $2(\text{KHSO}_4 + \text{KH}_2\text{AsO}_4)$ , если бы данныя потери кристаллизаціонной воды соответствовали компонентамъ и соединеніе могло бы быть получено изъ нихъ. Такъ какъ этого нѣтъ, то ему приходится дать строеніе:  $\text{OAs} \equiv (\text{OH})_2 + \text{OHSO}_2\text{OK} = \text{OAs} \equiv \text{OSO}_2 \cdot \text{OK} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH} +$

<sup>1)</sup> Jahresb. Berz. 26, 206.

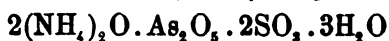
<sup>2)</sup> Graham Otto. 5 Aufl. 2, 3, 375.

<sup>3)</sup> Zeltsch. für an. Ch. 1894 г. 4 и 5, стр. 275.

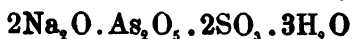
H<sub>2</sub>O (Friedheim). Соображенія тѣ же, что и при соответствен-  
ныхъ фосфорно-сѣрныхъ кислотахъ.



Получена при дѣйстви большого количества H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>.  
Бѣлыя тонкія, длинныя иглы. Соль эта на основаніи вышеуказан-  
ныхъ данныхъ считаться двойной солью не можетъ (5KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> +  
5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 4H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> + (KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> + 4KHSO<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При пере-  
кристаллизовкѣ распадается на K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3KHSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>. Fried-  
heim разсматриваетъ его, какъ производное As(OH)<sub>3</sub>. OK т.-е.  
As ≡ (OSO<sub>2</sub>OK)<sub>3</sub>OK + 3H<sub>2</sub>O



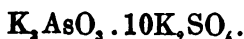
Получено (Friedheim) изъ NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> и сѣрной кислоты; въ  
маточномъ растворѣ остается NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>. При бѣльшемъ количе-  
ствѣ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — только (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Получено (Friedheim) изъ NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> и сѣрной кислоты, при  
чемъ избытокъ послѣдней на ходъ реакціи вліянія не имѣетъ.  
Въ растворѣ остается NaHSO<sub>4</sub>. Къ этимъ солямъ приложимы всѣ  
вышеизложенные взгляды о строеніи.

#### Мышьяковисто-сѣрная кислота.

Работа Stevenhagen <sup>2)</sup> начата только въ текущемъ году.  
Авторъ не успѣлъ еще выдѣлить свободной кислоты и нашелъ  
только соль:



Сѣрнокислый кали и мышьяковокислый кали растворяютъ  
въ водѣ и выпариваютъ до кристаллизаціи. Выдѣляются сильно  
блестяція призмы гексагональной системы.

#### Сурьяно-сѣрныя кислоты.



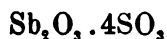
Получены Pélilot <sup>3)</sup> при нагрѣваніи окиси сурьмы въ кон-

<sup>1)</sup> Friedheim, ibidem.

<sup>2)</sup> 1894 г. Zeitsch. an. Ch. 165 стр.

<sup>3)</sup> J. В. 1847 и 1848, 426.

центрированной сѣрной кислотѣ въ видѣ гигроскопическаго кристаллическаго порошка. Имъ же получены:



примѣняя болѣе крѣпкую  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и насыщая ее при нагреваніи сѣрнымъ ангидридомъ.



получена изъ болѣе слабой сѣрной кислоты.



Savazzi <sup>1)</sup> нашелъ, что предыдущія соединенія при дѣйствіи воды выдѣляютъ кристаллы вышеуказаннаго состава.

### Селено-сѣрныя кислоты.



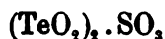
При нагреваніи селенистаго ангидрида въ концентрированной сѣрной кислотѣ замѣчено выдѣленіе призматическихъ притягивающихъ влагу и легко расплывающихся на воздухъ кристалловъ.

Соли были открыты Gerichten <sup>3)</sup> въ 1873 г.

Въ нихъ сѣрная кислота можетъ быть замѣщена молекула за молекулой кислотой селеновой; всѣ соли изоморфны; ихъ составъ:  $m_2\text{SeO}_3 \cdot \text{MSO}_3 + 6\text{aq}$ , гдѣ  $m = \text{K}, \text{Na}$ , а  $\text{M} = \text{Co}, \text{Te}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$ . Получаются смѣшеніемъ селенокислаго калия съ сѣрнокислыми солями соответствующаго металла. Всѣ соли зеленаго цвѣта и хорошо выраженной кристаллической формы моноклинической системы.

### Теллуро-сѣрныя кислоты.

Были открыты Klein <sup>4)</sup> въ 1884 г. вмѣстѣ съ Лесагге. Вслѣдствіе смерти послѣдняго изслѣдованіе осталось незаконченнымъ.



получено при раствореніи теллуристаго ангидрида или кислоты въ

<sup>1)</sup> Gaz. Chem. 14, 285.

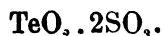
<sup>2)</sup> R. Weber. Ber. 1886 г. 3185 стр.

<sup>3)</sup> 1878 г. Ber. 6, 162 стр.

<sup>4)</sup> 1884 г. C. R. 99, 826 стр.



$H_2SO_4$ . Ромбическія микроскопическія таблички; распадаются при раствореніи въ водѣ съ выдѣленіемъ тепла; изъ  $H_2SO_4$  могутъ быть перекристаллизованы.



Получено изъ перваго соединенія при нагрѣваніи до 30—40°. Оно аморфно.

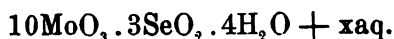
#### • Иодно-сѣрные кислоты

см. сѣрно-іодныя (стр. 33).

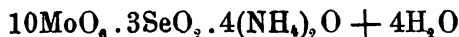
#### Селеновая (и селенистая) кислота.

##### Молибдено-селенистыя кислоты.

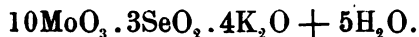
Открыты Péchard \*) въ 1893 г. въ количествѣ нѣсколькихъ рядовъ. Лучше другихъ описанъ до сихъ поръ рядъ:



Эта свободная кислота получается изъ соответствующей баритовой соли дѣйствіемъ вычисленнаго количества  $H_2SO_4$ . Растворъ становится желтымъ и застываетъ по мѣрѣ концентраціи въ желатинозную массу, кристаллизовать которой не удалось. Отношеніе Mo—и Se—кислотъ то же, что и въ соляхъ.



Получена изъ теплаго раствора Mo—кислаго аммонія и селенистой кислоты ( $\frac{1}{4}$  всего). Кристаллическая масса, состоящая изъ собранныхъ въ агрегаты иголь. Растворима въ водѣ, причемъ въ теплой больше, чѣмъ въ холодной. Изъ водныхъ растворовъ выдѣляется алкогелемъ въ видѣ мелкихъ иголь. Соляная кислота, прилитая на холоду къ раствору, даетъ желтый осадокъ той же, но кислой соли.

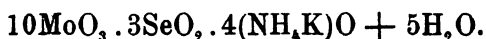


Для полученія ея смѣшиваютъ молибденовую кислоту съ  $K_2CO_3$  и селенистой кислотой. Послѣ нагрѣванія кристаллизація

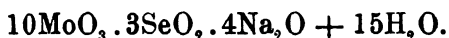
\*) С. Р. 117 т., 104 стр.

УЧЕБ. ЗАП. СТАТЬЯ СОВОЛЕВА.

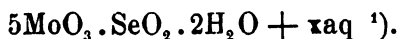
даетъ безцвѣтныя гексагональныя таблички. Онѣ плохо растворимы въ водѣ, хорошо—въ слабыхъ кислотахъ и немного въ алкогольѣ.



При кристаллизаціи обѣихъ вышеуказанныхъ солей вмѣстѣ, а также при нагрѣваніи Am соли съ KCl.

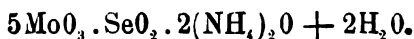


Молибденокислый Na нагрѣвають съ селенистой кислотой; жидкость застываетъ въ кристаллическія иглы въ вязкомъ маточномъ растворѣ. Вторичная перекристаллизовка даетъ ихъ въ чистомъ видѣ. Весьма растворимы въ водѣ, изъ алкоголя выдѣляются въ видѣ безцвѣтныхъ мелкихъ кристалловъ. При 110° теряютъ воду и выше краснаго каленія разлагаются. Исходя изъ этихъ солей получены баритовая съ 3H<sub>2</sub>O—тонкія иглы; съ солями тяжелыхъ металловъ (Hg, Ag, Pb и др.)—желтые, аморфные осадки.

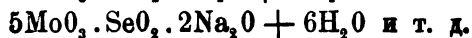
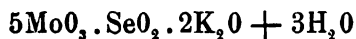


Селенистая кислота способна растворять большія количества MoO<sub>3</sub>; при избыткѣ MoO<sub>3</sub> полученъ второй рядъ сложныхъ кислотъ. Дѣйствуя на Ba соль вычисленнымъ количествомъ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Péchard <sup>1)</sup> не получилъ кристаллической свободной кислоты.

Ея соли:



Кристаллическій порошокъ; выдѣляется уже изъ теплыхъ растворовъ.

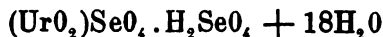


Урано-селеновая кислота (и селенистая).

Вводя окись UO<sub>2</sub> въ слабый растворъ селеновой кислоты Sendtner <sup>2)</sup> получилъ:

<sup>1)</sup> Péchard. 1898 г. С. R. 117, 104.

<sup>2)</sup> 1879 г. Ann. Ch. 195, 325.



растекающаяся кристаллическая масса.

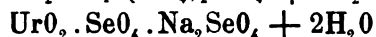
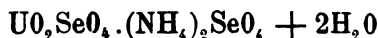


зеленоватая иглы.

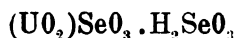
И соли:



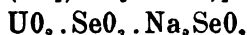
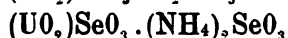
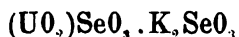
при тѣхъ же условіяхъ, употребляя вмѣсто селеновой кислоты ея соли.



При нагреваніи урановой кислоты съ *селенистой* Berzelius <sup>1)</sup> получилъ:



и соли этой кислоты:



Получены нагреваніемъ Мо—кислыхъ щелочей съ урановой кислотой  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ .

Цирконо-селеновая и селенистая кислоты.



Получена Nilson <sup>2)</sup> при нагреваніи *селеновой* кислоты съ окисью циркона или его гидрата окиси въ присутствіи  $\text{H}_2\text{O}$  при 60°. Наклонныя, четырехстороннія микроскопическія призмы.



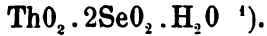
Получены Nilson <sup>2)</sup> при осажденіи воднаго цирконо окси-хлорида натровой солью *селенистой* кислоты. Хлористый натръ остается въ растворѣ, а сложная кислота падаетъ на дно сосуда въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка.

---

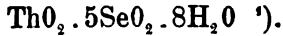
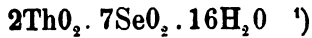
<sup>1)</sup> Р. Ап. 22, 39 стр.

<sup>2)</sup> Research on the salts of selenious acid. Upsala. 1875 г.

Торіево-селенистыя кислоты.

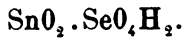


Получена осаждениемъ раствора сѣрноокислаго торія селенистой кислотой или избыткомъ  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ . Осадокъ не растворимъ въ водѣ, аморфенъ. Легко растворяется въ соляной и азотной кислотѣ. (Clevé).



Получены при выпареніи смѣси селенистаго ангидрида и окиси торія въ водномъ растворѣ.

Оловянно-селеновая кислота.



Получена Ditte \*) при раствореніи гидрата окиси олова въ растворѣ селеновой кислоты. Прекрасные листочки ромбической системы или же шестистороннія призмы — двѣ полиморфныя разновидности. Притягиваютъ влагу на воздухѣ и разлагаются съ выдѣленіемъ гидрата окиси олова.

Сѣрно-селеновыя кислоты

см. селено-сѣрныя кислоты стр. 48.

Фтороводородно-селеновая (и селенистая)  
кислота

см. селеновая, селенистая и фтороводородная кислоты стр. 21.

Хлороводородно-селеновая кислота

см. селеновая и хлороводородная кислоты стр. 24.

Бромоводородно-селеновая кислота

см. селеновая и бромоводородная кислоты стр. 26.

Іодоводородно-селеновая кислота

см. селеновая и іодоводородная кислоты стр. 27.

---

\*) Nilson, *ibid.*

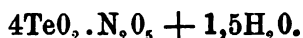
\*) Jahresber. 1887, 1, 547 или С. R. 104, 172 стр.

## Теллуровая (и теллуристая) кислота.

Вольфрамо-теллуровая и теллуристая кислоты.

Открытие этого ряда кислот принадлежит Klein <sup>1)</sup>, не смотря на желаніе Gibbs <sup>2)</sup> приписать эту честь себѣ. Теллуровая, равно какъ и теллуристая кислоты растворяются обильно въ растворахъ паравольфрамовъ Na, K и аммонія. Соляная кислота не осаждаетъ такихъ растворовъ ни при нагрѣваніи, ни на холоду. Растворы эти даютъ кристаллическіе осадки, особенно хорошо выраженные въ кислотѣ вольфрамо-теллуровой. Получено нѣсколько солей этихъ сложныхъ кислотъ; Klein не указываетъ на ихъ составъ, но отмѣчаетъ ихъ существованіе. Анализовъ солей не приложено; работа осталась незаконченной.

Азотно-теллуристая кислота.



Выдѣляется при раствореніи окиси теллура въ слабой азотной кислотѣ. Ее открылъ Berzelius <sup>3)</sup> и описалъ Klein <sup>4)</sup>. Это маленькія голы ромбической системы, плохо растворимыя въ водѣ, лучше въ азотной кислотѣ; при нагрѣваніи разлагаются съ выдѣленіемъ окисловъ азота и окиси теллура.

Сѣрно-теллуровыя кислоты

см. теллуросѣрныя кислоты стр. 48.

Фтороводородно-теллуровая (и теллуристая)  
кислота

см. теллуровая, теллуристая и фтороводородная кислоты стр. 21

---

<sup>1)</sup> Bul. Soc. Ch. de Par. 1864 г. XLII, 169 стр.

<sup>2)</sup> Ber. 1885 г. 1089, Am. Ch. Proceed. 21, 50 и Ch. Journ. 7, 209—318.

<sup>3)</sup> P. An. 22, 39 стр.

<sup>4)</sup> 1864 г. C. R. 99, 326 стр.

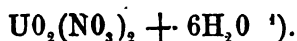
Хлороводородно-теллуровая кислота  
см. теллуровая и хлороводородная кислоты стр. 25.

Бромоводородно-теллуровая кислота  
см. теллуровая и бромоводородная кислоты стр. 26.

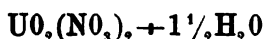
Иодоводородно-теллуровая кислота  
см. теллуровая и иодоводородная кислоты 27.

### Азотная кислота.

#### Урано-азотная кислота.

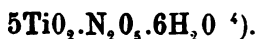


Получается растворением окиси или гидрата окиси урана въ азотной кислотѣ. Таблички или же призмы лимонно-желтаго цвѣта. Хорошо растворимы въ водѣ; теряютъ надъ  $H_2SO_4$  три молекулы воды, а остальную часть при  $118^\circ$ . Реагируетъ кисло. Въ растворѣ азотнокислыхъ щелочей даетъ соли соответствующаго состава <sup>2</sup>).



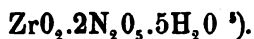
Получена Schultz-Sellac <sup>3</sup>) при дѣйствіи концентрированной азотной кислоты. Флуоресцирующія иглы. На воздухѣ распыляются, поглощая влагу.

#### Титано-азотная кислота.



При осторожномъ выпареніи раствора гидрата титановой кислоты въ азотной кислотѣ. Блестящія листочки, растворимые въ водѣ; при нагреваніи разлагаются.

#### Цирконо-азотная кислота.



Получена Негманн при выпареніи раствора  $ZrO(OH)_2$  въ азотной кислотѣ. Растекающаяся кристаллическая масса желтаго

<sup>1</sup>) Berzelius P. A. 23, 37; de la Provostaye A. Ch. 5, 48, Ordway. Sill (2) 27, 14

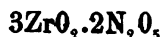
<sup>2</sup>) Менделѣевъ А. 168, 61.

<sup>3</sup>) Zeit. 1870, 646 стр.

<sup>4</sup>) Merz. 1866 J. pr. Ch. 99, 152.

<sup>5</sup>) Berthier, Gmelin-Handbuch II, 606.

цвѣта, теряетъ при нагреваніи азотную кислоту. Легко растворима въ водѣ.



получена при повторномъ выпареніи предыдущей соли.



получена изъ  $Zr(ON_2)_4$ , при сушеніи до  $100^\circ$ . Легко растворима въ водѣ и алкогольѣ.

#### Оловянно-азотная кислота.

Получена Weber <sup>1)</sup> при дѣйствіи окиси или гидрата окиси на азотную кислоту или азотноокислый свинецъ. Бѣлый, кристаллическій порошокъ, состоящій изъ микроскопическихъ прямыхъ призмъ.

Разлагается отъ удара или при раствореніи въ водѣ.

#### Сѣрно-азотныя кислоты.

См. азотно-сѣрныя кислоты стр. 42.

#### Теллуристо-азотная кислота.

См. азотно-теллуристая кислота стр. 52.

### Фосфорная кислота (фосфористая и фосфорноватистая кислоты).

#### Хромо-фосфорныя кислоты.

Не смотря на то, что въ 1882 году Hausprofer <sup>2)</sup> изучилъ соединеніе  $(PO_3)_4Cr_2H_6 \cdot 16H_2O$ , а Hautefeuille и Margotet <sup>3)</sup> въ 1883 году описали смарагдо-зеленые кристаллы вѣноромбической системы состава  $2Ag_2O \cdot 2Cr_2O_3 \cdot 5P_2O_5$ , полученные сплавленіемъ  $Cr_2O_3$  и  $HPO_3$  съ  $Ag_2O$  и выщелачиваніемъ продукта водой, позднѣйшіе испытатели этой области Blondel и Friedheim считаютъ возможными и существующими только слѣдующіе ряды:



Свободная кислота не выдѣлена. Калийная соль получена

<sup>1)</sup> J. 1882 г. 341 и J. pr. Ch. (2) 26, 121 стр.

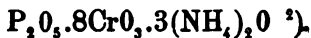
<sup>2)</sup> Zeit. Krystal. 7, 268.

<sup>3)</sup> C. R. 96, 1142.

Blondel <sup>1)</sup> при нагреваніи смѣси обѣихъ кислотъ съ небольшимъ количествомъ воды и  $K_2CO_3$ . Кристаллизуется въ короткихъ призмахъ и переходитъ при раствореніи въ водѣ, которая отнимаетъ у нея часть хромовой кислоты и кали, во второе, болѣе бѣдное хромомъ соединеніе. Можетъ быть получена и изъ 2-ой соли введеніемъ въ ея растворъ кристалловъ соединенія, болѣе богатаго хромомъ. Но выкристаллизовавшіеся кристаллы соли 1:8:3 скоро переходятъ обратно въ соль 1:4:2. Составъ первой:



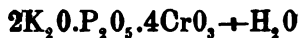
Получена Friedheim <sup>2)</sup> при дѣйствіи 1 мол.  $K_2Cr_2O_7$  на  $1-1\frac{1}{2}$  мол.  $P_2O_5$ . Аналоговъ этой соли среди сложныхъ кислотъ не существуетъ, и потому отъ строенія этого тѣла Friedheim воздерживается.



Получена изъ двухромовислаго аммонія и фосфорной кислоты или  $NH_4H_2PO_4$  и  $CrO_3$ ; розеткообразно собранные темнокрасные, игольчатые кристаллы. При перекристаллизованіи переходятъ въ соль 1:4:2.



Свободной кислоты не получено (Blondel); соли образуются при условіяхъ, соответствующихъ первому ряду, при меньшемъ содержаніи хрома.



Можетъ быть получена изъ вышеописаннаго соединенія 3:8:1 при перекристаллизованіи изъ водныхъ растворовъ. Игольчатые кристаллы (Blondel). Темно-красные кристаллы, сильно преломляющіе свѣтъ, ромбоэдрическаго habitus (Friedheim). Получены имъ изъ двухромовислаго кали и фосфорной кислоты въ вычисленномъ количествѣ. Распадаются на свободную Ph—кислоту и двухромовислую соль. Ихъ вѣроятное строеніе по Friedheim:  $OP \equiv OCrO_3 \cdot OCrO_3 \cdot (OK \cdot OH \cdot OK)$ , полный аналогъ  $W—Vd, As—Me, Ph—Mo, Vd—Mo$  кислотъ).

<sup>1)</sup> 1894 г. C. R. 118, 194—195 стр.

<sup>2)</sup> 1894 г. Z. f. an. Ch. VI, 275 стр.



## Молибдено-фосфорная кислота.

### Молибдено-ортофосфорная кислота.

Въ 1826 году Berzelius <sup>1)</sup> замѣтилъ, что влажная молибденовая кислота растворяется въ фосфорной кислотѣ, окрашивая растворъ въ желтый цвѣтъ.

Послѣ выпаренія онъ получилъ вязкую, некристаллическую массу, растворимую въ водѣ и спиртѣ. При избыткѣ Ph—кислоты образуется осадокъ нерастворимой лимонно-желтой соли, если въ жидкости былъ  $\text{NH}_3$ . Gmelin <sup>2)</sup> находитъ въ этой соли  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  въ весьма незначительномъ количествѣ.

Въ 1847 г. Svanberg и Struve <sup>3)</sup> замѣтили, что желтая молибденовая кислота въ азотнокисломъ растворѣ въ присутствіи солей аммонія осаждаетъ фосфорную и мышьяковую кислоты. Не вдаваясь въ изученіе хода реакціи они предложили этотъ методъ для качественного опредѣленія фосфорной кислоты, осадокъ же сочли за  $\text{NH}_4\text{O.5MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  съ небольшою примѣсью фосфорной кислоты. Н. Rosé <sup>4)</sup>, повторяя ихъ изслѣдованіе, указываетъ на большую чувствительность реакціи. Sonnenschein <sup>5)</sup> въ 1851 году первый анализируетъ этотъ порошокъ и находитъ въ немъ постоянное содержаніе фосфорной кислоты.

Затѣмъ слѣдуетъ цѣлый рядъ аналитическихъ работъ; для при-  
мѣра назовемъ изслѣдованія: Elbers <sup>6)</sup> (1852 г.), Berlin <sup>7)</sup> (1850 г.),  
Flückiger <sup>8)</sup> (1851), Zenker <sup>9)</sup> (1853), Kerndt <sup>10)</sup> (1853), Lotz <sup>11)</sup>

---

<sup>1)</sup> Lehrbuch. d. Ch. N8, 4 (2Band) 2Abt.

<sup>2)</sup> Handbuch. 1844 г. 2, 501.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 44, 257. Phil. Mag. (8), 38, 409, 524.

<sup>4)</sup> Pog. An. 76, 26;

<sup>5)</sup> Dissert. de molibdaeni acido и J. pr. Ch. 53, 339.

<sup>6)</sup> An. Ch. Pharm. 83, 215.

<sup>7)</sup> J. pr. Ch. 49, 444 Pharm. Centr. 1850, 684.

<sup>8)</sup> Pog. An. 86, 594.

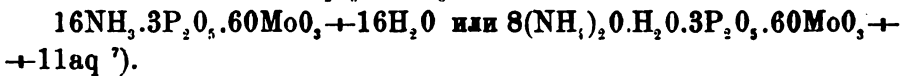
<sup>9)</sup> Journ. pr. Ch. 58, 257.

<sup>10)</sup> J. pr. Ch. 41, 190.

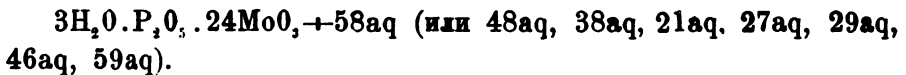
<sup>11)</sup> An. Ch. Phys. 91, 49.

(1854), Nutzinger <sup>1)</sup> (1855), Seligsohn <sup>2)</sup> (1856), Eggertz <sup>3)</sup> (1860), Lipowitz <sup>4)</sup> (1860), Spiess <sup>5)</sup> (1861) и др.

Въ 1858 г. Debrau <sup>6)</sup> удалось кипяченіемъ въ царской водкѣ выдѣлить свободную 24Mo — кислоту, свойства которой были имъ описаны только въ 1868 году. Послѣ открытія Debrau область молибдено-фосфорныхъ кислотъ расширилась работами Ram-melsberg, Gibbs, Hundeshagen, Friedheim, Finkener и др. Оказалось, что кислоты фосфорная и молибденовая въ состояніи соединяться, образуя ряды соединений, въ которыхъ отношеніе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub> колеблется отъ 1:30 до 1:2. Нѣкоторые изъ рядовъ не имѣютъ свободной сложной кислоты, но большинство свободныхъ сложныхъ кислотъ извѣстны. Описаны также комплексы съ метафосфорной, фосфористой, фосфорноватистой кислотами и болѣе сложныя соединенія, заключающія по 3 различныхъ кислотныхъ ангидрида (Gibbs).



Получена при насыщеніи фосфорной кислоты или солей ея молибденовой кислотой. Въ виду сложности состава Friedheim <sup>8)</sup> полагаетъ, что эта соль есть изоморфная смѣсь.



Получена Debrau <sup>9)</sup> въ 1868 году кипяченіемъ соответственной аммонійной соли въ царской водкѣ. Gibbs <sup>10)</sup> получаетъ ее изъ ртутной соли (закиси) дѣйствіемъ вычисленнаго количества

<sup>1)</sup> Vierteljahres. f. Pharm. 4, 549.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 67, 470.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 79, 496.

<sup>4)</sup> P. An. 109, 185.

<sup>5)</sup> Chem. Centr. 1861 г. 691.

<sup>6)</sup> C. R. 46, 1098

<sup>7)</sup> Gibbs Ber. 15, 858 стр. и Am. Chem. J. 3, 817 стр.

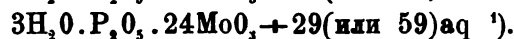
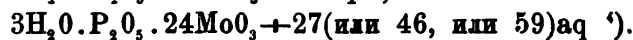
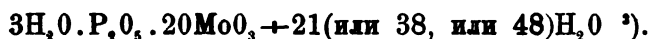
<sup>8)</sup> Zeitsch. an. Ch. 1898 г. VI, I, 189 стр. и Z. an. Ch. VI, I, 29 стр.

<sup>9)</sup> C. R. 66, 700.

<sup>10)</sup> Am. J. 3, 817.

НСI и компенсаціей избытка послѣдней закисной ртутью, слѣды которой онъ удалялъ  $H_2S$ . Finkener <sup>1)</sup> получаетъ ее дѣйствіемъ  $H_2SO_4$  на молибденокислый барій въ присутствіи  $H_3PO_4$  и осажденіемъ избытка сѣрной кислоты гидратомъ барія. Можно получать ту же кислоту раствореніемъ  $MoO_3$  въ фосфорной кислотѣ <sup>2)</sup>.

Данный состава расходятся:



Растворы желтаго цвѣта выдѣляютъ кристаллы, которые весьма разнятся по формѣ въ зависимости отъ количества воды въ частицѣ; такъ описаны: съ 48aq—октаэдры, съ 38aq—ромбическіе кристаллы, съ 21aq—призмы и т. д.

Кристаллографическія изслѣдованія не были сдѣланы: кристаллическая форма указана на глазъ. Кристаллы при нагрѣваніи теряютъ воду, но не сразу: до  $140^\circ$ , не распадаясь, выше выдѣляются послѣднія  $3H_2O$ , причемъ они безводны около  $290^\circ$ . Кристаллы хорошо растворимы въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Описанный выше способъ приготовленія Brandhorst и Kraut <sup>5)</sup>, открытый Drechsel <sup>6)</sup> и Pagmentier <sup>7)</sup>, основанъ на растворимости этой кислоты въ эфирѣ.

Pagmentier <sup>7)</sup> нашелъ: что 1) растворяется кислота не во всѣхъ отношеніяхъ, 2) растворимъ только гидратъ, 3) эфиръ извлекаетъ кислоту изъ водныхъ растворовъ, 4) при раствореніи въ эфирѣ происходитъ разогрѣваніе (22,8 Cal).

Строеніе этого соединенія пробовали объяснить различно. Проводя аналогію между W—Ph и Mo—Ph кислотами Kehrmanн предлагаетъ строеніе, указанное Sprenger для фосфо - duodecim - вольфрамовой кислоты. Blomstrand присоединяется къ тому же толкованію, сопоставляя  $P0(0MoO_2.0MoO_2.0MoO_2.0MoO_2OH)_3$  съ  $P0(OH)_3$  и опровергая структурную формулу Michaelis (M0),P0

<sup>1)</sup> В. 1878 г. 11, 1688 стр.

<sup>2)</sup> Rammelsberg. 1877. Ber. 1776 стр.

<sup>3)</sup> С. R. 66, 700.

<sup>4)</sup> Am. J. 3, 317.

<sup>5)</sup> 1887 г. Berich. 452 стр. и 1888 Lieb. An. 251, 197 стр.

<sup>6)</sup> Ding. pol. J. 280, 90.

<sup>7)</sup> С. R. 104, 686.

( $0\text{MoO}_2 \dots \dots \text{MoO}_2\text{OH}$ ), которая соответствовала бы кислоте фосфату  $(\text{MO})_2\text{P}_2\text{O}_7\text{OH}$ . Ссылаясь на изоморфизм некоторых солей вольфрамовой кислоты с солями кремне и борно-вольфрамовых кислот (Maignas и Klein) Friedheim принимает соли и кислоту этого ряда за изоморфные смеси.

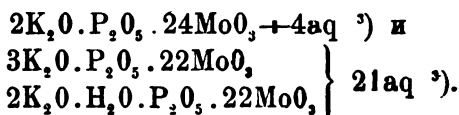
Калийные соли:



получается нагреванием  $\text{MoO}_3$  с фосфорнокислым кали или действием  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на Мо кислоту.



Сплавлением молибденовой кислоты с  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . При  $120\text{—}140^\circ$  теряет воду, затем остается без изменения при самом сильном нагревании.



Калийные соли менее растворимы, чем натровые:



где количество основания и воды может изменяться. Моноклинические кристаллы.



которые получены при растворении предыдущаго соединения в слабой азотной кислоте.

$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 48\text{MoO}_3 + 100$  (или  $111$ )  $\text{aq}$  кристаллизуется в ромбоэдрах. Friedheim.

Аммонийная соль.

Svanberg и Struve <sup>6)</sup> считали осадок желтой нерастворимо аммонийной соли за  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  с небольшим количеством примеси Ph-кислоты; H. Rosé <sup>7)</sup> применил эту соль

<sup>1)</sup> Debray. C. R. 66, 700.

<sup>2)</sup> Rammelsberg Ber. 1877, 1776.

<sup>3)</sup> Gibbs Am. J. 3, 317—408 и Ber. 1882, 353.

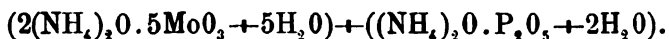
<sup>4)</sup> Finkener Ber. 1878, 1688 стр.

<sup>5)</sup> Hundeshagen Zeitsch. anal. Ch. 23, 141, 162.

<sup>6)</sup> 1847. Phil. Mag. (3) 33, 409, 524.

<sup>7)</sup> P. An. 76, 26.

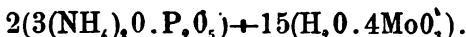
для анализовъ, Sonnenschein <sup>1)</sup> нашелъ количественный составъ: 83,7MoO<sub>3</sub>, 3,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 11,23NH<sub>4</sub>OH, Elbers <sup>2)</sup>, Berlin <sup>3)</sup>, Delffs <sup>4)</sup>, Flückiger <sup>5)</sup> работали надъ тѣмъ, чтобы доказать точность такого метода; Zenker <sup>6)</sup> опредѣлили составъ соли:



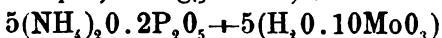
Seligsohn <sup>7)</sup>: 90,7MoO<sub>3</sub>, 3,1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,57NH<sub>4</sub>OH,

Nutzinger <sup>8)</sup>: 92,7MoO<sub>3</sub>, 3,82P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 3,48% NH<sub>4</sub>OH;

по его мнѣнію этотъ осадокъ имѣеть составъ:



Кноп <sup>9)</sup> и Eggertz <sup>10)</sup> даютъ ей составъ:



при 140° теряеть 0,69% H<sub>2</sub>O и имѣеть: 91,28MoO<sub>3</sub>, 3,7P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,31NH<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Lipowitz <sup>11)</sup>: 3,607% Ph кислоты. Spiess <sup>12)</sup>: 92,1MoO<sub>3</sub>, 4,13P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,77NH<sub>4</sub>OH. Debray <sup>13)</sup> даетъ ему формулу: 20MoO<sub>3</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + 3H<sub>2</sub>O по даннымъ анализа: 89,11MoO<sub>3</sub>, 4,39P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4,83NH<sub>4</sub>OH, 1,67H<sub>2</sub>O.

Rammelsberg <sup>14)</sup>: 22MoO<sub>3</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O + 12H<sub>2</sub>O по даннымъ: 86,04MoO<sub>3</sub>, 3,86P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4,24(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OH, 5,86 aq. Finkener <sup>15)</sup>: (3—x)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 24MoO<sub>3</sub> + xH<sub>2</sub>O т. е. отношение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : MoO<sub>3</sub> = = 1:24, а отношение NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O варьируетъ въ большихъ предѣлахъ.

Gibbs <sup>16)</sup> по даннымъ:

89,0MoO<sub>3</sub>, 3,75P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,39NH<sub>4</sub>OH, 3,86H<sub>2</sub>O даетъ формулу:

<sup>1)</sup> 1851. Dis. de molibd. acido или J. pr. Ch. 44, 257.

<sup>2)</sup> 1852, An. Ch. Pharm. 83, 215.

<sup>3)</sup> J. pr. Ch. 49, 444.

<sup>4)</sup> P. A. 85, 450.

<sup>5)</sup> P. A. 86, 594.

<sup>6)</sup> J. pr. Ch. 1853, 58, 257.

<sup>7)</sup> 1856 г. J. pr. Ch. 67, 470.

<sup>8)</sup> 1855 г. Vierteljahresber. f. Pharm. VI, 549.

<sup>9)</sup> Chem. Centr. 1857, 691, 861.

<sup>10)</sup> 1860. J. pr. Ch. 79, 496 и Dingl. pol. J. 48, 283.

<sup>11)</sup> 1860. P. A. 109, 135.

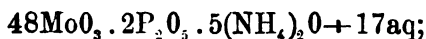
<sup>12)</sup> Chem. Centr. 1861 г.

<sup>13)</sup> C. R. 66, 704.

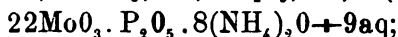
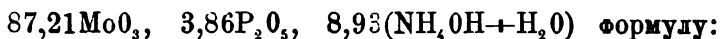
<sup>14)</sup> B. 10, 1776.

<sup>15)</sup> B. 11, 1638.

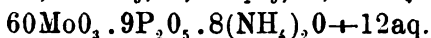
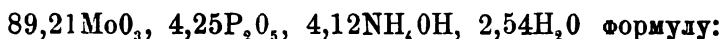
<sup>16)</sup> Am. Ch. J. 3, 317.



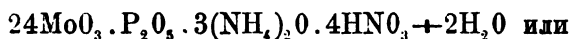
по даннымъ:



по даннымъ:



Hundeshagen <sup>1)</sup>:



Новѣйшія работы, преимущественно американскія, приводятъ также къ отношенію  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1:24$  ( $3,78\text{P}_2\text{O}_5, 2,72\text{NH}_3, 1,44\text{H}_2\text{O}, 92,06\text{MoO}_3$ ).

Не смотря на противорѣчивыя показанія въ составѣ полученіе этого осадка производилось одинаково: свободная фосфорная кислота осаждала изъ азотно- или солянокислаго раствора молибденокислаго аммонія желтый, аморфный, по другимъ показаніямъ мелко-кристаллической порошекъ, состоящій изъ октаэдровъ. Осадокъ почти не растворимъ въ водѣ, кислотахъ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; нагрѣваніемъ въ водныхъ растворахъ отчасти разлагается. Нѣкоторыя органическія кислоты задерживаютъ появленіе осадка.

Бдкія щелочи и  $\text{NH}_4\text{OH}$  расщепляютъ частицу, давая фосфопентамолибденокислую соль и молибденокислую щелочь. Съ 1848 года эта соль служила для опредѣленія фосфорной кислоты, сначала качественного, затѣмъ количественнаго.

Изъ методовъ послѣдняго возможно указать на методъ Sonnenschein <sup>2)</sup>, модифицированный Peitzsch, W. Rohn и Wagner <sup>3)</sup> при измѣненіи  $t^\circ$  и времени. Pisani <sup>4)</sup>, Rammelsberg <sup>5)</sup>, Fresenius <sup>6)</sup>,

<sup>1)</sup> Zeit. anal. Ch. 28, 141.

<sup>2)</sup> J. pr. 53, 842.

<sup>3)</sup> Landw. Vers. St. 26, 360.

<sup>4)</sup> 1864 г. C. R. 59, 301.

<sup>5)</sup> Pog. An. 127, 281.

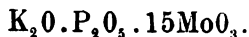
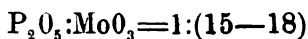
<sup>6)</sup> 6 Aufl. 376 стр.

Werncke <sup>1)</sup>, Macagno <sup>2)</sup>, Schiff <sup>3)</sup>, Rosé <sup>4)</sup>, Liechte и Kempe <sup>5)</sup>, Rammelsberg <sup>6)</sup> редуцировали это соединение токомъ водорода (мокрымъ путемъ) и титровали перекисью марганца. Von der Pforden <sup>7)</sup> и Harry Pemberton <sup>8)</sup> титруютъ растворъ определяемого фосфата послѣ прибавленія къ нему азотнокислаго аммонія воднымъ растворомъ молибденокислаго аммонія, принимая, что осадокъ Ph—Mo—кислаго Am постоянного состава (1:24). Hundeshagen также примѣняетъ способъ титрованія.

Послѣднія изысканія показали, что въ составъ соли входитъ азотная или соляная кислота въ зависимости отъ того, изъ раствора которой полученъ осадокъ.

При образованіи аммонійной соли въ растворѣ найдены:  $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{NH}_4(\text{MoO}_3)_6\text{OH}$  т. е. гекса-молибдаты (см. ниже). Hundeshagen высказываетъ на основаніи этого мнѣніе, къ которому присоединяется и Friedheim <sup>9)</sup>, что Am соль произошла конденсаціей этихъ частей и имѣетъ вѣроятное строеніе:  $\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2(\text{MoO}_3)_6 \cdot \text{NH}_4$  по уравненію  $(\text{OH})_2\text{OP} \cdot \text{ONH}_4 + 2(\text{MoO}_3)_6\text{NH}_4\text{OH} = [(\text{MoO}_3)_6\text{O}]_2\text{P} \cdot \text{ONH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , на основаніи чего фосфо—12 молибденовая (24) кислота есть фосфо-ди-гекса—Mo—кислота, и ходъ реакціи нужно себѣ представить не какъ нейтрализацію неразрывной частицы амміакомъ, но какъ образованіе кислыхъ Am солей гекса-молибденовой и фосфорной кислотъ, которыя и конденсируются.

Кромѣ аммонійныхъ солей получены соли тяжелыхъ металловъ, щелочно-земельныхъ и т. д. того же состава:  $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ ,



<sup>1)</sup> Zeitsch. anal. Ch. 14, 1.

<sup>2)</sup> 1874 г. Gaz. Ch. It. 4, 467.

<sup>3)</sup> Ber. 8, 258.

<sup>4)</sup> Hand. d. anal. Ch. 6 Auf. II, 356.

<sup>5)</sup> An. Ch. Pharm. 169, 344.

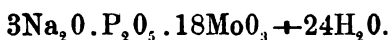
<sup>6)</sup> Ber. 14, 779.

<sup>7)</sup> Ber. 1882, 2, 1929 стр.

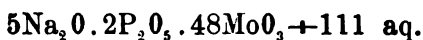
<sup>8)</sup> Chem. News 4, 7 въ Journal of the Franklin Institute.

<sup>9)</sup> Z. an. Ch. 1893, 189 стр.

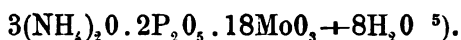
Расщеплением аммоніиной желтой ( $24\text{MoO}_3$ ) соли дѣйствіемъ  $\text{KOH}$  Rammelsberg <sup>1)</sup> получили описанную уже Zenker <sup>2)</sup> въ 1853 году соль бѣлаго цвѣта. Она не растворима въ водѣ, но при прибавленіи  $\text{KOH}$  растворяется, переходя въ соединеніе съ  $5\text{MoO}_3$ . Въ фильтратѣ отношеніе  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{MoO}_3=6:1:12$ . Отфильтрованный растворъ выдѣляетъ въ большомъ количествѣ хлопчатый осадокъ  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ .



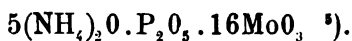
Finkener <sup>3)</sup> описалъ ее въ качествѣ желтой, хорошо растворимой соли. Friedheim <sup>4)</sup>, повторяя опыты, получилъ эту соль въ призмахъ бѣлаго цвѣта. Образуется не только при разложеніи 24-кислоты дѣйствіемъ  $\text{NaOH}$ , но и при дѣйствіи 1 м.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на 10 м.  $\text{MoO}_3$  рядомъ съ кристаллами ромбической системы.



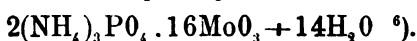
Friedheim считаетъ продуктъ этотъ за изоморфную смѣсь  $\text{Na}$  соли съ свободной сложной кислотой, находящейся въ растворѣ.



При дѣйствіи молибденокислаго аммонія на фосфорнокислый аммоній, по указаніямъ Zenker и Debrau, рядомъ съ описаннымъ ими тѣломъ съ  $5\text{MoO}_3$ , кристаллизуется бѣлаго цвѣта нерастворимый при нагрѣваніи осадокъ вышеуказаннаго состава.



Полученъ при тѣхъ же условіяхъ, если осажденіе ведется на холоду, безъ нагрѣванія.



Также бѣлаго цвѣта осадокъ, растворимъ въ водѣ. — Эти бѣлыя соединенія не устойчивы, легко распадаются при кристаллизаци; они суть переходныя ступени къ другимъ рядамъ и служить доказательствомъ тому, что реакція между молибдено-фосфор-

<sup>1)</sup> Ber. 10, 1776.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 58, 261.

<sup>3)</sup> Ber. 11, 1628.

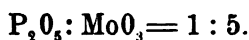
<sup>4)</sup> 1893 г. Z. anorg. Ch. 21 стр.

<sup>5)</sup> Friedheim ibidem.

<sup>6)</sup> Gibbs. Am. J. 3, 317



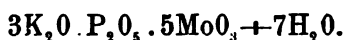
нокислыми солями не происходит прямымъ соединеніемъ компонентъ, но что здѣсь протекаетъ болѣе глубокая реакція <sup>1)</sup> при отнятіи основанія и образованіи кислыхъ солей.



Хотя свободной кислоты и не выдѣлено, но благодаря ряду различныхъ кислыхъ и нейтральныхъ солей возможно ее представить по Gibbs <sup>2)</sup> и Debrau <sup>3)</sup>:  $(3K_2O.P_2O_5.5MoO_3)_2 = 6K_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ . Ряды солей:  $H_2O.5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3, 2H_2O.4K_2O.2P_2O_5.10MoO_3$  и т. д. находятся въ близкомъ отношеніи, какъ это замѣтилъ еще Debrau, и прибавленіемъ  $K_2CO_3$  возможно изъ второй получить первую соль и т. д.



Zenker <sup>5)</sup> получилъ это соединеніе расщепленіемъ частицы 24Мо кислоты дѣйствіемъ щелочей, Debrau изъ соответствующей аммонійной соли сплавленіемъ съ  $KNO_3$ . Бѣзцвѣтныя, блестящія таблички, постоянныя на воздухѣ; образуются при прибавленіи кислотъ въ 24Мо кислоту.



Получены Rammelsberg <sup>6)</sup> въ видѣ тонкихъ призмъ при кристаллизаціи азотнокислыхъ растворовъ послѣ расщепленія дѣйствіемъ щелочей 24Мо соли; также послѣ сплавленія  $MoO_3$  съ  $K_2CO_3$  при прибавленіи къ раствору  $H_3PO_4$ .

Friedheim <sup>7)</sup> получилъ ее въ видѣ двусонныхъ большихъ бѣзцвѣтныхъ кристалловъ при дѣйствіи  $K_2HP_0_4$  менѣе, чѣмъ на 2 м.  $MoO_3$ . Въ маточномъ растворѣ:  $H_3PO_4$  и  $KH_2PO_4$ .

<sup>1)</sup> Friedheim *ibid.*

<sup>2)</sup> Gmelin Kraut (2), 2, 276, Graham Otto (2), 2, 1133 и (2), 4, 1602.

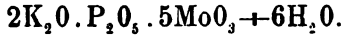
<sup>3)</sup> C. R. 66, 700.

<sup>4)</sup> Или  $11H_2O$  по Friedheim.

<sup>5)</sup> J. pr. Ch. 88, 261.

<sup>6)</sup> Ber. 1877, 10, 1776; комбинація ромбоэдра и додекаэдра.

<sup>7)</sup> 1894. Z. an. Chemie.

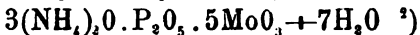
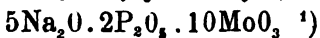
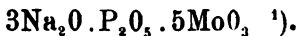


Въ шелковистыхъ призмахъ, связанныхъ пучками (Friedheim), при дѣйстви болѣе 2 мол.  $MoO_3$  на  $1K_2HPO_4$  рядомъ съ желтой солью. Раздѣлены фракционированной перекристаллизацией.

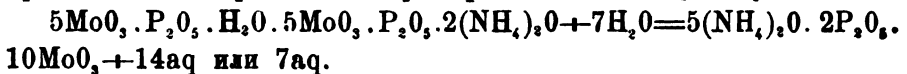


рядомъ съ  $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3+7H_2O$  и  $2K_2O.P_2O_5.5MoO_3+6H_2O$ ; бѣлый аморфный порошокъ (Friedheim), полученъ при дѣйстви  $K_3PO_4$  на  $MoO_3$ .

Тѣсная связь перечисленныхъ соединенийъ была усмотрѣна Debray, такъ какъ онъ дѣйствиемъ  $HNO_3$  переходилъ отъ соединенія  $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3$  къ  $5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ , и т. д. При большемъ количествѣ  $HNO_3$  получается желтое окрашиваніе, а тѣмъ съ меньшимъ содержаніемъ щелочи получить не удалось. Слѣдовательно всѣ атомы К связаны одинаково, и прикрѣпленные къ фосфору ОК могутъ, какъ и въ фосфатахъ, замѣщаться водородомъ. Дальнѣйшимъ дѣйствиемъ  $HNO_3$  разрываются молибденовыя цѣпи, которыя, соединяясь съ основаніемъ, даютъ соединенія съ 18 и 24 мол.  $MoO_3$  (Friedheim). Полученіе тѣхъ же продуктовъ при кипяченіи  $2K_2O.P_2O_5.4MoO_3$ , которое имѣетъ (см. ниже) строеніе  $OP\equiv(O MoO_2.O MoO_2).OK.OK.OH$ , заставляетъ придать этимъ тѣламъ слѣдующее строеніе:  $20H.OK.OP.O MoO_2.O MoO_2.OK+(OK)_2$ .  $MoO_2=3K_2O.P_2O_5.5MoO_3$ . Натровыя и аммонійныя соединенія получены аналогично калийнымъ и имѣютъ соответственное строеніе.



призматическіе кристаллы. При прибавленіи  $MoO_3$  получаютъ:



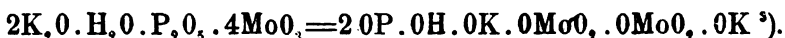
<sup>1)</sup> Friedheim.

<sup>2)</sup> Gibbs Am. J. 3, 402 и 7, 892; Gmelin Kraut. II, 2, 198; Zenker J. pr. Ch. 58, 256; Debray. C. R. 66, 704.

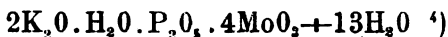
Получены Friedheim при дѣйстви 2 мол.  $\text{MoO}_3$  на 1 м.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Прекрасные кристаллы <sup>1)</sup>, блестящіе, постоянные на воздухъ, легко растворимые въ водѣ. При кипяченіи разлагаются, при нагрѣваніи въ присутствіи кислотъ переходять въ желтую соль 24 молибденовой кислоты.



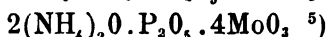
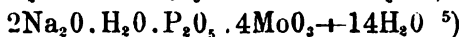
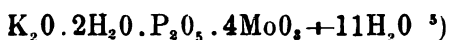
$\text{P}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1:4$  и менѣе.



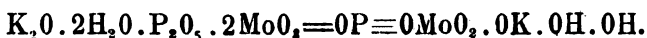
Получены въ 1893 г. Friedheim <sup>4)</sup> при дѣйстви 2 м.  $\text{MoO}_3$  на 1 м.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . При введеніи ангидрида въ растворъ фосфата послѣдній желтѣетъ, фосфатъ теряетъ основаніе, переходя въ болѣе кислый или фосфорную кислоту, которая найдена въ маточныхъ растворахъ, а кислыя Мо—соли конденсируются.



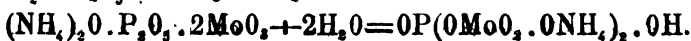
микрористаллическій порошокъ; растворимъ въ водѣ, легко распадается. Бѣлаго цвѣта. Часто получается въ качествѣ побочнаго продукта, когда реакція не идетъ гладко, съ образованіемъ какого-либо изъ соединенийъ съ высшимъ содержаніемъ молибдена.



получены при дѣйстви  $2\text{MoO}_3$  на 1 м.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .



получены Friedheim <sup>5)</sup> при дѣйстви 1 м.  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  на 1 мол.  $\text{MoO}_3$ ; бѣлыя микрористаллическія тѣла на ряду съ только что описанными; образуются въ качествѣ побочныхъ продуктовъ реакцій при полученіи Мо—Ph соединенийъ.



<sup>1)</sup> Wernke Fr. 14, 12.

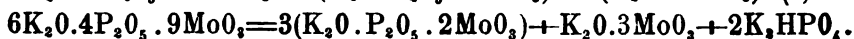
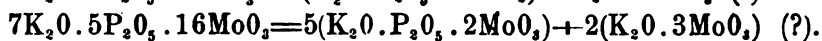
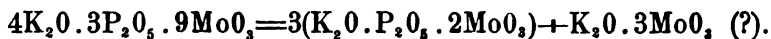
<sup>2)</sup> Debray.

<sup>3)</sup> Или  $\text{OP} \equiv (\text{OMoO}_2 \cdot \text{OK}) \cdot \text{OH}$ .

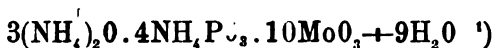
<sup>4)</sup> Zeitsch. an. Ch. 1893 г. 261 стр.

<sup>5)</sup> Friedheim и Löwy. Z. an. Ch. 1894 г. Heft. 1, стр. 11.

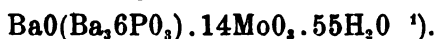
Соединения эти выдѣлены Friedheim изъ смѣсей и заставляютъ автора сомнѣваться въ однородности своего состава.



#### Молибдено-метафосфорная кислота.



желтые, зерновидные кристаллы, растворимые въ холодной водѣ. Получены Gibbs изъ метафосфорнокислаго аммонія и молибденоваго ангидрида или аммонійной соли.

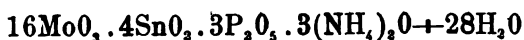


Кристаллическія иглы; получены при аналогичныхъ условіяхъ или же раствореніемъ сплава фосфорнокислой соли съ BaCl<sub>2</sub> при избыткѣ молибденокислаго аммонія, причемъ, вѣроятно, образуется Ba—гексаметафосфатъ, который и конденсируется съ аммонійной солью въ указанномъ отношеніи.

#### Молибдено-фосфористая кислота.



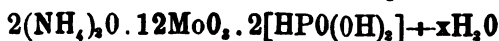
зеленовато-желтый кристаллическій осадокъ, нерастворимый въ водѣ.



прекрасные призматическіе кристаллы, нерастворимые въ водѣ. Образуются изъ слагающихъ при нагрѣваніи.

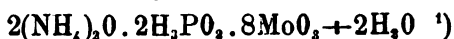
#### Молибдено-фосфорноватистая кислота.

Соли фосфорноватисто-молибденовыхъ кислотъ получены Gibbs<sup>1)</sup> при нагрѣваніи молибденокислаго аммонія съ растворомъ фосфорноватистой кислоты въ видѣ свѣтло-желтыхъ осадковъ, мало растворимыхъ въ горячей и нерастворимыхъ въ холодной водѣ.



<sup>1)</sup> Gibbs. Am. J. 7, 392; Am. J. 5, 361.

свѣтло-желтый микрористаллическій осадокъ, нерастворимый въ холодной водѣ. Кипяченіемъ съ  $\text{BaCl}_2$  соль разлагается; она растворима безъ разложенія въ  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ .



По взглядамъ Friedheim эти соли суть смѣси различныхъ солей.

#### Молибдено-фосфо-ванадіева кислота.

Получена <sup>2)</sup> при введеніи ванадіевой кислоты въ  $\text{Mo-Ph}$ -кислоты или введеніемъ въ  $\text{Mo-Vd}$ -кислоты  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

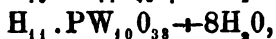
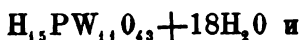
$14\text{MoO}_3 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8(\text{NH}_4)_2\text{O} + 50\text{aq}$   
рубиновые, октаэдрические кристаллы.

$48\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7(\text{NH}_4)_2\text{O} + 30\text{aq}$   
оранжевые кристаллы.

$28\text{MoO}_3 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11(\text{NH}_4)_2\text{O} + 20\text{aq}$   
зелено-желтые кристаллы.

#### Вольфрамо-фосфорная кислота.

Благодаря своей способности выдѣлять пептоны и алкалоиды изъ растворовъ въ видѣ хлопчатыхъ или кристаллическихъ осадковъ, нерастворимыхъ въ водѣ, кислоты эти въ 1869 году обратили на себя вниманіе Scheibler <sup>3)</sup>, занимавшася изслѣдованіемъ бетанна. Въ 1872 году ему удалось выдѣлить кислоту:



исходя изъ баритовой паравольфрамоокислой соли и дѣйствуя на послѣднюю вычисленнымъ количествомъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Вслѣдъ за его изслѣдованіемъ появилась болѣе обстоятельная работа Sprenger <sup>4)</sup> съ приложеніемъ строенія  $24\text{W}$  кислоты, которое остается принятымъ большинствомъ испытателей позднѣй-

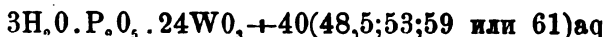
<sup>1)</sup> Am. Ch. J. 5, 361 и 7, 392.

<sup>2)</sup> Gibbs. Proc. Am. Acad. (2), 18, 282 и Ch. News. 48, 155 стр.

<sup>3)</sup> Ber. 1872, 801.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 2, 22, 418.

шаго времени. Gibbs<sup>1)</sup> значительно расширил эту область, Drechsel<sup>2)</sup>, Brandhorst и Kraut<sup>3)</sup> нашли способность W—Ph—кислот растворяться в эфире и дали таким путем новый метод их приготовления; Réchard<sup>3)</sup> указал на то, что формулу слѣдует упростить, и доказал на опытахъ, что вольфрамовая кислота, входящая в частицу сложной кислоты, есть мета-кислота, а Kehlmann<sup>4)</sup> выдѣлил ряды съ 7, 12, 16, 20, 24 W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, расщепляя частицу 24W<sub>2</sub>O<sub>7</sub> кислоты дѣйствіемъ щелочей. Всѣ кислоты эти весьма постоянны, кристалличны, и минеральныя кислоты не дѣйствуютъ на нихъ; щелочи разлагаютъ частицу на двѣ менѣ сложныя.



(Благодаря обилію гидратовъ нѣкоторые изслѣдователи, какъ Kehlmann, не указываютъ количества кристаллизаціонной воды). Выпаривая смѣсь метавольфрамовой кислоты и фосфорной кислоты въ вычисленныхъ отношеніяхъ получаютъ<sup>5)</sup> свободную сложную кислоту. Gibbs<sup>6)</sup> получилъ ее же изъ ртутной (закисной) соли, которую возможно приготовить изъ Na соли сложной кислоты, дѣйствуя на азотнокислый растворъ послѣдней HgNO<sub>3</sub> и удаляя затѣмъ ртуть прибавленіемъ HCl въ вычисленномъ количествѣ. Scheibler<sup>7)</sup>, а за нимъ и Kehlmann<sup>8)</sup> даютъ слѣдующій методъ приготовленія (названный методомъ Finkener): фосфорнокислый натръ въ растворѣ соединяютъ съ растворомъ вольфрамокислаго натра, нагрѣваютъ и нейтрализуютъ сильно щелочной растворъ соляной кислотой до образованія желтой окраски и кислой реакціи. Растворъ мутнѣетъ и выдѣляетъ (рядомъ съ гидратомъ и бѣлыми микрористаллическими соединеніями) кристаллы натровой соли сложной кислоты, плохо растворимые въ NaCl.

<sup>1)</sup> Ber. 1877, 1384 или Am. J. 2, 217—281, 4, 377, 5, 361, 7, 313—392;

<sup>2)</sup> Ber. 1887, 1454 и An. Liebigs. 249, 373.

<sup>3)</sup> C. R. 109, 301; и C. R. 110, 754.

<sup>4)</sup> B. 20, 1805, 1811; 24, 2326; Z. anorg. Ch. 1, 428 и 6. 1894 года 6, 386 стр.

<sup>5)</sup> Réchard. C. R. 109, 301;

<sup>6)</sup> Gibbs Am. J. 2, 217.

<sup>7)</sup> Ber. 1872, 301.

<sup>8)</sup> B. 20, 1805—11.

Послѣ отдѣленія кристалловъ отъ маточнаго раствора дѣйствіемъ хлористаго барія ихъ переводятъ въ баритовую соль, а изъ послѣдней помощью вычисленнаго количества  $H_2SO_4$  легко переходятъ къ свободной сложной кислотѣ. Sprenger <sup>1)</sup> получаетъ ту же кислоту изъ  $BaWO_4$ , нерастворимой въ водѣ, прибавляя къ этой соли фосфорной кислоты въ вычисленномъ количествѣ и  $H_2SO_4$ , для того, чтобы образовать  $BaSO_4$ . Brandhorst и Kraut <sup>2)</sup>, пользуясь способностью  $W—Ph$  кислотъ растворяться въ эфирѣ, смѣшиваютъ растворы вольфрамо и фосфорнокислыхъ  $Na$  и, выпаривъ до суха растворы въ присутствіи  $HCl$ , обливаютъ осадокъ смѣсью спирта и эфира; изъ эфирнаго раствора переходятъ къ водному и кристаллизуютъ натровую соль. Если же желаютъ получить свободную кислоту прямо, безъ перевода черезъ  $Na$  и  $Ba$  соли, то къ водному раствору прибавляютъ  $HCl$  и эфира. Послѣ встряхиванія образуется три слоя: нижній—эфирный, содержащій свободную кислоту, средній—водный, заключающій  $NaCl$  и верхній—эфирный. Помощью дѣлительной воронки выдѣляютъ нижній слой и кристаллизуютъ свободную  $24WO_3$  кислоту. Растворъ кислоты окрашенъ въ слабо-желтый цвѣтъ, но кислота въ чистомъ видѣ почти безцвѣтна. Она образуетъ большіе кристаллы, которые Кеггманн считаетъ за октаэдры правильной системы, а Рёшард относитъ къ триклинической. Эти кристаллы вывѣтриваются на воздухѣ. Въ растворѣ они хорошо сохраняются; кислоты ихъ не разрушаютъ, щелочи производятъ распаденье частицы на менѣе сложные. Кристаллы растворимы въ эфирѣ, спиртѣ и водѣ. Кислота эта ( $24WO_3$ ) называется также (Рёшард) фосфо-три-метавольфрамовой кислотой. Исходя изъ нея можно получить рядъ солей, нейтральныхъ и кислыхъ, насыщая частицу свободной кислоты углекислыми щелочами. Такимъ образомъ легче всего удастся получить соединенье съ 1 или 2 эквивалентами основанія, такъ какъ избытокъ щелочи производитъ расщепленіе частицы. Строеніе этой кислоты было дано Sprenger и Кеггманн, къ возвращенію которыхъ присоединился и Blomstrand:

---

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 22, 418.

<sup>2)</sup> Ann. Liebig. 249, 878.

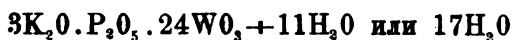
$PO \equiv [(WO_2)_4 - OH]_3 = PO \equiv (O - WO_2 - O - WO_2 - O - WO_2 - O - WO_2 - O - OH)_3$ , <sup>1)</sup>. Слѣдующія данныя подтверждаютъ такое строение: 1) количество основанія, которое входитъ въ комплексъ, соответствуетъ тремъ гидроксиламъ, 2) введение большаго количества основанія, чѣмъ это соответствуетъ  $3OH$ , вызываетъ расщепленіе молекулы на молибдаты и болѣе богатое фосфорной кислотой соединеніе. 3) составъ простѣйшей вольфрамо - фосфорной кислоты:  $H_2PO_4 + 3WO_3 = O = P = (O \cdot WO_2 \cdot OH)_3$ . Последній ангидридный кислородъ имѣетъ тоже свойство замѣщаться вольфрамовымъ остаткомъ, такъ что, по мнѣнію Кегрманн <sup>2)</sup>, пятиосновная гидрокислота  $H_5P \cdot W_3O_{12}$ , обозначилась бы такимъ образомъ:  $3OH$  были бы замѣщены остатками дивольфрамовой кислоты, а ангидридный кислородъ — двумя остатками моновольфрамовой кислоты. Гидроксилы обѣихъ моновольфрамовыхъ кислотъ оказываются особенно склонными къ ангидризации: 1) вслѣдствіе своего близкаго сосѣдства по положенію, 2) потому что самое свойство ангидриднаго кислорода фосфорной кислоты является перенесеннымъ на остатокъ вольфрамовой, связанный съ нимъ. 3) Безцвѣтность гидрокислоты и желтая краска ангидросоединенія стоитъ съ вышеизложеннымъ въ хорошемъ соответствіи, такъ какъ ангидридъ вольфрамовой кислоты окрашенъ въ желтый цвѣтъ. Желтыя соли ангидро-кислоты получаютъ тогда, не затрогивая ангидриднаго кольца, дающаго окраску, замѣщеніемъ трехъ гидроксильныхъ дивольфрамовой кислоты. На основаніи этого формула строения гидро-кислоты:  $(OH \cdot WO_2 \cdot O)_2 = P \equiv (O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OH)_3$ , и ангидро-соединенія:  $O = (WO_2 \cdot O)_2 = P \equiv (O \cdot WO_2 \cdot O \cdot WO_2 \cdot OH)_3$ . Отщепленіе вольфрамовой кислоты при дѣйствіи сильныхъ оснований и переходъ изъ болѣе сложной формы въ болѣе простую хорошо можетъ быть объясненъ этими формулами. — Касательно нѣкотораго произвола, который усматривается въ замѣщеніи послѣдняго кислорода фосфорной кислоты (въ радикалѣ  $PO$ ),

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 2, 22, 418 стр.

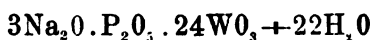
<sup>2)</sup> Ber. 20, 1811. 1887 г.



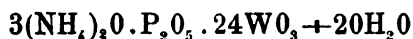
Blomstrand<sup>1)</sup> говорить слѣдующее: въ весьма большомъ количествѣ производныхъ фосфорной кислоты мы находимъ всюду дѣйствующій какъ радикаль  $\text{PO}$  только потому, что для дѣятельности кислоты кислородъ необходимъ. Но наши свѣдѣнія и понятія о кислотномъ радикалѣ не абсолютно строги. Кислородъ радикала, какъ бы ни былъ крѣпко связанъ, не можетъ остаться для всѣхъ случаевъ неспособнымъ къ обмѣну. Такъ и здѣсь: при дѣйствіи основныхъ окисей не можетъ происходить другаго обмѣна, какъ только на гидроксилы; иначе реакція идетъ тогда, когда совершается обмѣнъ съ негативными окисями (какова, напр.,  $\text{W}_2\text{O}_7$ ); — тогда продуктъ реакціи, не смотря на потерю кислорода, все же можетъ удерживать характеръ сильнаго кислотнаго радикала.



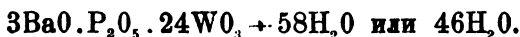
получается изъ растворовъ  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  при дѣйствіи  $\text{HCl}$ . Зерновидные кристаллы (Gibbs); менѣе  $\text{Na}$  соли растворимы въ водѣ. Прибавленіемъ  $\text{K}$  солей къ свободной кислотѣ или ея растворимымъ солямъ получены правильныя, безцвѣтныя таблички съ инымъ содержаніемъ воды (Kehrmann).



При дѣйствіи  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  на  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  въ присутствіи  $\text{HCl}$ , а также при выпареніи на сухо растворовъ и извлеченіи эфиромъ по методу Brandhorst и Kraut. Прозрачныя, безцвѣтныя, правильныя октаэдры или таблички, легко вывѣтривающіеся на воздухѣ.



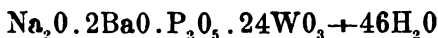
При прибавленіи  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  къ раствору свободной кислоты (Kehrmann) или изъ  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{W}_2\text{O}_7$ , или же изъ  $\text{Na}$  соли дѣйствіемъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Gibbs); тяжелый, бѣлый, нерастворимый осадокъ.



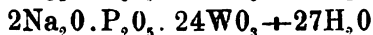
Kehrmann получилъ эту соль изъ  $\text{Na}$  дѣйствіемъ  $\text{BaCl}_2$ , Spreng-

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 40, 316.

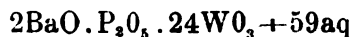
ger —, прибавляя къ кислотѣ  $BaCO_3$  или  $Ba(OH)_2$  до растворенія, но не больше, Gibbs — изъ различныхъ натровыхъ солей. Влестяшіе, вывѣтривающіеся октаэдры.



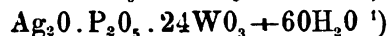
получена изъ кислой натровой соли и углекислаго барія или же при кристаллизациі обѣихъ солей вмѣстѣ (Brandhorst и Kraut).



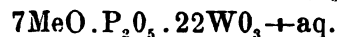
получается изъ вышеуказанной Na соли при кристаллизациі въ присутствіи  $HNO_3$ . При раствореніи въ эфирѣ кристаллы этой соли отдають эфиру свободную кислоту, а сами превращаются въ нейтральную соль (Brandhorst).



получена Sprenger изъ кислоты прибавленіемъ къ ея раствору вычисленнаго количества  $BaCO_3$ .



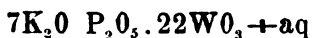
получены дѣйствиємъ вычисленныхъ количествъ углекислыхъ солей на растворы свободной кислоты. Также получены соли (Pécharde): Li, Ca, Sr, Mg, Zn, Pb, Tl и Hg.



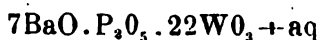
Привода вышеописанную кислоту въ соприкосновеніе съ ббольшимъ количествомъ основанія, нежели это позволяетъ ея основность, Келгманн получилъ первымъ продуктомъ разложенія соли сложной  $24WO_3$  кислоты. Дѣйствиємъ кислотъ регенируется duodecim вольфрамовая.

<sup>1)</sup> Sprenger.

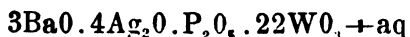
<sup>2)</sup> Pécharde.



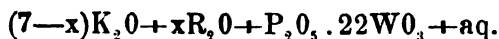
получается (Kehrmann) прибавленіемъ  $K_2CO_3$  къ кипящему раствору К—соли  $24WO_3$  кислоты. По выпареніи филътрага соль кристаллизуется въ большихъ безцвѣтныхъ, легко растворимыхъ и постоянныхъ на воздухѣ ромбическихъ кристаллахъ, расположенныхъ розеткообразно.



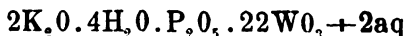
получены (Kehrmann) при насыщеніи кипящаго раствора  $3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$  углекислымъ баріемъ до тѣхъ поръ, пока онъ растворяется. Изъ охлажденныхъ растворовъ соль кристаллизуется въ молочно-бѣлыхъ, октаэдрическихъ большихъ кристаллахъ, собранныхъ въ агрегаты. Плохо растворимы въ холодной водѣ, легко въ кипящей.



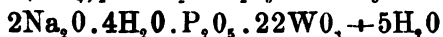
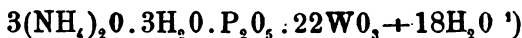
получены (Kehrmann) въ свѣтло-желтыхъ, блестящихъ, трудно растворимыхъ кристаллахъ при прибавленіи  $AgNO_3$  къ кипящему раствору вышеописанной баритовой соли. Прибавленіемъ растворимыхъ солей металловъ образуются изъ растворовъ К соли различныхъ хорошо кристаллизующіяся соли сложной кислоты, хотя количество входящаго въ частицу основанія не всегда одинаково. Ихъ общая формула:



Соли могутъ быть перекристаллизованы изъ воды и уксуснобислыхъ растворовъ безъ разложенія; щелочи расщепляютъ молекулу дагѣе, кислоты регенируютъ  $12WO_3$  кислоту. Gibbs описалъ двѣ соли, не соответствующія формулѣ Kehrmann:



тяжелый, малорастворимый, бѣлый, зернистый осадокъ; полученъ приливаніемъ  $HCl$  къ соли ряда  $18WO_3$  (Gibbs).

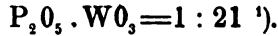


' ) Gibbs. Am. Ch. 7.

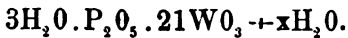
въ качествѣ побочнаго продукта при полученіи  $24W_3$  кислоты (Gibbs).



при дѣйствіи  $BaCl_2$  и уксусной кислоты на  $24W_3$  кислоты (Gibbs).



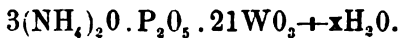
Кислоты, соответствующей солямъ  $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22W_3$ , выдѣлить не удастся только потому, что она тотчасъ же разлагается на  $24W_3$  и новую кислоту:



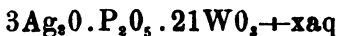
Исходя изъ соответственной аммонійной соли получаютъ при нагрѣваніи ея съ царской водкой послѣ выпаренія до кристаллической пленки и охлажденія прозрачныя, безцвѣтныя четырехстороннія призмы, растворъ которыхъ возможно кипятить безъ разложенія; онѣ весьма постоянны и легко растворимы.



Въ кипящій растворъ  $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22W_3$  прибавляютъ при встряхиваніи по каплямъ слабой  $HCl$ , пока не прекратится выдѣленіе бѣлаго гидрата; послѣ того какъ этотъ осадокъ отфильтрованъ, растворъ выдѣляетъ сначала кристаллы  $24W_3$  кислоты, а затѣмъ сильно преломляющія свѣтъ. похожія по habitus на горный кристаллъ шестистороннія призмы, легко растворимы въ горячей и холодной водѣ.



По прибавленіи къ калийной соли нашатыря аммонійная соль падаетъ почти нацѣло въ видѣ мелкихъ призматическихъ кристалловъ. Послѣ нѣсколькихъ кристаллизаций получаютъ шестистороннія призмы, схожія по виду съ  $K$  солью, но труднѣе ея растворимы въ холодной водѣ.



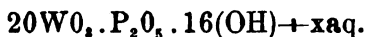
<sup>1)</sup> Freinkel. Dissert. Basel 1892 г. Kehrmanн и Freinkel В. 24, 2826; В. 25, 1966 и Zeitsch. an. Ch. I, 485 стр.

<sup>2)</sup> Kehrmanн. Z. an. Ch. 1 и 2.

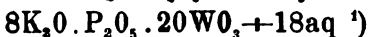
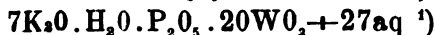
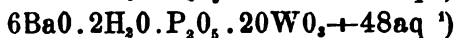
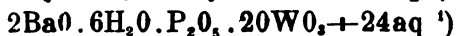
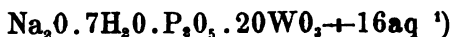
получены Кеггманн прибавленіемъ  $\text{AgNO}_3$  къ концентрированному раствору свободной кислоты. При кипяченіи разлагаются, выдѣляя осадокъ бѣлаго цвѣта. Общей формой напоминають кристаллы К—соли.



Получается (Péchar) изъ фосфорной и метавольфрамовой кислоты или же изъ фосфорной кислоты и баритовой соли вольфрамовой съ вычисленнымъ количествомъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Когда Ph кислота въ избыткѣ, то получается  $24\text{W}_2\text{O}_7$ ; если же нѣтъ, то сначала кристаллизуется  $24\text{W}_2\text{O}_7$ , затѣмъ пента-метавольфрамовая. Кислоты на холоду не разрушаютъ ея, въ теплѣ выдѣляется гидратъ вольфрамовой кислоты. Кристаллы ея—правильные октаэдры, легко вывѣтривающіеся на воздухѣ. Впрочемъ при извѣстныхъ условіяхъ ее можно заставить кристаллизоваться съ  $50\text{H}_2\text{O}$  въ видѣ ромбоэдровъ. Gibbs не получилъ кислоты, а получилъ ея соли.



Получена дѣйствиемъ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  при прибавленіи  $\text{HCl}$ . Если жидкость реагируетъ сильно кисло, то получаютъ кристаллы кислой соли рядомъ съ  $\text{NaN}_2\text{O}_7$ .



получены при избыткѣ кислоты въ растворахъ. Сначала выдѣляется  $24\text{W}_2\text{O}_7$  кислота, затѣмъ соли этого ряда.

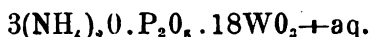


Чистая аммонійная соль этой кислоты нагревается съ концентрированной  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  до вышнія, пока не будетъ достигнуто

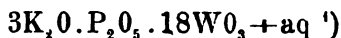
<sup>1)</sup> Gibbs.

<sup>2)</sup> Kеггманн. Zeitsch. 1898 г., 4, 140 стр.

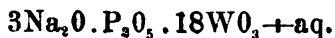
удаление аммиака. Желтый раствор выпаривают для удаления  $\text{HNO}_3$ , и из небольшого количества воды кристаллизуют остатокъ. По охлажденіи выдѣляются большіе, весьма постоянные на воздухъ кристаллы, шестистороннія, правильныя таблички лимонно-желтаго цвѣта, легко растворимыя въ водѣ. Кислоты не измѣняютъ ея такъ же, какъ и кислоты  $24\text{W}_0$ . Кеггманн предлагаетъ назвать ее фосфо-лутео-вольфрамовой кислотой вслѣдствіе ея желтаго цвѣта. Соли ея получаютъ всегда при кипяченіи фосфатовъ съ вольфраматами при избыткѣ фосфорной кислоты до тѣхъ поръ, пока растворъ не пріобрѣтетъ лимоннаго цвѣта, и прибавленіе нашатыря не вызоветъ появленія осадка. (Прежняя формула  $\text{H}_2\text{PW}_9\text{O}_{21} + +\text{aq}$  не вѣрна; по позднѣйшимъ изысканіямъ Кеггманн приходится принять  $\text{H}_2\text{PW}_9\text{O}_{21} + +\text{aq}$ ). Эта кислота трехосновна и даетъ легко растворимыя соли общей формулы:  $3\text{MeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{W}_0 + +\text{aq}$ .



$\text{Na}_2\text{W}_0$  растворяютъ въ кипящей водѣ и прибавляютъ большой избытокъ фосфорной кислоты и  $\text{HNO}_3$ . Когда интенсивность окраски раствора начинаетъ мѣняться, прибавляютъ нашатыря при встряхиваніи, пока жидкость надъ полученнымъ осадкомъ ( $24\text{W}_0$ , кис.) не будетъ безцвѣтна. Растворъ по охлажденіи выдѣляетъ двѣ разности: большія прозрачныя, лимонно-желтыя призмы и тонкія свѣтло-желтыя иглы, сгруппированныя въ видѣ ѣлочныхъ вѣточекъ. На воздухѣ вывѣтриваются, окрашиваясь въ зеленый цвѣтъ отъ редукціи.



получается изъ растворовъ свободной кислоты при дѣйствии вычисленнаго количества  $\text{KCl}$ . Легко растворимыя, прозрачныя, желтыя призмы триклинической системы.

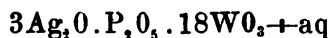


Изучая соединенія вольфрама Lefort<sup>2)</sup> получилъ ее тѣмъ же методомъ, какъ и Кеггманн, но считъ за особую модификацію мета-вольфрамовой кислоты. Она выкристаллизовывается, когда смѣсь воль-

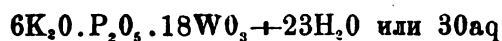
<sup>1)</sup> Bul. Soc. M. 1895, № 2.

<sup>2)</sup> An. Ch. Phys. 5, 25, 200 и C. R. 92, 1461 стр.

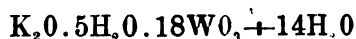
фрамнокислаго Na и фосфорной кислоты сдѣляется желтой по выпареніи, но чище получается дѣйствіемъ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на баритовую соль сложной кислоты. Блестящія, лимонно-желтыя шестистороннія таблички, похожія по виду на свободную кислоту.



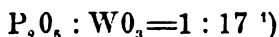
получена насыщеніемъ свободной кислоты углекислымъ серебромъ. Получены соли Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Cu, Pb, (Hg), Fe, Al, Cr—всѣ легко растворимы въ водѣ и кристаллизуются въ шестистороннихъ табличкахъ. Gibbs получилъ рядъ солей, хотя свободной кислоты ему не удалось выдѣлить:



получены при смѣшеніи кипящихъ растворовъ вольфрамо- и фосфорнокислаго натра съ алкоголемъ и уксусной кислотой въ видѣ прекрасныхъ безцвѣтныхъ кристалловъ. При сильной концен-траціи—бѣлая, зернистая масса.



получены изъ нейтральной соли при подкисленіи ея соляной кислотой. Также рядъ другихъ солей. Ртутная (зак.) при дѣйствіи  $\text{HCl}$  даетъ свободную  $24\text{WO}_3$  кислоту.



Желтыя соли—лутео-рядъ  $= 3\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3$  дѣйствіемъ щелочей переходитъ въ рядъ:  $5\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3$ . Это отщепленіе идетъ особенно гладко въ присутствіи углекислыхъ солей щелочныхъ металловъ по уравненію:  $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 + 3\text{K}_2\text{O} = 5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17\text{WO}_3 + \text{K}_2\text{WO}_4$  и устанавливаетъ между двумя послѣдними рядами простую генетическую связь.

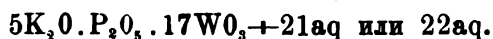


Дѣйствіемъ холоднаго раствора углекислой щелочи на аммо-

---

<sup>1)</sup> Kehrman. Zeitsch. an. Ch. Июнь. 1894 г., стр. 886.

нійную соль лутео-ряда образуется кристаллическій, бѣлый осадокъ изъ безцвѣтныхъ тяжелыхъ табулицеобразныхъ кристалловъ. Чтобы выяснитъ побочные продукты этой реакціи, фильтратъ испытанъ на содержаніе  $H_2PO_4$ , и количественное отношеніе  $WO_3 : P_2O_5$  показало, что образованіе идетъ по указанному уравненію безъ побочныхъ продуктовъ. При нагрѣваніи осадка въ водѣ растворы желтѣютъ, и выпадаетъ аммонійная соль 24W кислоты. Въ растворѣ остается свободная фосфорная кислота и много соли 18 ряда.



При аналогичныхъ условіяхъ получена калийная соль, которая кристаллизуется въ видѣ снѣжно-бѣлыхъ, атласистыхъ листочковъ, трудно растворимыхъ въ холодной, легко въ горячей водѣ. Перекристаллизація можетъ быть совершена безъ разложенія.

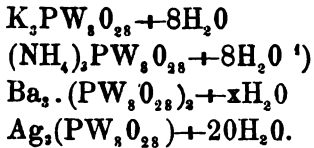


получены нагрѣваніемъ вычисленнаго количества метавольфрамовой и фосфорной кислотъ въ видѣ безцвѣтныхъ октаэдровъ (Péchar). Тотъ рядъ солей и кислотъ, который Келгманн<sup>1)</sup> причислялъ по ошибкѣ сюда, отнесенъ этимъ испытателемъ къ ряду  $18WO_3$ , который и пріобрѣтаетъ названіе лутео-ряда. Неопредѣленнымъ теперь остается одно, какъ авторъ относится къ составу открытой имъ ангидро-фосфо-лутео-вольфрамовой кислоты, о строеніи которой уже было упомянуто въ теоріи строенія сложныхъ W-Pb кислотъ. Ея прежній составъ:  $H_2PW_3O_{10} + 16H_2O$  <sup>1)</sup> (теперь вѣроятно:  $H_2PW_3O_{10} + 16aq$ ). Получена дѣйствіемъ на лутео-соль кремнефтористаго водорода или изъ Ag соли кипяченіемъ съ HCl. Кристаллизуется въ свѣтло-желтыхъ орторомбическихъ или гексагональныхъ табулицахъ.

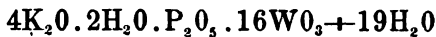
---

<sup>1)</sup> В. 20, 1805 и Ап. 245, 45.

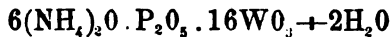




При раствореніи калийной соли въ кипящей водѣ при прибавленіи  $K_2CO_3$  получается безцвѣтный растворъ, послѣ чего выкристаллизовывается вышеописанная лутео-соль <sup>2)</sup>). Благодаря измѣнившемуся взгляду на составъ одного изъ этихъ соединеній строеніе обѣихъ падаетъ. Gibbs не успѣлъ выдѣлить свободной кислоты съ  $16WO_3$ , но получилъ ряды солей:



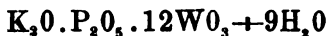
при попыткѣ повторить работу Scheibler надъ Na солью послѣ дѣйствія KBr на растворъ. Безцвѣтныя иглы.



при прибавленіи  $NH_4Cl$  къ сиропобразной жидкости, полученной при нагрѣваніи компонентъ. Плоскія призмы. Получены при кипяченіи вольфрамокислой извести въ присутствіи  $H_3PO_4$  въ избыткѣ въ слабо-солянокисломъ растворѣ. Таблички.



получена Réchard <sup>3)</sup> изъ  $H_3PO_4$  и метавольфрамовой кислоты въ вычисленныхъ количествахъ. Триклиническія призмы, легко растворимы въ водѣ и щелочахъ и не вывѣтривающіяся на воздухѣ. Минеральныя кислоты при нагрѣваніи разлагаютъ это соединеніе съ выдѣленіемъ гидрата  $WO_3$ ; щелочи расщепляютъ частицу на фосфатъ и вольфраматъ. Соли получены или насыщеніемъ свободной кислоты углекислыми щелочами, или при взаимодействіи фосфорно и вольфрамокислыхъ солей.

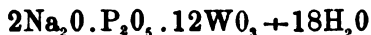


плохо растворимая соль.

<sup>1)</sup> Аммонійная соль измѣрена.

<sup>2)</sup> Kehrman, Ber. 20, 1614 стр.

<sup>3)</sup> С. R. 110, 764.



не растворима въ щелочахъ, плохо — въ водѣ. Кристаллы изоморфны свободной кислотѣ.



не растворима въ водѣ. Существуютъ также соли: Li, Cs, Rb, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Pb, Tl, Cu, Ag, Hg аналогичнаго состава; получены Péc hard.



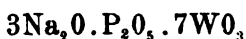
Свободная кислота этого ряда не получена; Gibbs и Kehr mann описали рядъ солей:



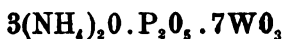
получена при медленномъ выпареніи растворовъ, полученныхъ послѣ нагреванія крѣпкой  $\text{H}_3\text{P}\text{O}_4$  съ  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{W}\text{O}_3$  (пара—) въ равныхъ по вѣсу количествахъ. Призмы.



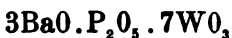
Таковъ общій составъ, присущій всѣмъ солямъ этого ряда, открытымъ Kehr mann <sup>2)</sup>



получена при прибавленіи въ насыщенный на холоду  $\text{Na}_2\text{W}\text{O}_4$  водной фосфорной кислоты. Жидкость послѣ нѣсколькихъ мѣсяцевъ выдѣлила большіе, хорошо выраженные кристаллы — прозрачныя, ромбическія призмы съ плоскостями домъ.



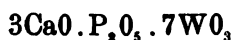
получена изъ натровой соли дѣйствіемъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Соль трудно растворима въ водѣ, но безъ разложенія. При нагреваніи выдѣляется амміакъ, и соль разлагается. Изъ алкоголя эта соль кристаллизуется въ кубообразныхъ кристаллахъ, сильно преломляющихъ свѣтъ.



<sup>1)</sup> Gibbs.

<sup>2)</sup> Zeitsch. an. Ch. I, 487 стр.

можетъ быть получена изъ обѣихъ описанныхъ солей прибавленіемъ  $\text{BaCl}_2$ . Кристаллическій порошокъ, нерастворимый въ избыткѣ хлористаго барія.



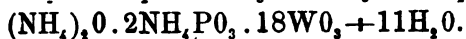
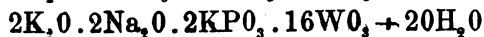
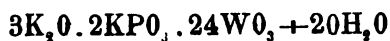
при прибавленіи къ Na или K солямъ  $\text{CaCl}_2$ ; послѣ продолжительнаго времени появляются мелкіе кристаллы.



соль получена въ видѣ объемистаго бѣлаго осадка, мало растворимаго въ водѣ, при прибавленіи  $\text{AgNO}_3$  къ описаннымъ солямъ щелочныхъ металловъ. Попытка выдѣлить изъ Ag соли дѣйствіемъ HCl свободную кислоту не удалась, такъ какъ продуктъ, полученный при разложеніи, при концентрированіи растворовъ разлагается.

#### Вольфрамо-метафосфорная кислота.

Соединенія ея получены Gibbs <sup>1)</sup> при нагреваніи продажной метафосфорной кислоты съ 50% метафосфорнокислаго Na и кислыхъ вольфрамокислыхъ солей. Полученные продукты имѣютъ видъ вязкихъ, некристаллизующихся тѣлъ.



#### Вольфрамо-орто и метафосфорная кислота.

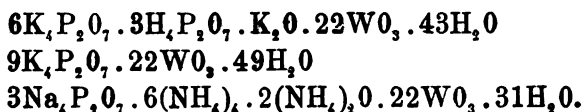


Получена при кипяченіи смѣси вольфрамокислаго натра, орто- и метафосфорной кислоты по прибавленіи къ раствору KBr. Или изъ раствора соли 24W кислоты при нагреваніи съ  $\text{NaPO}_3$  и KBr. Желатинозные осадки, легко обращающіеся нагреваніемъ въ 24W кислоту.

#### Вольфрамо-пирофосфорная кислота.

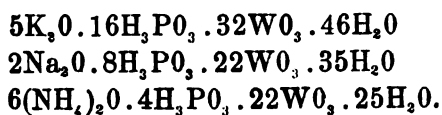
Соединенія ея получены Gibbs <sup>1)</sup> нагреваніемъ пирофосфорныхъ солей съ вольфрамовой кислотой.

<sup>1)</sup> Am. Ch. J. 7, 392 стр.

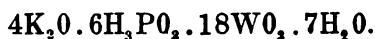


Вольфрамо-фосфористая кислота.

Соединения ея получены Gibbs <sup>1)</sup> изъ  $H_3PO_3$ , вольфрамокислого кали и соляной кислоты.

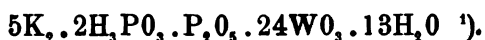


Вольфрамо-фосфорноватистая кислота.



Нагрѣваніемъ  $K_2WO_4$  въ присутствіи  $H_3PO_3$ ,  $KBr$  и соляной кислоты (Gibbs). Бѣлый, кристаллическій осадокъ.

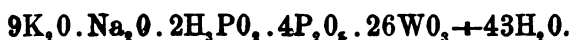
Вольфрамо-фосфо-фосфористая кислота.



Кристаллическій, легко растворимый въ водѣ осадокъ; получень дѣйствіемъ фосфористой и фосфорной кислотъ на  $Na_2WO_4$  по прибавленіи  $KBr$ .

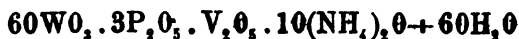
Вольфрамо-фосфо-фосфорноватистая кислота.

При нагрѣваніи вольфрамокислой соли съ избыткомъ  $H_3PO_3$  въ присутствіи  $H_3PO_3$  и  $KBr$  (Gibbs).



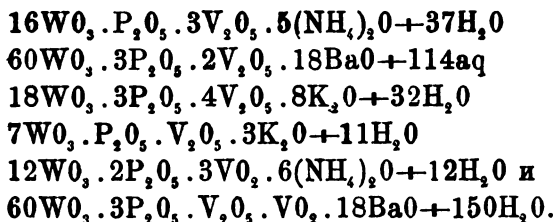
Вольфрамо-фосфо-ванадіева кислота <sup>2)</sup>.

Получена введеніемъ въ частицу сложной кислоты, содержащей 2 кислотныхъ радикала, третьяго:

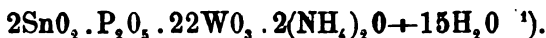


<sup>1)</sup> Gibbs. Am. Ch. J. 7, 313 стр.

<sup>2)</sup> Gibbs. Proceed. Am. Acad. 18, 282.



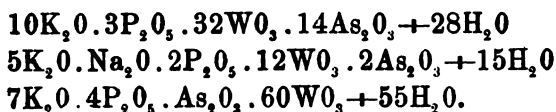
Вольфрамо-фосфо-оловянная кислота.



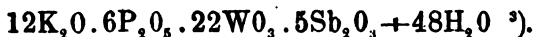
При нагревании окиси олова в присутствии щелочной соли фосфо—24W кислоты. Белый, кристаллический осадок.

Вольфрамо-фосфо-мышьяковистая кислота <sup>2)</sup>.

Соединения ее получены при нагревании солей ортофосфорной кислоты и сложной мышьяковисто-вольфрамовой или наоборот мышьяковистой соли с вольфрамо-фосфорной кислотой.



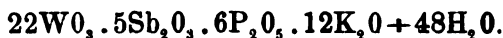
Вольфрамо-фосфо-сурьмяная кислота.



Получена прибавлением окиси сурьмы к соли фосфо-duodecim-вольфрамовой кислоты. Светложелтые кристаллы, нерастворимые в воде; хорошо растворяются в кислотах и щелочах.

Вольфрамо-фосфо-сурьмянистая кислота.

Получена Gibbs <sup>4)</sup> прибавлением  $Sb_2O_3$  к W—Ph кислотам или прибавлением  $P_2O_5$  к Sb—W солям.



---

<sup>1)</sup> Gibbs. Chem. News. 48, 155 и Proceed. 18, 282.

<sup>2)</sup> Gibbs. Am. Ch. J. 8, 289 и Proceed. Am. Ac. 21, 50, 128.

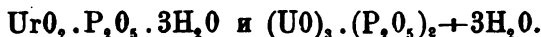
<sup>3)</sup> Gibbs. Am. Ch. J. 4, 377 и 5, 361, 391.

<sup>4)</sup> Am. Ac. Proceed. 21, 128.

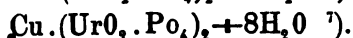
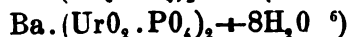
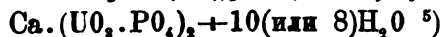
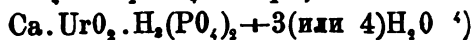
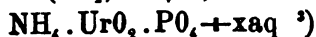
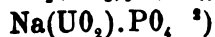
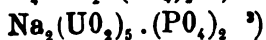
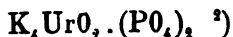
Свѣтложелтый, кристаллическій порошокъ, почти нераствори-  
мый въ водѣ.

Урано - фосфорныя кислоты <sup>1)</sup>.

Дѣйствиємъ фосфорной кислоты на окись урана или урановую  
кислоту получены:



При избыткѣ урановой соли, въ присутствіи  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получены  
соли ихъ:



Ванадіево - фосфорныя кислоты.

Первымъ изслѣдователемъ этой области является Berzelius <sup>3)</sup>; соединеніемъ  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  въ кипящемъ растворѣ онъ выдѣлилъ лимонно-желтую кислоту  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ . Ditte <sup>4)</sup>, изслѣдуя соединенія ванадія, нашелъ нѣсколько солей и соответствующія имъ кислоты:  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и  $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Gibbs <sup>10)</sup> нашелъ цѣлые ряды

<sup>1)</sup> Stocher. Jahresb. 1863 г. 106 стр.; Rammelsberg P. An. 59, 1, Grandeau A. Ch. (6), 8, 228.

<sup>2)</sup> Ouygard. C. R. 110, 1835.

<sup>3)</sup> Werther. J. pr. Ch. 43, 322.

<sup>4)</sup> Agendt и Кноп. Ch. C. 1857, 180 стр.

<sup>5)</sup> Debray. An. Ch. Phys. (3), 61, 419.

<sup>6)</sup> Уранитъ.

<sup>7)</sup> Урано-дирицитъ.

<sup>8)</sup> Торбернитъ.

<sup>9)</sup> Lehrbuch. V. Aufl. III, 1057.

<sup>10)</sup> C. R. 102, 757 и C. R. 102, 1019

<sup>11)</sup> Am. Ac. Proceed. 21, 50 стр.

такихъ комплексовъ, содержащихъ отъ 1 до  $20V_2O_5$ , въ частицѣ. Работы Friedheim и Шматольскаго <sup>1)</sup> указали неточность предшествовавшихъ работъ и дали взглядъ на строеніе и ходъ реакцій образованія этихъ кислотъ. Согласно ихъ работамъ слѣдуетъ раздѣлить систематическій обзоръ этого ряда на два отдѣла: А) пурпурео-соединенія, окрашенные въ темно-красный цвѣтъ, хорошо растворимыя въ водѣ, щелочныя соли которыхъ обладаютъ прекрасной кристаллической формой. Они получаютъ: 1) при раствореніи ванадіевой кислоты въ фосфорнокислыхъ щелочахъ, 2) при дѣйствіи фосфорной кислоты на ванадіевокислыя соли, 3) при разложеніи солей второго ряда, кристаллизуясь изъ темно-красныхъ растворовъ, въ смѣси съ первыми. Ихъ общая формула:  $7R_2O \cdot 12V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 26H_2O$ . В) Лутео-соединенія, желтыя, зерновидныя, неясно кристаллизующіяся, щелочныя соли которыхъ весьма мало растворимы въ водѣ или растворимы только при разложеніи. Получаются: 1) изъ фосфорной и ванадіевой кислотъ, 2) изъ ихъ солей при нагрѣваніи въ присутствіи свободной  $HNO_3$  и  $HCl$ , 3) изъ фосфатовъ и ванадіевой кислоты, 4) изъ ванадатовъ и фосфорной кислоты.

Ихъ составъ:  $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$  и  $P_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot H_2O$ . Всѣ соединенія, полученныя другими авторами, Friedheim называетъ смѣсями и считаетъ ихъ составъ неточно выраженнымъ вслѣдствіе недостатка аналитическихъ методовъ.

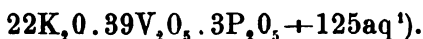
*Пурпурео-рядъ.*  $P_2O_5 : V_2O_5 = 1 : 20$  (и до 12).

$20V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O + 53aq$  <sup>2)</sup>.

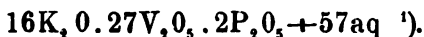
При смѣшеніи растворовъ фосфорной кислоты съ ванадіевокислымъ аммоніемъ жидкость получаетъ при нагрѣваніи сначала желтую, а затѣмъ оранжевую окраску, наконецъ становится гранатовокрасной и послѣ выпаренія надъ  $H_2SO_4$  выдѣляетъ небольшіе рубиновые кристаллы. Такъ какъ реакція всдется въ присутствіи  $HCl$  и  $HNO_3$ , то пробу на присутствіе амміака дѣлають до тѣхъ поръ, пока его слѣдовъ болѣе не будетъ замѣтно. Только послѣ этого кристаллизуютъ кислоту.

<sup>1)</sup> В. 1890, 1890 и Zeitch. an. Ch. 1, 256.

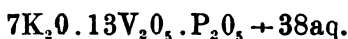
<sup>2)</sup> Gibbs. 1885 г. Am. Ch. J. VII, N 4, стр. 77.



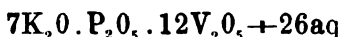
При нагреваніи фосфорно и ванадіевокислаго кали съ  $HNO_3$  растворъ окрашивается въ гранатный цвѣтъ и выдѣляетъ пурпурнаго цвѣта кристаллы. Перекристаллизировкой соли этой очистить нельзя, такъ какъ она распадается. Кристаллы отфильтрованы, и маточный растворъ снова выдѣлилъ соединеніе того же состава.



При дѣйствіи фосфорнокислаго К на кислый  $\frac{5}{3}$  ванадіевокислый К. (Radau). (Очевидно продуктъ не однороденъ). Полученъ въ видѣ гранатно-пурпурныхъ, игольчатыхъ мелкихъ кристалловъ.

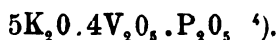


При той же реакціи, рядомъ съ описаннымъ соединеніемъ. \*



Соответственной имъ свободной кислоты не выдѣлено. Такъ какъ изоморфизмъ фосфорныхъ и ванадіевыхъ солей доказанъ въ диссертацияхъ Radau<sup>2)</sup> и Manasse<sup>3)</sup>, то пурпурныя соединенія, строеніе которыхъ составляетъ до сихъ поръ загадку, возможно себѣ представить какъ различныя степени насыщенія ванадіевой кислоты, часть которой замѣщена изоморфной ей  $P_2O_5$ . Если разсматривать соединенія, полученные Friedheim, съ точки зрѣнія изоморфныхъ смѣсей, то благодаря тому, что отношеніе основанія къ кислотѣ приблизительно const., полученные полисоли, по мнѣнію автора, должны имѣть слѣдующій составъ:  $5R_2O \cdot 12V_2O_5$  ( $R_2O:V_2O_5=1:1,24$ ),  $9R_2O \cdot 22V_2O_5$  ( $R_2O:V_2O_5=1:2,44$ ),  $11R_2O \cdot 25V_2O_5$  ( $R_2O:V_2O_5=1:2,28$ ).

*Лутео-рядъ*  $P_2O_5:V_2O_5=1:12$



<sup>1)</sup> Friedheim и Шматольскій. Zeit. an. Ch. 1894, VI, 189 стр.

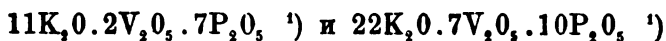
<sup>2)</sup> Lieb. An. 251, 114.

<sup>3)</sup> Lieb. An. 240, 23.

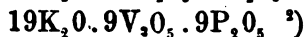
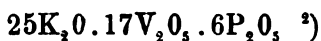
<sup>4)</sup> Friedheim. B. 1890, 1530.



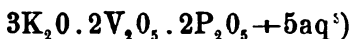
При дѣйствіи на холоду  $\text{KN}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на ванадіевокислый кали, рядомъ съ лутео- и пурпурео-солью выдѣлилась мелкая кристаллическая, бѣлая масса.



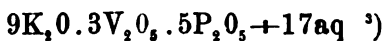
вмѣстѣ, при дѣйствіи  $\text{KN}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на  $\text{KV}_2\text{O}_7$  въ теплѣ, при нагрѣваніи; бѣлый, кристаллическій порошокъ.



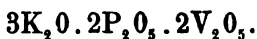
получены въ видѣ бѣлыхъ, кристаллическихъ агрегатовъ при дѣйствіи 1 мол.  $\text{KN}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на 2 м.  $\text{KV}_2\text{O}_7$ .



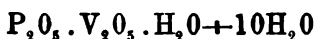
желтые кристаллы.



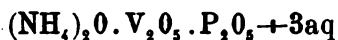
шелковистые, желтые кристаллы въ агрегатахъ. Получены при дѣйствіи  $\text{KN}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на  $\text{KV}_2\text{O}_7$ ; теплые растворы кристаллизуютъ на холоду. Съ возрастающей концентраціей раствора къ выпадающимъ осадкамъ примѣшивается большее количество  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; потому описанныя соединенія могутъ быть разсматриваемы какъ изоморфныя смѣси.



Friedheim разсматриваетъ это соединеніе какъ двойную соль  $0\text{P}(0\text{K})_2\text{V}_2\text{O}_7 + 0\text{P} \cdot 0\text{K} \cdot 0\text{H} \cdot \text{V}_2\text{O}_7$  или атомистически  $(\text{K}_2\text{O})_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_7 \equiv \text{P} \equiv \text{O} \cdot \text{P} \equiv 0\text{K} \cdot 0\text{H} \cdot \text{V}_2\text{O}_7$ , по тому образцу, какъ Filhol и Senderers разсматриваютъ  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ .



(по Ditte <sup>4)</sup>  $14\text{H}_2\text{O}$ ). Получена Friedheim при дѣйствіи ванадіевой кислоты на фосфорную послѣ короткаго нагрѣванія. Кристаллизуется въ золотистыхъ иголочкахъ.



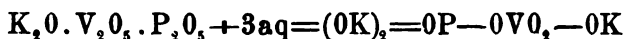
<sup>1)</sup> Friedheim. 1894. Zeitsch. an. Ch. VI, 275.

<sup>2)</sup> Friedheim. Z. an. Ch. 1894 г. VII, 283.

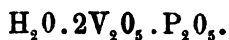
<sup>3)</sup> Friedheim. Z. an. Ch. 1894 г. VI, 279.

<sup>4)</sup> C. R. 1019 и 1105.

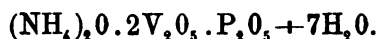
(по Ditte <sup>1)</sup> + 1аq). Желтая, кристаллическая масса, которую Friedheim <sup>2)</sup> получил при нагревании ванадиевокислого аммония съ несравненно бѣльшимъ количествомъ фосфорной кислоты, чѣмъ того требуетъ составъ.



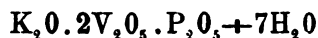
и соли Ва, Рб, Аg и Нg получены въ видѣ тяжелыхъ желтыхъ, кристаллическихъ осадковъ.



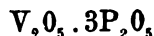
Въ свободномъ видѣ не могла быть выдѣлена. Рядъ ея солей описанъ Friedheim:



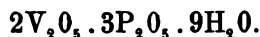
Получена изъ раствора ванадиевокислого аммония при прибавленіи слабой фосфорной кислоты; желто - красная, зернистая соль.



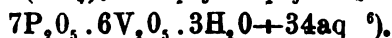
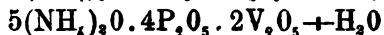
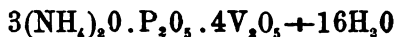
получена также при дѣйствіи слабой фосфорной кислоты при избыткѣ ванадиевокислой соли.



получена Bergzelius<sup>3)</sup> при раствореніи  $V_2O_5$  въ фосфорной кислотѣ.



Ditte <sup>4)</sup> получилъ ее изъ красной ванадиевой кислоты при прибавленіи фосфорной или изъ вышеописанной  $V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 14H_2O$  въ видѣ зелено-желтыхъ пластинокъ, содержащихъ 9 мол. кристаллизационной воды. Соли, описанныя Ditte <sup>5)</sup>, не соответствуютъ этой кислотѣ:



Получены при раствореніи  $V_2O_5$  въ фосфорной кислотѣ; послѣ

<sup>1)</sup> С. R. 102, 1019 и 1105.

<sup>2)</sup> Z. an. Ch. 1894 г.

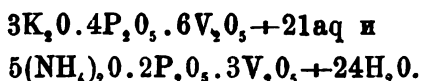
<sup>3)</sup> Lehrbuch. V. Aufl. III, 1057 стр.

<sup>4)</sup> С. R. 102, 1105.

<sup>5)</sup> С. R. 102, 1019.

<sup>6)</sup> Am. Ch. J. 1885 г. 4. 77.

продолжительнаго промежутка времени появляется желтый, кристаллическій осадокъ, который промывными водами разлагается съ переходомъ въ красный цвѣтъ. Gibbs <sup>1)</sup> называетъ это соединеніе гидратомъ ванадата. Кромѣ того послѣднимъ изолированы соли нѣсколько иного состава:



Ванадіево - фосфо - ванадиновая кислота.

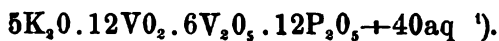
Соли этого ряда получены при кипяченіи смѣси дву- и пятиокиси ванадія въ фосфорной кислотѣ до растворенія ихъ при окрашиваніи въ красные или зеленые цвѣта. Также при сплавленіи окисей съ фосфорнокислыми солями и выщелачиваніи водой образовавшагося продукта или прибавленіемъ двуокиси ванадія къ растворамъ ванадіевофосфорныхъ кислотъ.



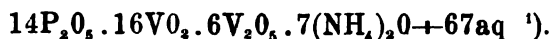
Прекрасные темнозеленые, призматическіе кристаллы. Растворяются въ горячей водѣ при окрашиваніи раствора въ красный цвѣтъ.



Зеленые, кристаллическіе слои съ тальковымъ блескомъ. Водой разлагаются.



Черные, зернистые кристаллы. Подъ микроскопомъ кажутся кубами темно-зеленаго цвѣта.



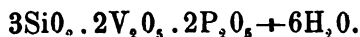
При кипѣніи метаванадіевокислой соли съ фосфорнокислымъ аммоніемъ прибавляютъ къ безцвѣтной жидкости двуокиси ванадія и HCl. По истеченіи сутокъ выкристаллизовываются темнозеленые прекрасные кристаллы вышеуказаннаго состава.

---

<sup>1)</sup> Am. Ch. J. 1885 г. 4, 77 стр.

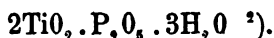
### Ванадієво - фосфо - кремнева кислота.

Сложныхъ кислотъ, состоящихъ изъ Vd и Si кислотъ, не извѣстно, но существуетъ кислота, состоящая изъ Vd—, Si— и Ph—ной, которую открылъ Berzelius <sup>1)</sup>:

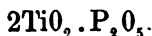


Выпаривая смѣсь растворовъ фосфорнокислаго, кремне- и ванадіевокислаго натрія въ азотной кислотѣ получаютъ лимонно-желтые, зерновидные кристаллы, которые послѣ перекристаллизаціи имѣютъ видъ блестящихъ чешуекъ. Соединеніе это было получено также изъ шлаковъ желѣза (Taberg) при полученіи ванадіевой кислоты.

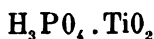
### Титано - фосфорныя кислоты.



Получена въ видѣ желатинознаго осадка при дѣйствіи фосфорнокислаго аммонія на растворъ титановой кислоты въ присутствіи HCl (Merz). Hautefeuille, Weber <sup>3)</sup> и Rosé получили его также въ видѣ ангидрида:



сплавленіемъ при 420° P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ангидрида титановой кислоты. Октаэдры или кубо-октаэдры правильнаго развитія съ сильнымъ коэффициентомъ преломленія.



полученъ Wehrlin и Giraud <sup>4)</sup> при раствореніи TiPCL<sub>4</sub>O, полученнаго Тютчевымъ <sup>5)</sup>, въ алкоголь: TiCl<sub>4</sub>PO + 6C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 3HCl + + 3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + TiCl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub>PO + 7C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 4HCl + + 4C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + TiCl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>. Это соединеніе разрушается при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ сложной кислоты.

<sup>1)</sup> Lehrbuch. V Aufl. III, 1063 стр.

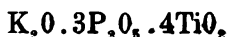
<sup>2)</sup> Hautefeuille et Margotet. 1886, С. R. 102, 1017.

<sup>3)</sup> J. V. 1867. 206 стр.

<sup>4)</sup> С. R. 1877 г. 85, 288.

<sup>5)</sup> J. V. 1867, 205.

Ouvgard <sup>1)</sup> описалъ большое количество солей, полученныхъ имъ при раствореніи  $TiO_2$  въ фосфорныхъ, пиро, мета и орто-кислотахъ или ихъ соляхъ.



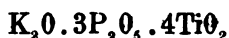
при большомъ количествѣ ангидрида титановой кислоты.



при нагреваніи  $TiO_2$  съ пиро- и ортофосфорными солями.



(Rosé и Кноп) при сплавленіи  $TiO_2$  съ метафосфорнокислымъ Na.



при сплавленіи  $TiO_2$  съ солями ортофосфорной кислоты.



при сплавленіи пиро- и ортофосфорнокислыхъ солей.



свободныя кислоты этого ряда получены Кноп <sup>3)</sup> сплавленіемъ компонентъ.

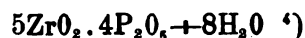


ромбоэдры.

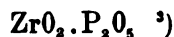


призмы.

#### Цирконо-фосфорныя кислоты.



изъ цирконовой и метафосфорной кислотъ. Прозрачный, желатинозный осадокъ.



---

<sup>1)</sup> 1891 г. С. 111, 177—179 стр.

<sup>2)</sup> Wehrlin et Giraud. 1877. С. R. 85, 288.

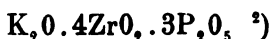
<sup>3)</sup> Кноп. Л. An. 159, 86.

<sup>4)</sup> Paykull An. Ch. Pharm. 159, 86.

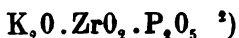
при сплавлении фосфорной кислоты съ цирконовою. Кристаллическій порошокъ.



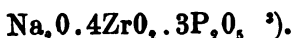
при сплавлении  $P_2O_5$  съ  $ZrO_2$ . Кристаллы видны только подъ микроскопомъ—призмы бѣлаго цвѣта. Соли:



получены при сплавлении метафосфорнокислаго кали съ цирконатомъ. Ромбоэдрическіе кристаллы, можетъ быть, гексагональной системы; сильно дѣйствуютъ на поляризованный лучъ.



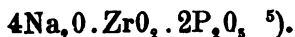
при сплавлении цирконовой соли съ пирофосфорной. Нерастворимый въ водѣ порошокъ квадратныхъ октаэдровъ.



Ромбоэдры, нерастворимые въ кислотѣ.

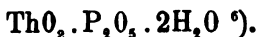


Гексагональные листочки.

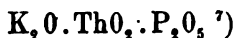


Гексагональныя призмы.

#### Торіево-фосфорныя кислоты.



Падаетъ въ видѣ бѣлаго, микроскопическаго, кристалличнаго порошка при прибавленіи фосфорной кислоты къ торіевымъ солямъ. Соли описаны Troost и Ouvrard:



квадратные октаэдры.



<sup>1)</sup> Hautefeuille et Margotet C. R. 102, 1017 и J. 1886, 446.

<sup>2)</sup> Troost et Ouvrard. C. R. 1886, 102, 1422.

<sup>3)</sup> Troost et Ouvrard. C. R. 105, 80.

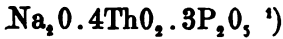
<sup>4)</sup> В. 20, 544 стр.

<sup>5)</sup> J. В. 1887, 554 стр.

<sup>6)</sup> Gmelin Kraut 2, 686.

<sup>7)</sup> C. R. 102, 1422.

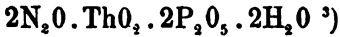
получены сплавлением  $K_2PO_4$  съ  $ThO_2$ . Гексагональные листочки, растворимые въ кислотахъ.



сплавлениемъ метафосфорнокислаго Na съ  $ThO_2$ ; триглинической системы; не растворяются въ водѣ.

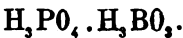


при сплавленіи пирофосфата съ  $ThO_2$ . Триглиномерные листочки, растворимые въ  $HNO_3$ .



при вторичной кристаллизациі соединения, полученнаго взаимодѣйствіемъ пирофосфорнокислаго Na на растворъ Th-соли 3).

### Борно-фосфорная кислота.



Въ 1870 году А. Vogel 4) нашелъ, что обливая борную кислоту фосфорной и нагревая до кипѣнія растворъ получаютъ соединеніе, состоящее изъ равныхъ молекулъ фосфорной и борной кислотъ. Его же Gustavson 5) получилъ нагреваніемъ обоихъ ангидридовъ въ платиновомъ тиглѣ. Кипящая вода и кислоты не имѣютъ на эту сложную кислоту никакого дѣйствія. Щелочи при сплавленіи разлагаютъ ее на соответствующія соли. Meyer 6) получилъ тоже соединеніе, выпаривая на-сухо смѣсь борной и фосфорной кислотъ, растирая осадокъ лѣ порошекъ и растворяя его въ водѣ. Тогда изъ водныхъ растворовъ кристаллизуется бѣлый порошокъ индифферентный, безвкусный и нерастворимый въ водѣ.

---

1) С. R. 105, 30.

2) В. 20, 534.

3) Clevé. Jahresber. 1874, 261 стр.

4) Zeitsch. Ch. 1870 г. 123 стр.

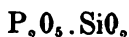
5) Zeitsch. Ch. 1871, 417.

6) Ber. 1889 г. 2919 b.

Кремне-фосфорная кислота <sup>1)</sup>).



Получена Hautefeuille и Margotet <sup>2)</sup>). Если нагревать раствор кремневой и фосфорной кислот до 125° в продолжении нескольких дней, то по стенкам тигля образуются шаровидные конкреции, которые отделяются от жидкости и сушат на пористых фарфоровых пластинках. Шарики состоят из агломератов призматических кристаллов, которые сильно действуют на поляризованный луч. В холодной воде растворимы без разложения; горячая вода заставляет их распадаться.



получена Hautefeuille и Margotet <sup>3)</sup>) при прокаливании гидрата сложной кислоты, описанной выше, или же сплавлением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Существуют четыре полиморфных разновидности: правильные октаэдры, призмы гексагональной системы, косые ромбические призмы и формы, соответствующие по строению тридимиту.

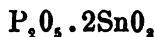
Кремне-фосфо-ванадиевая кислота.

См. ванадиево-фосфо-кремневая кислота стр. 92.

Оловянно-фосфорные кислоты.



получена из  $\text{SnO}_2$  при нагревании с избытком  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Haefely <sup>4)</sup>). Соединение, которое одно время считалось хорошим реактивом на открытие фосфорной кислоты (Reynoso, Reising, Girard <sup>5)</sup>). Получается также (Hautefeuille et Margotet <sup>6)</sup>) при растворении гидроксида олова в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Октаэдрической формы.



<sup>1)</sup> Carnot et Richard. 1888 г. С. R. 97, 1510.

<sup>2)</sup> 1887 г. С. R. 104, 56 стр.

<sup>3)</sup> С. R. 1884 г. 99, 787 и 1886 г. С. R. 102, 1017 стр.

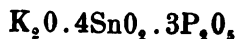
<sup>4)</sup> Phil. Mag. 4, 10, 290.

<sup>5)</sup> An. Ch. 2, 91, 49 стр.

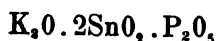
<sup>6)</sup> С. R. 1886 г. 102, 1017 стр.



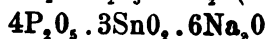
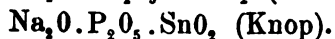
при сплавлении соответствующих количествъ  $P_2O_5$  и  $SnO_2$ . Соли описаны Ounvard <sup>1)</sup>:



При сплавлении  $SnO_2$  и метафосфорнокислого калия.



при сплавлении  $SnO_2$  и пирофосфорнокислого калия.



получены при сплавлении смѣси пиро- и ортокислыхъ щелочей съ  $SnO_2$ .

Оловянно-фосфо-вольфрамовая кислота.

См. вольфрамо-фосфо-оловянная кислота стр. 85.

Мышьяковисто-фосфо-вольфрамовая кислота.

См. вольфрамо-фосфо-мышьяковистая кислота стр. 85.

Сурьмяно-фосфо-вольфрамовая кислота.

См. вольфрамо-фосфо-сурьмяная кислота стр. 85.

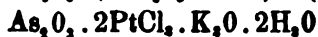
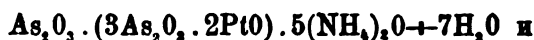
Сурьмянисто-фосфо-вольфрамовая кислота.

См. вольфрамо-фосфо-сурьмянистая кислота стр. 85.

### Мышьяковая и мышьяковистая кислоты.

#### Платино-мышьяковыя кислоты.

Замѣщая въ платино-фосфорныхъ кислотахъ фосфорную кислоту мышьяковистой Gibbs <sup>2)</sup> получилъ соединенія:

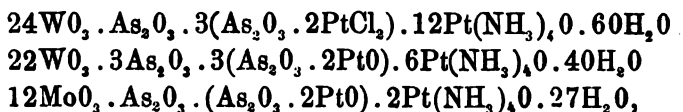


<sup>1)</sup> С. В. 1891 г. 111, 177—179.

<sup>2)</sup> 1885 г. Am. Ch. Proc. 21, 50—128 стр.

УЧЕН. ЗАП. СТАТЬЯ СОВОЛОВА.

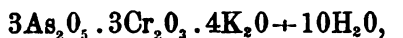
нагрѣваніемъ этихъ солей съ полисолями молибдена и вольфрама получены:



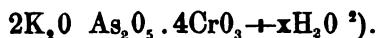
которыя вслѣдствіе сложности состава врядъ ли могутъ считаться однороднымъ продуктомъ.

### Хромомышьяковыя кислоты.

Эту область разработалъ Friedheim. До 1894 года единственной комплексовой солью могла считаться:



полученная Schweizer<sup>1)</sup> при нагрѣваніи растворовъ  $K_2CrO_4$  съ  $As_2O_3$ , Зеленый, микрористаллическій осадокъ. Свободная кислота не выдѣлена.

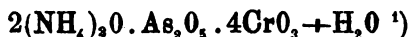


При дѣйствіи болѣе двухъ мол.  $H_3AsO_4$  на одну мол.  $K_2Cr_2O_7$ . Водные растворы выпариваютъ до образованія кристаллической пленки, и темнокрасная жидкость выдѣляетъ надъ  $H_2SO_4$  твердые, блестящіе кристаллы. Реакція протекаетъ такъ же, какъ и при дѣйствіи  $CrO_3$  на  $K_2Cr_2O_7$ , т.-е.  $OK-CrO_3-O-CrO_2-OK + CrO_3 = OK-CrO_2-O-CrO_2-O-CrO_2OK$  также и здѣсь:  $OK-CrO_3-O-CrO_2-O-OAs(OH)_2 = OK-CrO_3-O-CrO_2-O-AsO = OH.OK$  получается трихроматъ, въ которомъ остатокъ хромовой кислоты замѣщенъ мышьяковой. При перекристаллизовкѣ распадается на  $OAs(OH)_2 + K_2Cr_2O_7$ , и только тогда регенируется это соединеніе, когда въ растворѣ образовалось достаточное количество мышьяковой кислоты, такъ же какъ и трихроматъ по описанію Jäger и Krüss<sup>3)</sup>. При прокаливаніи застываетъ въ прозрачное стекло слѣдующаго состава и строенія:  $OK-OAs-CrO_3-O-CrO_2-OK-O-OAs-CrO_3-O-CrO_2-OK$ . Количество кристаллизационной воды постоянно варьируетъ.

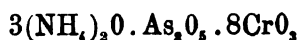
<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 39, 267.

<sup>2)</sup> 1894 г. Zeitsch. an. Ch. VI, 275. Friedheim.

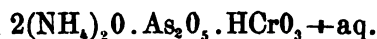
<sup>3)</sup> Ber. 1893, 2086.



Соединение безводное или содержит 1 м.  $\text{H}_2\text{O}$ . Его строение по Friedheim:  $0\text{H} \cdot 0\text{As} \cdot 0\text{CrO}_3 \cdot 0 \cdot \text{CrO}_2(0 \cdot \text{NH}_4)_2$  или  $(\text{NH}_4\text{O} - 0\text{As} - 0 - \text{CrO}_3 - 0 - \text{CrO}_2 - 0 - \text{NH}_4)_2 = 0$ . Получено при дѣйствіи  $\text{As}_2\text{O}_5$  на 1 мол.  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  въ видѣ темнокрасныхъ призматическихъ кристалловъ.



(безводная соль). Изъ темнокраснаго раствора 1 м.  $\text{CrO}_3$  на 1 м.  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$  выдѣлились розеткообразно расположенные призматическіе кристаллы вышеуказаннаго состава, за ними соль:



Принимая во вниманіе, что она образуется при тѣхъ же условіяхъ, какъ и 1 ая соль, ея строеніе:  $0\text{As} \cdot (0\text{CrO}_3 \cdot 0\text{CrO}_3)_2(0\text{NH}_4)_2$  (Friedheim), такъ какъ кислая мышьяковая соль имѣетъ способность конденсироваться съ  $2\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot 0\text{H} \cdot 0\text{NH}_4$ , а вслѣдствіе непостоянства вышеописаннаго соединенія при перекристаллизовкѣ разлагается на  $2\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $3(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $2\text{CrO}_3$ . При температурѣ  $238^\circ$  выдѣляется  $\text{NH}_3$ , и происходитъ вспышка <sup>2)</sup> съ выдѣленіемъ сѣраго порошка  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Продукты распаденія будутъ:  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}$ . На соли не удалось получить въ кристаллахъ вслѣдствіе сильной ея растворимости.

### Молибдено-мышьяковыя кислоты <sup>3)</sup>.

Между солями, въ которыхъ молибденовая кислота играетъ роль основанія, рядомъ съ сѣрно, фосфорно, борнокислой молибденовой кислотой описана и мышьяковокислая соль. При нагреваніи молибденовой и мышьяковой кислотъ полученъ безцвѣтный растворъ и желтый осадокъ. Sonnenschein <sup>4)</sup> замѣтилъ, что при  $100^\circ$  мышьяковая кислота даетъ осадокъ съ молибденово-кислымъ аммоніемъ, весьма схожій съ  $\text{Ph}-\text{Mo}-$ кислымъ аммо-

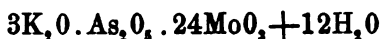
<sup>1)</sup> Friedheim Z. an. Ch. 1894 г. 275.

<sup>2)</sup> Z. an. Ch. 2, 398.

<sup>3)</sup> Berzelius Lehrb. V Aufl. 3, 1045.

<sup>4)</sup> J. pr. Ch. 53, 348.

ніемъ. Struve <sup>1)</sup>, изслѣдуя этотъ осадокъ, назвалъ его 5 разъ молибденовоокислымъ аммоніемъ, въ которомъ 7% мышьяковой кислоты. Seligsohn <sup>2)</sup> даетъ ему формулу:  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 + 6(\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3)$ . Seyberth <sup>3)</sup> описалъ полученный послѣ кипяченія мышьяковой и молибденовой кислотъ въ присутствіи амміака мелкокристаллическій осадокъ состава:  $\text{As}_2\text{Mo}_3\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2(\text{NH}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Приблизительно въ одно время съ нимъ Debray <sup>4)</sup> опубликовалъ свои изслѣдованія надъ извѣстной желтой аммонійной солью  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{MoO}_3$  (Debray), изъ которой при дѣйствіи царской водки онъ получилъ свободную кислоту. Gibbs <sup>5)</sup> въ обширныхъ изысканіяхъ своихъ упоминаетъ про разные ряды этого отдѣла, отличающіеся цвѣтомъ. Противорѣчивыя свѣдѣнія побудили Pufahl <sup>6)</sup> къ диссертации: «О молибдено-мышьяковыхъ кислотахъ». Friedheim и Mach <sup>7)</sup> въ 1893 году издали подробную повторительную работу съ выясненіемъ хода реакцій и строенія этихъ соединеній. Методы полученія тѣ же, что и прежде: Pufahl примѣнялъ методъ Finkener, дѣйствуя  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на вольфрамоокислый барій въ присутствіи вычисленнаго количества мышьяковой кислоты или же разлагая царской водкой Ам. соли. Соли получены при взаимодействіи растворовъ двухъ солей введеніемъ окисей и углекислыхъ солей въ растворъ сложной кислоты или же при многократномъ выпареніи ея съ растворами уксуснокислыхъ солей.



$\text{K}_2\text{HAsO}_4$  насыщаютъ молибденовымъ ангидридомъ при нагрѣваніи, отфильтровываютъ нерастворившуюся часть  $\text{MoO}_3$  и кристаллизуютъ. Тонкій, кристаллическій порошокъ желтаго цвѣта открытъ Pufahl <sup>6)</sup> и полученъ также Friedheim <sup>7)</sup>, который даетъ

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. 58, 494.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 67, 476.

<sup>3)</sup> Ber. 7, 391.

<sup>4)</sup> C. R. 78, 1408.

<sup>5)</sup> Am. Ch. J. 8, 406.

<sup>6)</sup> Dissert. Leipzig 1888 г.

<sup>7)</sup> Z. an. Ch. 2, 314.

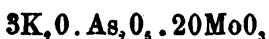
этому соединению слѣдующее строение:  $0As \equiv O_3 [H_2 + H_2O_3] (MoO_3 \cdot 0. MoO_3 \cdot 0. MoO_3 \cdot 0. MoO_3 \cdot 0R)_3$



Получена кипяченіемъ съ царской водкой соотвѣтственной аммонійной соли. Выкристаллизовавшійся продуктъ состоитъ изъ двухъ кислотъ: желтаго цвѣта съ меньшимъ содержаніемъ As и бѣлаго съ бѣльшимъ. Желтая кислота кристаллизуется изъ азотнокислыхъ растворовъ въ большихъ, прозрачныхъ призмахъ двойного преломленія. Сложная кислота бѣлаго цвѣта содержитъ  $6MoO_3$ .



при нагрѣваніи мышьяковой кислоты въ азотнокисломъ растворѣ въ присутствіи молибденовоокислаго аммонія Debray получилъ осадокъ желтаго цвѣта, весьма по виду схожій съ Ph—Mo—кислымъ аммоніемъ.



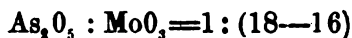
молибдено-мышьяковая кислота даетъ въ кислыхъ растворахъ  $KNO_3$ , соотвѣтствующую калийную соль (Debray).



краснаго цвѣта кристаллы, которые скоро вновь растворяются и выкристаллизовываются въ видѣ желтаго соединенія.



Послѣднее иногда образуется одновременно съ первымъ. Pufahl получилъ соотвѣтствующія K, Na,  $NH_4$ , Co, Ni, Cu соли.



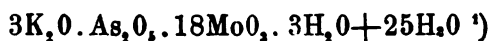
Получены Friedheim<sup>2)</sup> при насыщеніи  $KH_2AsO_4$  ангидридомъ  $MoO_3$ , рядомъ съ солями другого состава. Pufahl<sup>3)</sup> получилъ то же соединеніе, прибавляя къ раствору мышьяковой кислоты вычисленное количество  $MoO_3$ . Квадратныя призмы желтаго цвѣта (Pufahl),

<sup>1)</sup> Debray 1874 г. С. R. 78, 1408 стр

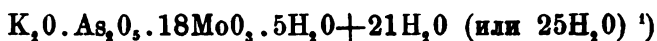
<sup>2)</sup> Z. an. Ch. 2. 314.

<sup>3)</sup> Dissert. Leipzig. 1888.

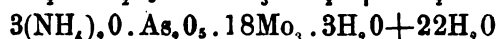
по Friedheim иглообразные, красные кристаллы. Прибавлением углекислых щелочей получены соли. Кислоты на это соединеніе не дѣйствуютъ; щелочи разщепляютъ частицу. Строеніе ея по Friedheim:  $0As \equiv (0MoO_2 \cdot 0MoO_2 \cdot 0MoO_2 \cdot 0H)_3$ , или же принимая въ частицу воду:  $AsO[0 \cdot Mo(OH)_2 \cdot 0 \cdot Mo(OH)_2 \cdot 0 \cdot Mo \cdot (OH)_2 \cdot 0H]_3$ .



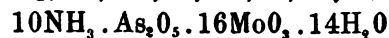
Pufahl получаетъ данное соединеніе изъ свободной кислоты, насыщая ея  $K_2CO_3$ , Friedheim при насыщеніи  $KH_2AsO_4$  молибденовой кислотой. Безцвѣтные, кварцеподобные кристаллы.



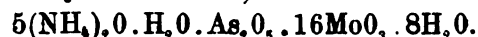
получены рядомъ съ предшествующимъ соединеніемъ при насыщеніи  $K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 6MoO_3 + 5H_2O$  молибденовой кислотой. Pufahl получилъ ихъ же изъ свободной кислоты насыщеніемъ ея  $K_2CO_3$  въ вычисленномъ количествѣ. Желтые призматическіе кристаллы.



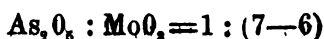
Mg, Cd, Mn, Co, Zn, Cu, Ni, Tl, Ag соли получены также (Pufahl).



Получено Gibbs <sup>2)</sup> также какъ и соединеніе:



Прекрасные призматическіе кристаллы, выдѣляющіеся при дѣйствіи 5 м. фосфорнокислаго аммонія на 2 м. молибденовокислаго аммонія. Friedheim, повторяя опыты при указанныхъ условіяхъ, не получилъ однороднаго тѣла.



получена Seyberth <sup>3)</sup> при дѣйствіи царской воды на соответству-

<sup>1)</sup> Pufahl и Friedheim.

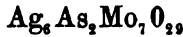
<sup>2)</sup> Am. J. 3, 402 стр.

<sup>3)</sup> В. 7, 891.

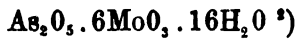
ющую аммонііную соль или же прямымъ смѣшеніемъ мышьяковой и молибденовой кислотъ.



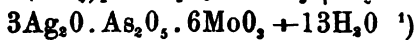
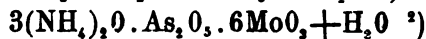
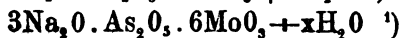
получена Seyberth <sup>1)</sup> при нагрѣваніи молибденовой и мышьяковой кислотъ въ присутствіи солей аммоніа. Мелко - кристаллическій осадокъ.



бѣлые кристаллическіе осадки, получены Seyberth при тѣхъ же условіяхъ, равно какъ и Pb соль.



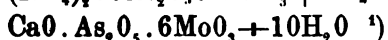
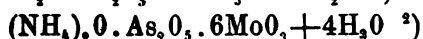
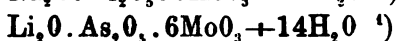
Прямая безцвѣтная призма ромбической системы. Кристаллизуются изъ сиропообразныхъ растворовъ. Соль получена Debray вмѣстѣ съ кислотой  $20\text{MoO}_3$ , отъ которой отдѣлена кристаллизацией. Pufahl получилъ ее же, дѣйствуя на  $\text{BaMoO}_4$  въ присутствіи мышьяковой кислоты вычислен. количествомъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Friedheim — ее же (съ  $16\text{H}_2\text{O}$ ), насыщая мышьяковую кислоту  $\text{MoO}_3$  (рядомъ съ кислотой  $18\text{MoO}_3$ ). Ея строеніе:  $0\text{As}(0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{H})_2$ , или  $(\text{OH})_2 0\text{As} \cdot 0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ ; если же принять во вниманіе воду, то:  $\text{As}=\text{O} \equiv (\text{OH})_2 \cdot 0 \cdot \text{MoO}(\text{OH})_2 \cdot \text{MoO}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mo}(\text{OH})_4 \cdot 0\text{R}$ , откуда видно, что эта кислота трехосновна. Существуютъ кислыя и нейтральныя соли. Кислыя получены при избыткѣ мышьяковой кислоты или же при введеніи малаго количества основанія (окиси или углекислой соли) въ частицу свободной кислоты (Pufahl):



<sup>1)</sup> В. 7, 891.

<sup>2)</sup> Debray C. R. 78, 1408 стр.

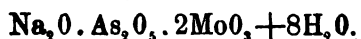
<sup>3)</sup> Pufahl. Dissert. 1888. Leipzig.



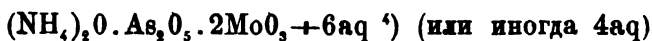
Получены также соли Mn, Cd, Co, Ni и Cu (Pufahl).



При дѣйствии  $2\text{KH}_2\text{AsO}_4$  на 2 мол.  $\text{MoO}_3$  выдѣлились полушарія около 6 мм. въ діаметрѣ, состоящія изъ шелковистыхъ иглъ. Въ маточномъ растворѣ — мышьяковокислый калий и свободная мышьяковая кислота. Этого соединенія не удастся перекристаллизовать вслѣдствіе того, что оно весьма легко разлагается водой. Строеніе его:  $0\text{As} \equiv 0\text{MoO}_3 \cdot 0\text{R}(\text{OH})_2$  или же  $\text{RO} - \text{MoO}(\text{OH})_2 - 0\text{As}(\text{OH})_2 = 0, = (\text{OH})_2 0\text{As} - \text{Mo}(\text{OH})_4 - 0\text{K}$ .



При дѣйствии  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  на  $\text{MoO}_3$  выдѣляются безцвѣтныя квадратной системы призмы, которыя можно освободить отъ сиропообразнаго маточнаго раствора центробѣжкой; легко разлагаются водой.



получены при дѣйствии  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  на  $\text{MoO}_3$  при избыткѣ  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ . Изъ сиропообразнаго маточнаго раствора выдѣлились блестящія призмы, легко разлагающіяся водой. Ихъ строеніе аналогично указанному при калийной соли:  $0\text{As} \cdot 0\text{MoO}_3 \cdot 0\text{NH}_4(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### Молибдено-мышьяковистая кислота.

Соединенія ея получены Gibbs <sup>5)</sup> при кипяченіи мышьяковистаго ангидрида съ  $\text{MoO}_3$ . Большею частью сиропообразныя, некристаллическія тѣла.

<sup>1)</sup> Pufahl. Dis. 1888. Leipzig.

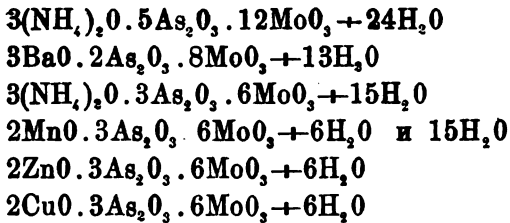
<sup>2)</sup> Debray: C. R. 78, 1498 стр.

<sup>3)</sup> Friedheim Z. an. Ch. 2, 1892 года.

<sup>4)</sup> Friedheim 1894. Z. an. Ch. VI, 1, 27.

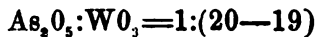
<sup>5)</sup> Am. J. 7, 813 и 209 стр. Am. Ch. Proc. 21, 50—128 стр.



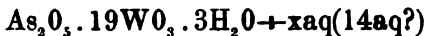


Вольфрамо-мышьяковыя кислоты.

Въ 1877 году появилась первая работа о названныхъ кислотахъ, принадлежавшая Gibbs <sup>1)</sup>, который, изучивъ фосфорно-вольфрамовыя кислоты, приложилъ методы ихъ полученія къ вольфрамо-мышьяковымъ. Такимъ образомъ ему удалось выдѣлить нѣсколько солей. Въ 1884 году Fremery <sup>2)</sup>, пользуясь методомъ Finkener, изолировалъ свободную кислоту. Вторая свободная кислота получена Kehrmanн <sup>3)</sup>. Эта область сравнительно еще мало разработана.



Описана Gibbs <sup>4)</sup> какъ аналогъ W—Ph—ной кислоты. Безцвѣтныя, кристаллическія призмы получены имъ только одинъ разъ при нагреваніи  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  съ  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  въ присутствіи избытка азотной кислоты.



Прилагается анализъ безъ формулы:  $\text{W}_2\text{O}_7 = 19,13$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3 = 1$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 3,08$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 15,6$  <sup>4)</sup>. Уд. в. при  $16^\circ = 3,279$ . Получена по методу Finkener. При выпареніи въ разрѣженномъ пространствѣ выдѣляются золотисто-желтыя, постоянныя къ свѣту и неразложимыя при раствореніи въ водѣ шестистороннія призмы. Въ томъ же маточномъ растворѣ вслѣдъ за ними кристаллизуется кислота другаго

<sup>1)</sup> Sill. Am. Journ. 3, 14, 61 стр. Proc. of the Am. Ac. 15, 1, 16, 109.

<sup>2)</sup> Br. D. G. 1884, 296 стр.

<sup>3)</sup> Ann. Ch. L. 245, 45 стр.

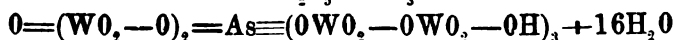
<sup>4)</sup> Proceed. Am. Ac. 15, 17 стр.

ряда (см. ниже). Соли получены прибавленіемъ азотнокислыхъ или хлористыхъ солей.

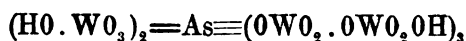
$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 19WO_3 + 15,5H_2O$   
зеленые кристаллы.

$3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 19WO_3 + 18H_2O$   
желтые кристаллы.

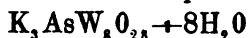
Получены соли Ва, Ag, Cu, Со, Ni. При повтореніи работы Fremery <sup>1)</sup> Kehrmanн не удалось получить этого ряда.



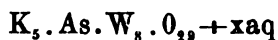
Получена Kehrmanн <sup>2)</sup> изъ аммонійной соли кипяченіемъ съ царской водкой или же по способу Fremery, но вслѣдствіе того, что въ послѣднемъ случаѣ выдѣляется кислота иного состава, приходится очищать ее кристаллизацией. Тонкія, длинныя призмы, желтыя, шестистороннія. Соответствуетъ описанному соединенію W—Ph кислотъ и была также названа ангидро-лутео-кислотой.



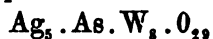
соответствующее ей гидро-соединеніе, которое является 5 основ-ной, мало-постоянной кислотой и извѣстно только въ видѣ солей, получаемыхъ кипяченіемъ лутео-кислоты съ кислымъ углекислымъ кали. Редуцировать его не удастся, — вѣроятно потому, что всѣ 5OH кислоты  $As(OH)_5$ , такъ сказать, этерифицированы остатками вольфрамовой кислоты.



Соль ангидро-лутео-кислоты. Ассиметрична и изоморфна съ соответственной солью W—Ph кислоты. Кипяченіемъ съ кислымъ углекислымъ кали переходить въ гидросоединеніе:



Бѣлый, мелко-кристаллическій осадокъ, разложимый при рас-твореніи въ водѣ.



Бѣлый осадокъ, который вѣроятно, по мнѣнію автора, иден-тиченъ съ солью Gibbs <sup>3)</sup>  $6Ag_2O \cdot As_2O_5 \cdot 16WO_3 + 11H_2O$ .

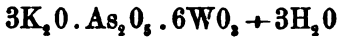
<sup>1)</sup> Fremery. Inaug. Dis. Freiburg 1884 г. Ber. 1884 г. 266 стр.

<sup>2)</sup> Ann. Lieb. 245, 45 стр.

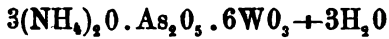
<sup>3)</sup> Am. Ch. J. 7, 313.



Дѣйствиємъ вольфрамовыхъ и мышьяковыхъ солей другъ на друга Gibbs <sup>1)</sup> выдѣлилъ соли:



въ видѣ бѣлаго, нерастворимаго осадка при выпареніи раствора  $12\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{K}_2\text{O}$  съ  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .



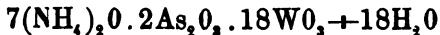
При аналогичныхъ условіяхъ.



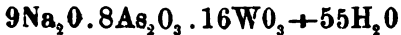
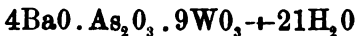
Смѣшиваютъ холодные растворы мышьяковой кислоты и вольфрамоокисла  $\text{Na}(1:4)$ . Вскорѣ растворъ выдѣляетъ мелкій порошокъ упомянутаго соединенія. Авторъ занимался изслѣдованіемъ солей вольфрама и дѣйствія на нихъ уксуснокислаго хинина и потому не изучилъ болѣе подробно этого ряда.

#### Вольфрамо-мышьяковистая кислота.

Соединенія ея получены Gibbs <sup>3)</sup> при нагреваніи паравольфрамовъ съ  $\text{As}_2\text{O}_3$  въ присутствіи хлористыхъ солей:

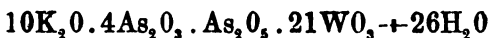


блестящія, слабозелтыя призмы.



большія призмы.

#### Вольфрамо-мышьяково-мышьяковистая кислота.



бѣлый, кристаллическій осадокъ, который полученъ при нагреваніи  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$  съ  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_5$  или изъ вольфрамо-мышьяковой кислоты прибавленіемъ  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

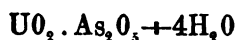
<sup>1)</sup> Proc. Am. Ac. 15, 1; 16, 109;

<sup>2)</sup> Lefort. C. R. 92, 1461.

<sup>3)</sup> Am. Ch. J. 7, 313, 1885 г. и Am. Ch. Proc. 21, 50—128 стр.

Вольфрамо-мышьяковисто-фосфорная кислота  
см. вольфрамо-фосфо-мышьяковистая кислота 85 стр.

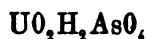
Урано-мышьяковая кислота.



Окись урана имѣетъ способность соединяться съ кислотами при замѣщеніи Н ихъ гидроксильныхъ группъ кислотными остатками. Rammsberg <sup>1)</sup>, дѣйствуя на урановую кислоту растворомъ мышьяковой, получилъ зеленый, кристаллическій осадокъ указаннаго состава.



Полученъ изъ сильно кислыхъ растворовъ Werther <sup>2)</sup> въ видѣ желтаго осадка.



Полученъ Werther <sup>2)</sup> изъ уксуснокислаго урана при выпареніи съ  $H_2AsO_4$ . Мелкіе, желтые кристаллы. Соли:  $Ca(UO_2 \cdot AsO_4)_2 + 8H_2O$ ,  $Cu(UO_2 \cdot AsO_4)_2 + 8H_2O$  и др. получены изъ соотв. солей составляющихъ.

Ванадіево-мышьяковыя кислоты.

Соединенія эти были открыты Berzelius <sup>3)</sup>, который получилъ  $2V_2O_5 \cdot 3As_2O_5$  окисленіемъ свѣтлоголубой мышьяковокислой окиси ванадія ( $V_2O_4 \cdot 2As_2O_5$ ) азотной кислотой. Fernandez <sup>4)</sup> былъ первымъ болѣе подробнымъ испытателемъ въ этой области. Введеніемъ гидрата ванадіевой кислоты въ кипящій растворъ мышьяковой онъ получилъ нѣсколько свободныхъ сложныхъ кислотъ. Ditte <sup>5)</sup> получилъ еще нѣсколько новыхъ соединеній этого ряда,

<sup>1)</sup> P. An. 59, 26.

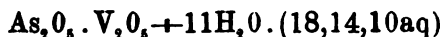
<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 43, 321.

<sup>3)</sup> P. An. 22, 1.

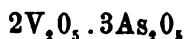
<sup>4)</sup> Dissert. Halle. u. Ber. Inaug. 1884, 1682 стр.

<sup>5)</sup> C. R. 102, 757.

и Gibbs <sup>1)</sup> открылъ тѣла сложнаго состава, заключающія вромѣ  $V_2O_5$  и  $As_2O_5$ , еще  $VO_2$ . Последними работами Friedheim <sup>2)</sup> установлено, что изслѣдованія Gibbs не отличались точностью, а также и то, что Berzelius и Fernandez описали одну и ту же кислоту, придавая ей различный составъ. Работа Friedheim указываетъ на существованіе новыхъ соединеній, и прежнія изслѣдованія приведены въ систематическій порядокъ.



(Fernandez). При прибавленіи избытка ванадіевой кислоты къ кипящему раствору мышьяковой. Темно-красный растворъ отфильтровываютъ отъ нерастворенной Vd кислоты и кристаллизуютъ. Золотисто-желтые, бородавчатые кристаллы.



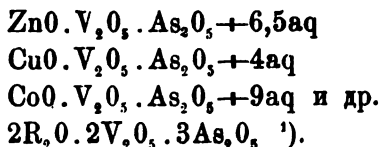
получена Berzelius и тождественна съ кислотой Fernandez, какъ это доказывали изслѣдованія Ditte, Friedheim и Schmitz Dumont <sup>3)</sup>; окисленіе  $V_2O_4 \cdot 2As_2O_5$  идетъ согласно уравненію:  $2(V_2O_4 \cdot 2As_2O_5) + 20 = 2(V_2O_5 \cdot As_2O_5) + 2As_2O_5$ . Ditte <sup>4)</sup> описалъ тоже соединеніе съ  $18H_2O$  въ видѣ блестящихъ, желтыхъ, кристаллическихъ листочковъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Friedheim <sup>5)</sup> получилъ его-же при условіяхъ, указанныхъ Pufahl, хотя число мол. кристал. воды по его указанію  $= 10H_2O$ . При  $440^\circ$  соединеніе теряетъ всю воду безъ разложенія. Строеніе этого тѣла:  $AsO \equiv (OH)_2 \cdot 0V_2O_5 + 4aq$  или  $(AsO - OH - 0V_2O_5)_2 - 0_2R$ . Соли получены: 1) при разложеніи щелочами соединеній съ высшимъ содержаніемъ Vd кислоты, 2) при прибавленіи щелочи къ вышеописанному соединенію, 3) при соединеніи ряда  $R_2O \cdot 2N_2O_5 \cdot 3As_2O_5$  съ  $R_2O \cdot V_2O_5$ , и 4) изъ мышьяковой кислоты и ванадіевокислой соли.

<sup>1)</sup> Am. Ch. J. 7, 118.

<sup>2)</sup> Ber. 23, 1890 года, 2600 стр.

<sup>3)</sup> 1891 г. Dis. Berlin. <sup>33/31</sup> или Z. an. Ch. 1891. Anmerk.

<sup>4)</sup> C. R. 102, 1019 стр.



Хорошо кристаллическія тѣла; получаютъ при дѣйствіи углекислыхъ Mg, Mn, Ni, Co, Zn на кислоты или изъ углекислой соли и избытка мышьяковокислаго ванадія; если избытка послѣдняго нѣтъ, то соединеніе разлагается, выдѣляя  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ .



призмы.



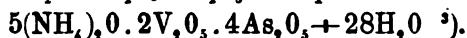
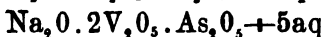
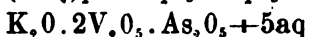
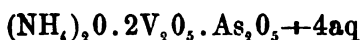
вывѣтривающіяся таблички.



призмы.



Дѣйствіемъ гидрата ванадіевой кислоты на мышьяковокислый аммоній Ditte <sup>2)</sup> получилъ аммонійную соль, при разложеніи которой царской водкой изъ красныхъ растворовъ выдѣляются блестящіе, желтые кристаллы. Та же соль получена Friedheim <sup>4)</sup> изъ  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  при нагрѣваніи въ присутствіи  $\text{HNO}_3$ . Строеніе этого соединенія:  $\text{AsO} \equiv \text{OR}(\text{OV}_2)_2$ . Соли получаютъ: 1) изъ компонентъ, 2) при насыщеніи мышьяковокислыхъ солей ванадіевой кислотой, 3) при разложеніи  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ :



При дѣйствіи гидрата ванадіевой кислоты на мышьяковокислый

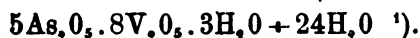
<sup>1)</sup> Fernandez ibid.

<sup>2)</sup> Schmitz Dumont 1891 г. Z. an. Ch.

<sup>3)</sup> C. R. 102, 757.

<sup>4)</sup> Z. an. Ch. 1892 г.

аммоній эта соль выдѣляется въ видѣ желтыхъ листочковъ, кристаллизующихся изъ темнокраснаго раствора. — Не смотря на тщательные опыты не удалось получить ее вновь (Friedheim). Исходя изъ этой соли Ditte получилъ описанную кислоту:  $2V_2O_5 \cdot As_2O_5 + 11H_2O$ .



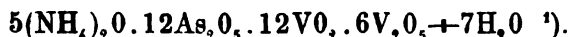
Оранжево-желтая кристаллическая масса. Получается изъ ванадіево- и мышьяковокислаго натрія при выпареніи въ присутствіи большого количества  $HNO_3$ . При вторичной попыткѣ выдѣлить эту кислоту Gibbs <sup>2)</sup> получилъ:



Friedheim не могъ получить ни того, ни другаго соединенія.

**Ванадіево-мышьяково-ванадиновая кислота.**

Соединенія ея получены Gibbs <sup>1)</sup> прибавленіемъ къ вышеописаннымъ соединеніямъ  $VO_2$  въ присутствіи  $HCl$  или же дѣйствіемъ  $HCl$  и  $VO_2$  на смѣсь  $Vd$  и  $As$  кислыхъ щелочей.



При дѣйствіи  $(NH_4)_2AsO_4$  на мета-ванадіевокислый аммоній получаютъ безцвѣтный растворъ; по прибавленіи  $HCl$  и  $VO_2$  онъ окрашивается въ темно-синій цвѣтъ. Кристаллы имѣютъ темно-зеленую, почти черную окраску и мало растворимы въ водѣ.

$AgNO_3$  даетъ желтый, хлопчатый,  $HgNO_3$  — неясно-кристаллическій осадокъ. Соль эта можетъ служить исходнымъ матеріаломъ для полученія другихъ солей посредствомъ хлористыхъ соединеній въ присутствіи  $HCl$ .



Получена при разложеніи предыдущей соли кипящей водой. Темно-оливковые кристаллы.

**Цирконо-мышьяковая кислота.**

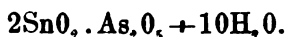


Получена Pauckell при сплавленіи компонентъ и выщелачиваніи продукта водой.

<sup>1)</sup> Gibbs Am. Ch. J. 1885, 4, 77.

<sup>2)</sup> Am. Ch. 7, 1885 г. 4, 577.

Оловянно-мышьяковая кислота.

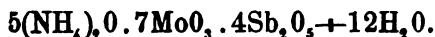


Получена Naeffely <sup>1)</sup> дѣйствиємъ азотной кислоты на  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  въ присутствіи избытка  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  въ видѣ бѣлаго, кристаллическаго осадка. При  $120^\circ$  теряетъ воду, образуя:  $2\text{SnO}_2 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ , сѣрый, нерастворимый порошокъ.

Сурьмяная (и сурьмянистая) кислота.

Молибдено-сурьмяная и сурьмянистая кислоты.

Не смотря на то, что сложныя соединенія сурьмяной и сурьмянистой кислотъ съ органическими кислотами были извѣстны съ 1867 года изъ работъ учениковъ Blomstrand <sup>2)</sup>, комплексы, состоящіе изъ двухъ неорганическихъ кислотъ, были въ первый разъ указаны въ 1885 году Gibbs, и послѣ него дальнѣйшихъ работъ не появлялось. Свободной молибдено-сурьмяной кислоты не выдѣлено; соли получаютъ <sup>3)</sup>: 1) кипяченіемъ свѣже-осажденной сурьмяной кислоты съ растворомъ кислыхъ молибденовыхъ солей, 2) изъ раствора молибденовой соли и  $\text{SbCl}_3$  при нагрѣваніи въ соляной кислотѣ и 3) при нагрѣваніи  $\text{MoO}_3$  съ щелочными солями сурьмяной кислоты.



Безцвѣтные кристаллы, растворимые въ водѣ; при нагрѣваніи съ солями тяжелыхъ металловъ даютъ кристаллическіе осадки.

Дѣйствиємъ окиси сурьмы на растворы молибденовыхъ солей получены соли молибдено-сурьмянистой кислоты <sup>4)</sup>. Свободная кислота не выдѣлена. Щелочныя соли представляютъ собой малянистыя, сиропообразныя массы; съ солями тяжелыхъ металловъ даютъ кристаллическіе осадки. Отъ редуціи молибденовой кислоты растворы принимаютъ зеленоватую окраску.

<sup>1)</sup> J. 1855, 395 стр.

<sup>2)</sup> Lénssen 1870 г. Ber. 1667 г. и Collin 1870. Ber. 1858.

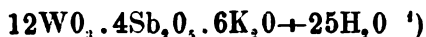
<sup>3)</sup> Gibbs. Am. Ch. J. 7, 209.

<sup>4)</sup> Gibbs. Am. Ch. J. 7, 392.



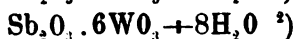
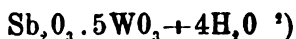
Вольфрамо-сурьмяная и сурьмянистая кислоты.

Свободная *вольфрамо-сурьмяная кислота* не выдѣлена. Соли получены Gibbs <sup>1)</sup>: 1) окисленіемъ  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и  $\text{NaSbO}_3$ , 2) при нагрѣваніи  $\text{HSbO}_3$  съ избыткомъ метавольфрамата и 3) кипяченіемъ  $\text{W}_2\text{O}_7$  съ  $\text{NaSbO}_3$ . Соли эти недостаточно хорошо изслѣдованы.

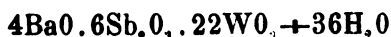


тяжелые зернистые кристаллы.

Вольфрамо-сурьмянистая кислота.



получены введеніемъ въ кипящій водный растворъ  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  вычисленнаго количества  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Кристаллическія, желтыя таблички. Соли получены Gibbs <sup>3)</sup>: 1) прямымъ окисленіемъ вольфрамоокислыхъ и сурьмянистыхъ щелочей, 2) при кипяченіи гидрата сурьмяной кислоты съ избыткомъ кислой W—кислой щелочи, 3) дѣйствіемъ  $\text{W}_2\text{O}_7$  на щелочную сурьмянистую соль.



изъ натровой соли дѣйствіемъ  $\text{BaCl}_2$ . Свѣтло-желтый, неясно-кристаллическій осадокъ.

Вольфрамо-сурьмяно-фосфорная кислота  
см. вольфрамо-фосфо-сурьмяная кислота стр. 85.

Вольфрамо-сурьмянисто-фосфорная кислота  
см. вольфрамо-фосфо-сурьмянистая кислота стр. 85.

Оловянно-сурьмяная кислота <sup>4)</sup>.



Получена Lenssen <sup>5)</sup> дѣйствіемъ  $\text{KSbO}_3$  на  $\text{SnCl}_2$  въ уксусно-

<sup>1)</sup> Am. Ch. J. 7, 392.

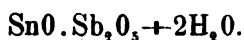
<sup>2)</sup> Lefort. An. Ch. Phys. (5) 9, 93 и C. R. 92, 1461.

<sup>3)</sup> Am. Ch. J. 7, 818.

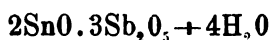
<sup>4)</sup> Haefely. J. 1855 г. 395 стр. и Phil. Mag. 4, 10, 290 и J. pr. Ch. 67, 209.

<sup>5)</sup> J. 1860, 188, An. 114, 118, J. pr. Ch. 130, 447.

кисломъ растворѣ въ видѣ бѣлаго, микро - кристаллическаго порошка.



Полученъ Schiff <sup>1)</sup> изъ  $\text{SbO}(\text{OH})_2$  (изъ  $\text{Sb} \cdot \text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) нагрѣваніемъ въ продолженіи сутокъ съ слабо-кислымъ растворомъ  $\text{SnCl}_2$ . Желтый, кристаллическій порошокъ.



полученъ Schiff при нагрѣваніи  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  въ растворѣ  $\text{SnCl}_2$ . Плохо растворимый въ щелочахъ и кислотахъ кристаллическій, желтый порошокъ.

Фосфо - сурьмяно - вольфрамовая кислота  
см. вольфрамо-фосфо-сурьмяная кислота стр. 85.

Фосфо - сурьмянисто - вольфрамовая кислота  
см. вольфрамо-фосфо-сурьмянистая кислота стр. 85.

Сѣрно - сурьмяныя кислоты  
см. сурьмяно-сѣрныя кислоты стр. 47.

### Кремневая кислота.

#### Молибдено - кремневыя кислоты <sup>2)</sup>).

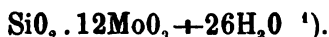
Съ 1857 года было извѣстно, что молибденокислыя щелочи въ присутствіи свободной азотной кислоты даютъ съ кремнекислыми щелочами растворимыя въ кислотахъ и щелочахъ при разложениі желтые осадки (Vogel). Работы Parmentier <sup>3)</sup> показали, что общій составъ этихъ осадковъ:  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 13\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  или  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ , а свободная кислота, выдѣленная имъ методомъ Debrau, аналогична по составу съ кремне-вольфрамовой Maignac. Въ 1887 году тѣмъ же авторомъ открыта способность этихъ соеди-

<sup>1)</sup> Jahresb. 1861 года, 277 стр.

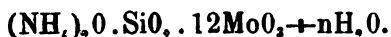
<sup>2)</sup> Vogel и Кноп. Ch. Centr. 1857 г. 691 и 861 стр. Richter Dingl. pol. J. 199, 183 стр.

<sup>3)</sup> С. R. 92, 1234; 94, 213 и 104, 686 стр.

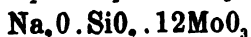
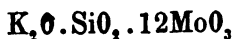
ней растворяться въ эфирѣ съ выдѣленіемъ тепла, и доказана растворимость гидрата, а не безводной кислоты. При измѣненіи  $t^{\circ}$  количество сложной кислоты, переходящей въ растворъ, измѣняется; для опредѣленной  $t^{\circ}$  это—величина постоянная. Прилитый къ раствору эфиръ выдѣляется въ видѣ верхняго слоя.



Полученъ: 1) или изъ ртутной соли дѣйствіемъ HCl и удаленіемъ избытка ртути  $\text{H}_2\text{S}$ , или 2) разрушеніемъ аммонійной соли царской водкой. Кристаллизуется изъ солянокислаго раствора въ желтыхъ, прозрачныхъ, блестящихъ октаэдрахъ, плавящихся при  $45^{\circ}$  въ крист. водѣ и разлагающихся около  $100^{\circ}$ . Они хорошо растворимы въ водѣ и кислотахъ, даютъ осадки съ аммонійными солями, солями рубидія и цезія, которыя въ присутствіи свободной кислоты совершенно нерастворимы. Это свойство можетъ быть приложено для количественнаго опредѣленія цезія въ его соляхъ.



Получается при смѣшеніи  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  съ щелочными солями кремневой кислоты въ присутствіи  $\text{HNO}_3$ . Небольшіе октаэдрическіе кристаллы, выдѣляющіеся изъ желтаго раствора.



весьма сильно растворимы; получены при двойномъ разложеніи аммонійной соли. Кристаллическій порошокъ. Соли Th, Ag, Hg—нерастворимы, кристаллическіе осадки.

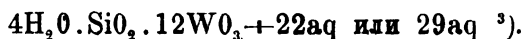
#### Вольфрамо-кремневая кислота.

Въ 1863 году появилось классическое изслѣдованіе этихъ кислотъ Maignac <sup>2)</sup>. Эта работа была въ то же время открытіемъ сложныхъ кислотъ. Не смотря на то, что ни до, ни послѣ Maignac никто не затрогивалъ области W—Si кислотъ, изслѣдованіе какъ со стороны химической, такъ и со стороны кристал-

<sup>1)</sup> Parmentier. C. R. 102, 1284 стр.

<sup>2)</sup> 1862 г. C. R. 55, 888 стр. и 1863 г. An. Ch. (4) 3, 5.

лографической не оставляет желать ничего лучшего. Marignac нашелъ 3 хорошо выраженныхъ сложныхъ кислоты: silico - deci и 2 silico-duodeci, которыя онъ считаетъ *изомерными*.—Методомъ получения свободныхъ кислотъ служило разложеніе ртутной соли соляной кислотой и удаленіе остатковъ Hg дѣйствіемъ H<sub>2</sub>S. Соли получены: или 1) раствореніемъ углекислыхъ солей въ свободной кислотѣ, или 2) кипяченіемъ вольфрамокислыхъ щелочей съ SiO<sub>2</sub>. Способность этихъ кислотъ растворяться въ эфирѣ была открыта Marignac и примѣнена Drechsel <sup>1)</sup> для выдѣленія duodeci-вольфрамовой кислоты изъ смѣси. Marignac нашелъ, что кристаллы сложной кислоты растекаются въ паряхъ эфира. Средство къ эфиру, пишетъ Drechsel, настолько велико, что эфиръ выдѣляетъ Si—W кислоту изъ водныхъ растворовъ и соединяется съ ней при разогрѣваніи. Если натровую соль Si—W кислоты встряхивать съ HCl въ эфирномъ растворѣ, то NaCl выпадаетъ въ видѣ мелкаго порошка, а въ растворѣ останется Si—W кислота въ свободномъ состояніи. Наиболее устойчивой кислотой Marignac <sup>2)</sup> считаетъ SiO<sub>2</sub> . 12W0<sub>3</sub>, которая получается кипяченіемъ K<sub>2</sub>W0<sub>4</sub> съ SiO<sub>2</sub> и легко выдѣляется изъ солей въ видѣ двухъ гидратовъ. Кислота: SiO<sub>2</sub> . 10W0<sub>3</sub> получена при сходныхъ условіяхъ изъ аммонійной соли при избыткѣ солей аммонія; соли ея сильно растворимы, легко распадаются при выпареніи и, выдѣляя небольшое количество SiO<sub>2</sub>, переходятъ въ 12W0<sub>3</sub> . SiO<sub>2</sub> (acide tungsto-silique въ отличіе отъ изомерной ей silico-tungstique), гидратъ которой кристалличень, устойчивъ и легко растворимъ. Соли отличаются формой, содержаніемъ воды и растворимостью. Всѣ 3 кислоты образуютъ соли съ 2 и 4 эквивалентами основанія.



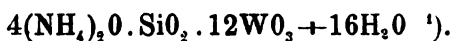
Калийную или натровую соль переводятъ въ закисную ртутную, нерастворимую въ водѣ, дѣйствуютъ на нее HCl и остатокъ Hg удаляютъ H<sub>2</sub>S. Избытокъ HCl удаляютъ выпареніемъ насухо и перекристаллизовкой осадка изъ воды. Безцвѣтные квадрато-октаэдры (29aq). При 36° плавятся, при 53° растекаются и вывѣт-

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1453.

<sup>2)</sup> C. R. 55, 888.

<sup>3)</sup> Marignac. An. Ch. Phys. 4, 8, 5 стр.

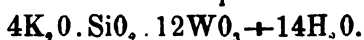
риваются на воздухъ. При 100° теряютъ воду, но не способность растворяться; выше 350°, однако, при полной потерѣ воды лишаются этой способности. Гидратъ, выдѣляющійся послѣ плавленія (22aq), есть комбинація ромбоэдровъ и, такъ какъ одинъ изъ нихъ подчиненъ, то получается habitus кубооктаэдра. Отличается постоянствомъ, на воздухъ не вывѣтривается. Оба гидрата растворимы въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Сложная кислота имѣетъ сильно кислыя свойства, разрушаетъ углекислыя соли, вступая въ соединенія съ щелочами. Эти соли растворимы всѣ, исключая ртутной. Кислоты HNO<sub>3</sub> и HCl не измѣняютъ сложной кислоты; щелочи расщепляютъ ея частицу.



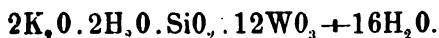
Насыщеніемъ свободной кислоты солями аммонія (идентичное съ описанной Marignac: 7H<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>O · 20WO<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> + 24H<sub>2</sub>O).



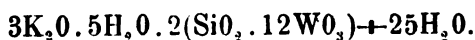
Кипяченіемъ первой соли съ HCl.



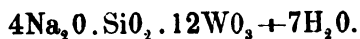
Получена изъ SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> съ HCl; мелкіе кристаллы двойного преломленія.



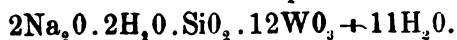
При прибавленіи къ первой K соли HCl; большія гексагональныя призмы.



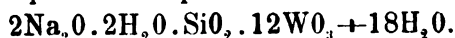
При смѣшеніи выше-описанныхъ K солей; моноклиническія призмы. Въ водѣ растворяются при разложеніи.



Тонкіе игольчатые кристаллы.

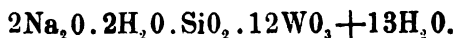


Кристаллы триклинической системы.

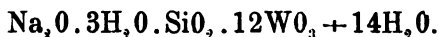


Прямые призмы по виду, на дѣлѣ триклиномерные кристаллы. Кристаллизуются изъ маточнаго раствора послѣ первыхъ.

<sup>1)</sup> Marignac. An. Ch. Phys. (4), 3, 5 стр.



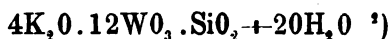
При примѣненіи  $\text{HNO}_3$  вмѣсто  $\text{HCl}$ ; гигроскопическіе тригли-  
номерные кристаллы.



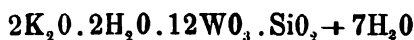
При прибавленіи къ предыдущимъ кристалламъ свободной  
сложной кислоты. Таблички триглинической системы. Получены  
также Ba, Ca, Mg, As, Hg и др. соли. Godeffroi <sup>1)</sup> получилъ соли  
Caе и Rb.



Послѣ выпаренія насухо *desi*—W кислоты остатокъ раство-  
ряють въ водѣ и отфильтровываютъ нерастворившуюся  $\text{SiO}_2$ . Вы-  
дѣляются короткія призмы триглинической системы. При прока-  
ливаніи до  $300^\circ$  онѣ не теряютъ способности растворяться. Соли  
этой кислоты обладаютъ другимъ содержаніемъ воды, другой кри-  
сталлической формой и растворимостью.



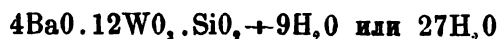
призмы ромбической системы.



короткія призмы или шестисторонніе листочки.



ромбовдры.



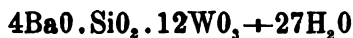
клейкая масса или триглиническія таблички.



кристаллы триглинической системы.



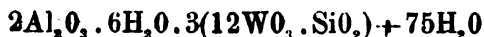
гигроскопическій порошокъ триглинич. системы.



клейкая масса.

<sup>1)</sup> Ber. 9, 1863.

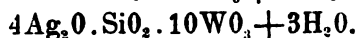
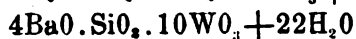
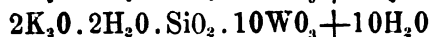
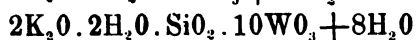
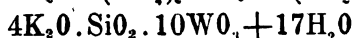
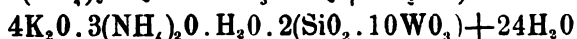
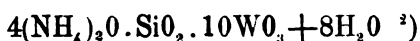
<sup>2)</sup> Maignac. An. Ch. Phys. (4), 3, 5 стр.



призмы триклинической системы.



Эта кислота получена при нагревании кислого вольфрамокислого аммония съ  $\text{SiO}_2$ . Выдѣлившуюся аммонійную соль превращаютъ помощью  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{HgNO}_3$  въ соответствующія нерастворимыя соли, промываютъ водой и разлагаютъ растворомъ  $\text{HCl}$ . Полученная такимъ путемъ свободная кислота представляетъ собой желтое, прозрачное стекло; поглощаетъ влагу на воздухѣ, растворяется въ алкогольѣ и эфирѣ. При  $100^\circ$  теряетъ  $3\text{H}_2\text{O}$  и при прокаливании переходитъ въ нерастворимое состояніе. При нагревании выдѣляетъ кремневую кислоту, переходя во вторую изомерную модификацію кремне-duodécim-вольфрамовой кислоты. Соли получены насыщениемъ этой кислоты углекислыми щелочами.



Ванадіево-кремне-фосфорная кислота

см. ванадіево-фосфо-кремневая кислота стр. 92.

Титано-кремневая кислота.



Въ свободномъ видѣ не выдѣлена. Ея соль получена Haute-feuille 3).



При нагревании смѣси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ . Ромбическія призмы.

1) Marignac. An. Ch. Phys. LXIX, 3 S. 1863 г. 63 стр.

2) Изобрены Marignac.

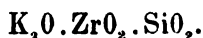
3) A. ch. (4), 4, 163.

Ходъ реакціи авторъ объясняетъ такъ: сначала получается  $TiCl_4$  и кремнекислый Са, затѣмъ уже означенное соединеніе.— При сплавленіи  $SiO_2, TiO_2$  и  $SnO_2$  получены (Bourgeois) <sup>1)</sup> кристаллы, содержащіе всѣ эти три кислоты.

#### Цирконо - кремневья кислоты.



(минераль гіацинтъ или цирконъ). Полученъ Berthier <sup>2)</sup> при нагрѣваніи кремневой кислоты съ гидратомъ окиси цирконія, выпареніемъ растворовъ на сухо и прокаливаніемъ при красномъ каленіи. Кристаллы квадратной системы.



Сплавленіемъ вышеуказаннаго соединенія съ  $K_2CO_3$  и прокаливаніемъ до краснаго каленія (Lévy, Ouvrard) <sup>3)</sup>.



Бѣлый, зернистый порошокъ, полученъ аналогично К соли (W. Gibbs) <sup>4)</sup>.

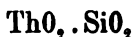


Кристаллическій, нерастворимый въ кислотахъ порошокъ, изоморфный съ соответствующими Sn и Ti соединеніями. Полученъ аналогично К и Na солямъ (Ouvrard) <sup>5)</sup>.



полученъ (Chevreuil) при сплавленіи  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  съ KOH въ серебряномъ тиглѣ при выщелачиваніи продукта водой или же сплавленіемъ  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  съ малымъ количествомъ  $K_2CO_3$ .

#### Торіево - кремневья кислоты <sup>6)</sup>.



---

<sup>1)</sup> Jahresb. 1864 г. 217; C. R. 104, 231; Bul. Soc. Ch. 47, 297; Jahresb. 1867 г. 549.

<sup>2)</sup> An. Ch. 59, 193.

<sup>3)</sup> Ch. Centr. 1891 г. 2, 248 и C. R. 112, 1444.

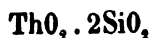
<sup>4)</sup> P. An. 71, 559.

<sup>5)</sup> Ch. C. 1891 г. 2, 415; и C. R. 113, 80 стр.

<sup>6)</sup> Chydenius Jahresb. 1863, 263; P. An. 119, 43 стр.



(минералъ оранитъ или торитъ). Полученъ при сплавленіи  $\text{ThO}_2$  съ  $\text{SiO}_2$ . Мелкія орторомбическія призмы, нерастворимы въ кислотахъ.



при каленіи вышеописаннаго соединенія выше краснаго. Нерастворимы въ кислотахъ кристаллы триклинической системы.

#### Фосфо - кремневая кислота

см. кремне-фосфорная кислота стр. 96.

#### Фосфо - кремне - ванадіева кислота

см. ванадіево-фосфо-кремневая кислота стр. 92.

### Оловянная кислота.

#### Вольфрамо - оловянно - фосфорная кислота

см. вольфрамо-фосфо-оловянная кислота стр. 85.

#### Азотно - оловянная кислота

см. оловянно-азотная кислота стр. 55.

#### Фосфо - оловянные кислоты

см. оловянно-фосфорная кислоты стр. 96.

#### Мышьяково - оловянные кислоты

см. оловянно-мышьяковые кислоты стр. 112.

#### Сурьяно - оловянная кислота

см. оловянно-сурьянная кислота стр. 113.

#### Сѣрно - оловянные кислоты

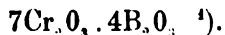
см. оловянно-сѣрные кислоты стр. 41.

#### Селено - оловянная кислота

см. оловянно-селеновая кислота стр. 52.

## Борная кислота.

### Хромо-борная кислота.



Получена при нагревании растворов борной и хромовой кислотъ. Сплавлениемъ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  съ борной кислотой получено соединение, весьма неустойчивое, которое при растворении въ водѣ разлагается.

### Молибдено-борныя кислоты.

Въ 1826 году Berzelius <sup>2)</sup> описалъ соединеніе, состоящее изъ этихъ двухъ кислотъ. Борная кислота растворяетъ  $\text{MoO}_3$ , и при избыткѣ послѣдней растворъ дѣлается непрозрачнымъ и клейкимъ. Замѣтно выдѣленіе бѣлаго гидрата. Отфильтрованная жидкость безцвѣтна и при извѣстной концентраціи выдѣляетъ кристаллы. Винный спиртъ растворяетъ борную кислоту съ весьма малымъ содержаніемъ молибденовой, выдѣляя желтый порошокъ.

Р. Мауго <sup>3)</sup> описалъ нѣсколько солей сложной кислоты, которыя онъ получилъ, растворяя  $\text{MoO}_3$  въ бурѣ, тогда какъ свободную борно-молибденовую кислоту, если она и существуетъ, выдѣлить очень трудно <sup>4)</sup>. На этомъ пути, говорить онъ, получаютъ полибораты и соль  $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} + 22\text{H}_2\text{O}$ . <sup>5)</sup> При смѣшеніи раствора бурѣ съ растворомъ молибденокислаго аммонія  $[7\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}]$  получаютъ послѣ кристаллизаціи тонкія иглы, но анализъ показываетъ, что онѣ не содержатъ борной кислоты и имѣютъ составъ:  $3\text{MoO}_3(\text{NH}_4 \cdot \text{Na})\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

### Вольфрамо-борныя кислоты.

Рядомъ изслѣдованій съ 1880 г. Klein <sup>6)</sup> весьма хорошо и

<sup>1)</sup> 1893 г. Dammer III В. стр. 585.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. Ch. N 8, 3, 88 стр.

<sup>3)</sup> Bul. Soc. Ch. (2), 33, 564.

<sup>4)</sup> Gaz. Ch. It. 11, 214.

<sup>5)</sup> В. Ch. G. 1881 г. 1379 стр.

<sup>6)</sup> Ber. 19, I, 819; C. R. 96, 1054; C. R. 91, 415; Bul. soc. ch. 33, 466; C. R.

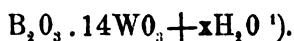
подробно описалъ соединенія этихъ кислотъ. F. Maugé <sup>1)</sup>, начавшій въ то время работать надъ В—W соединеніями, уступилъ эту область Klein. Какъ хорошій аналитикъ и кристаллографъ Klein строго охарактеризовалъ почти всѣ соединенія этого ряда не только данными состава, но и кристаллической формой. Въ этомъ ряду описаны подробно 3 кислоты: боръ-quatuordecim, duodecim и повеш-вольфрамовыя, хотя упоминается о существованіи decim и septem-вольфрамовыхъ кислотъ, соли которыхъ выдѣлены, но свободныя кислоты не изолированы. Недостатокъ методовъ въ опредѣленіи борной кислоты былъ, вѣроятно, причиной выдѣленія ихъ въ особые ряды, и позднѣйшіе изслѣдователи, можетъ быть, найдутъ возможнымъ, говоритъ авторъ, отнести ихъ къ тремъ хорошо изслѣдованнымъ сложнымъ кислотамъ. Позднѣйшихъ работъ въ этой области не существуетъ. Методы полученія тѣ-же, что и указанные выше: свободная кислота получена изъ Na солей разложеніемъ соляной кислотой или же изъ нерастворимой ртутной соли—разложеніемъ HCl. Соли получены или изъ свободной кислоты насыщеніемъ ея углекислыми щелочами, или кипяченіемъ вольфрамокислыхъ и борнокислыхъ солей. Онѣ кристалличны, хорошо растворимы въ водѣ безъ разложенія и многія изоморфны съ метавольфрамокислымъ баріемъ. Кристаллъ послѣдняго, введенный въ пересыщенный растворъ этихъ солей, вызываетъ кристаллизацію борно-вольфрамокислаго барія. Подобное открытіе не позволяетъ, однако, причислить соединенія комплексныхъ кислотъ къ изоморфнымъ смѣсямъ, говоритъ Klein, оттого что точныя отношенія компонентъ, прекрасная кристаллическая форма многихъ неизоморфныхъ солей, наконецъ устойчивость при повторныхъ кристаллизаціяхъ заставляютъ причислить эти соединенія къ особому классу сложныхъ кислотъ.

---

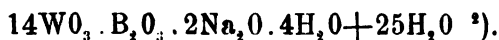
1880, 1070; C. R. 1880, 495; C. R. 1881, 492; Bul. soc. ch. 33, 568; Bul. soc. ch. 34, 23; Bul. soc. ch. 36, 517; Bul. soc. ch. 36, 547; Bul. soc. ch. 37, 202; Bul. soc. ch. 38, 495; Bul. soc. ch. 36, 205; Bul. soc. ch. 39, 581; Bul. soc. ch. 42, 109; C. R. 99, 35; An. Ch. Phys. 1883 г. 28, (5), 310.

<sup>1)</sup> Bul. soc. ch. 33, 565.

Кислота борно-quatuordecim-вольфрамовая  
и ея соли.



Къ раствору вольфрамоксида Na прибавляютъ при нагреваніи борную кислоту, которая легко растворяется. Жидкость, обработанная HCl, остается прозрачной и послѣ сильной концентрации выдѣляетъ полибораты, въ которыхъ преобладаетъ бора. Фильтратъ даетъ растворъ сложной кислоты таковой плотности, что кварцъ плаваетъ по его поверхности. Въ холодномъ мѣстѣ растворъ превращается нацѣло въ родъ кашицы. Ни въ безвоздушномъ пространствѣ, ни при нагреваніи не удалось выдѣлить кристалловъ: Klein получалъ всегда плотную, вязкую массу, которая при раствореніи въ водѣ разлагалась отчасти, выдѣляя гидратъ вольфрамовой кислоты. Второй методъ полученія свободной кислоты изъ соли  $\text{HgNO}_3$  дѣйствіемъ соляной кислоты и  $\text{H}_2\text{S}$  привелъ къ тому же результату. Осаждается бѣлый гидратъ, за нимъ въ видѣ шестигранныхъ призмъ кислая соль, а растворъ при сильной концентрации обращается въ липкую, вязкую массу.



Блестящія шестигранныя призмы въ комбинаціи съ пирамидами. Получены дѣйствіемъ  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  на борную кислоту. Соль легко кристаллизуется и постоянна. (Klein колеблется въ выборѣ формулы; его анализы подходятъ одинаково къ  $15\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 21\text{aq}$  и къ  $12\text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 27\text{aq}$ .)



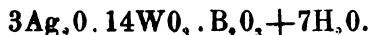
Получена изъ Na соли прибавленіемъ  $\text{BaCl}_2$ . Бѣлая, ноздреватая масса.



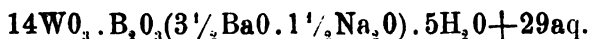
При дѣйствіи на Ba соль  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Шестигранныя призмы съ плоской пирамидой (микроскопическій осадокъ).

) Klein. V. Soc. Ch. 37, 202; C. R. 96, 1054; An. Ch. Phys. 28, (5), 350 стр. 1868 г.

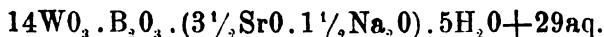
) Кристаллы измѣрены (Klein).



Дѣйствиємъ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  на баритовую соль. Аморфный и нерастворимый осадокъ.

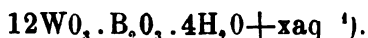


Октаэдрическіе кристаллы, полученные при дѣйствиі  $\text{BaCl}_2$  на растворъ  $\text{Na}$  соли въ присутствіи свободной кислоты (формула этой соли:  $12\text{W}\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ba} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 25\text{aq}$ )?



Полученъ прибавленіємъ  $\text{SrCl}_2$  при тѣхъ же условіяхъ, какъ и  $\text{Ba}$ — $\text{Na}$  соль. Ромбоэдры, сильно дѣйствующіе на поляризованный лучъ.

Соли боръ - duodécim - вольфрамовой кислоты.



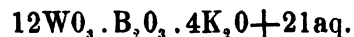
Свободная кислота вслѣдствіе неустойчивости соединенія получена быть не могла. Соли получены Klein.



При нагрѣваніи ( $\text{KH}_2\text{B}_3\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) съ гидратомъ вольфрамовой кислоты. При большой концентраціи выдѣляются гладкіе, игольчатые кристаллы рядомъ съ гидратомъ борной кислоты.



Прибавленіємъ къ концентрированному, горячему раствору калийной соли  $\text{BaCl}_2$ . Толстые октаэдрическіе кристаллы формы кубооктаэдровъ.



Изъ маточнаго раствора вышеописанной калийной соли. Весьма растворимыя прямоугольныя таблички.

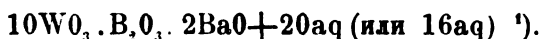
Соли боръ - décim - вольфрамовой кислоты.



<sup>1)</sup> Klein. 1883 г. An. Ch. Phys. 28, (5), 350 и C. R. 96, 1054.

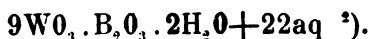
<sup>2)</sup> Klein. 1884 г. C. R. 99, 35 и 474; An. Ch. Phys. 28, (5), 350; B. S. Ch 33 466 и 34, 23.

При избыткѣ вольфрамовой кислоты нагреваніе съ бурой да-  
етъ по истеченіи нѣсколькихъ часовъ прозрачный растворъ, изъ  
котораго выдѣляются послѣ концентрированія кристаллы весьма  
сильно растворимой соли клиноромбической системы; они очень  
гигроскопичны.

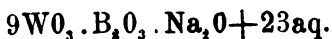


Получены при дѣйствіи паравольфрамоксида Na на борную  
кислоту по прибавленіи  $BaCl_2$  и  $HCl$  вмѣстѣ съ солью  $9W$ —ки-  
слоты. Неправильныя призмы; послѣ внимательнаго изслѣдованія  
оказываются комбинаціей ромбоэдровъ, весьма непостоянны и  
при кристаллизаціи изъ воды обращаются въ соль  $B$ —повеш— $W$   
кислоты.

Боръ-повеш-вольфрамовая кислота и ея соли.



Этотъ рядъ отличается большимъ постоянствомъ, хорошо кри-  
сталлизуется и можетъ быть безъ разложенія перекристаллизованъ,  
не смотря на большую растворимость солей. Соли обладаютъ спо-  
собностью осаждать пептоны и алкалоиды.—Свободная кислота  
была получена: 1) при выпареніи до суха раствора *quatuordecim*—  
кислоты и раствореніи остатка въ водѣ, 2) при разложеніи соля-  
ной кислотой ртутной соли, полученной дѣйствіемъ  $HgNO_3$  на  
смѣшанныя  $Ba$ — $Sr$  соли *quatuordecim*—кислоты, 3) разложеніемъ  
баритовой соли этой сложной кислоты вычисленнымъ количествомъ  
 $H_2SO_4$ . Октаэдры квадратной системы; двойное преломленіе по  
одной оси. Хорошо сохраняются, окрашены въ желтый цвѣтъ;  
рѣдко—безцвѣтны.



При повторномъ выпареніи натровой соли *quatuordecim*—ки-  
слоты въ присутствіи  $HCl$  или прибавленіемъ къ натровой соли  
 $B$ — $14W$  кислоты свободной борно -  $9$  - вольфрамовой кислоты.  
Кристаллы изоморфны съ свободной кислотой. Оптическая ось  
 $\perp$  въ плоскости  $P$ .

<sup>1)</sup> Klein. Bul. Soc. Ch. 34, 23 и C. R. 99, 35 и 492.

<sup>2)</sup> Измѣреніи Klein.



Въ кипящій растворъ буры вводятъ гидратъ вольфрамово кислоты, который растворяется, только не сполна. При известной концентрации выдѣляются клиноромбическія пластинки.



Получена изъ баритовой соли введеніемъ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Изоморфна съ кислотой.



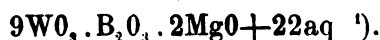
Получена или двойнымъ разложеніемъ, исходя изъ баритовой соли, или при дѣйствіи борной кислоты на паравольфрамокислый К. Шестигранная призма.



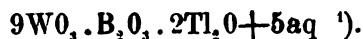
Квадратной системы. Получены изъ натровой соли дѣйствіемъ  $\text{BaCl}_2$ . Кристаллы изоморфны съ свободной кислотой.



Раствореніемъ углекислаго кальция въ борно - вольфрамовой кислотѣ. Неправильныя призмы, иногда съ другими плоскостями на бокахъ.



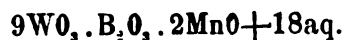
Дѣйствіемъ сѣрнокислаго магнія на баритовую соль сложной кислоты. Изъ плотнаго раствора кристаллизуются призмы клиноромбической системы.



Дѣйствіемъ сѣрнокислаго талія на Ва соль. Двуосные кристаллы. Орторомбическія призмы.



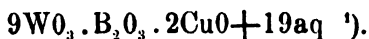
Дѣйствіемъ  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  на Ва соль. Квадратныя пластинки. Микрокристалличны.



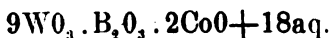

---

<sup>1)</sup> Измѣрены Klein.

Розовые красивые кристаллы ромбической системы.



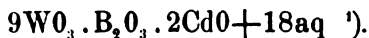
Блѣдно-голубые прекрасные кристаллы триклинической системы.



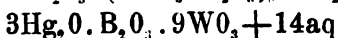
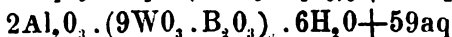
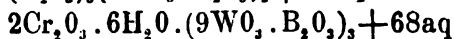
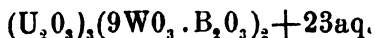
Дѣйствиємъ сѣрнокислаго кобальта на Ва соль.



Клиноромбической системы. Получены аналогичнымъ путемъ.



Пластинки или октаэдры орторомбич. системы. Свѣтло-желтый растворъ достигаетъ огромной плотности прежде, нежели выдѣлять кристаллы, и потому употребляется для анализовъ горныхъ породъ по методу Fouqué и Thoulet.



Соли Zn, Li, Di, Cs, Se и др. получены также Klein. Анализы не приведены.

Соль борно-септем-вольфрамовой кислоты.



При нагреваніи растворовъ В—12W кислоты съ HCl получаютъ кристаллы клиноромбической системы указанного состава.

#### Фосфо-борная кислота

см. борно-фосфорная кислота стр. 95.

#### Сѣрно-борныя кислоты

см. борно-сѣрныя кислоты стр. 41.

#### Фтороводородно-борная кислота

см. борная и фтороводородная кислоты стр. 22.

---

<sup>1)</sup> Измѣренн Klein.

<sup>2)</sup> Klein. Bul. soc. Ch. 35, 495.



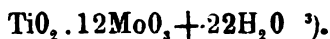
## ВТОРАЯ ЧАСТЬ.

Вторая часть систематическаго обзора содержитъ въ себѣ сложныя кислоты, образованныя конденсаціей металлическихъ кислотъ. Онѣ не такъ устойчивы, многія существуютъ только въ видѣ солей, и принадлежать преимущественно соединеніямъ вольфрама, молибдена и ванадія.

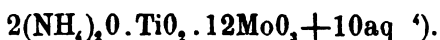
### Титановая кислота.

#### Молибдено-титановыя кислоты.

Открытіе этихъ кислотъ принадлежитъ R. Lesage <sup>1)</sup>, преждевременная смерть котораго оставила эти изслѣдованія незаконченными. Аналитическія (колич.) данныя относятся только къ Ti—W кислотамъ. Ditte <sup>2)</sup> получилъ соединеніе кислотъ Mo и Ti въ весьма простомъ отношеніи. За послѣднее время болѣе подробное описаніе этого ряда дано Péc hard <sup>3)</sup>.



Получена разложеніемъ ртутной соли HCl или же изъ эфирнаго раствора аммонійной соли, слегка подкисленнаго HCl. Прекрасныя золотисто-желтыя призмы. Растворимы безъ разложенія въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ.



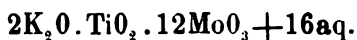
<sup>1)</sup> По сообщенію D. Klein. Bul. Soc. Ch. (2). 36, 17.

<sup>2)</sup> C. R. 104, 172.

<sup>3)</sup> 1894 г. C. R. 117, 788—90.

<sup>4)</sup> Péc hard. C. R. 112, 1234.

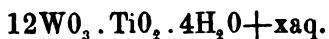
Дѣйствиємъ титано-фтористаго аммонія на молибденокислый аммоній; при нагрѣваніи выпадаетъ желтый, кристаллическій осадокъ, состоящій изъ оптически дѣятельныхъ октаэдровъ, хорошо растворимыхъ въ водѣ и кислотахъ, но не растворимыхъ въ щелочахъ.



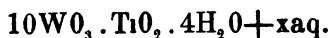
При прибавленіи KCl къ раствору аммонійной соли. Желтыя призмы.

#### Вольфрамо - титановыя кислоты.

Описаны Lesage <sup>1)</sup> въ видѣ 4—основныхъ кислотъ тетрадецим- и дуодецим-вольфрамовыхъ.



Получена по методу Maignas, т.-е. нагрѣваніемъ растворовъ  $W O_3$  и  $TiO_2$  въ видѣ гидратовъ въ солянокисломъ растворѣ или же нагрѣвая соли этихъ кислотъ, перевода затѣмъ щелочную комплексовую соль въ ртутную и дѣйствуя на послѣднюю HCl.



Полученіе аналогично предшествующему, но количество  $W O_3$ ,  $H_2O$  берется меньшее. Изслѣдованіе не закончено.

#### Цирконо - титановая кислота.

Калийная соль получена Berzelius <sup>2)</sup> при нагрѣваніи растворовъ  $TiCl_4$  и  $ZrCl_4$  при прибавленіи  $K_2SO_4$  къ раствору.

Кремне-титановыя кислоты стр. 119. Азотно-титановая кислота стр. 54. Фосфо - титановыя кислоты стр. 92. Сѣрно - титановыя кислоты стр. 39. Фтороводородно-титановая кислота стр. 21.

---

<sup>1)</sup> Bul. Soc. Ch. (2), 36, 17.

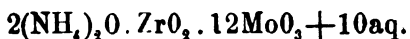
<sup>2)</sup> Lehrbuch. d. Ch. 3 Band, V, 87 стр.

### Цирконовая кислота.

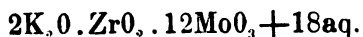
Молибдено - цирконовая кислота <sup>1)</sup>.



Получена изъ ртутной соли разложениемъ соляной кислотой или изъ Am соли встряхиваниемъ въ эфирномъ растворѣ съ минеральными кислотами.



Получены при нагреваніи растворовъ цирконо - фтористаго аммонія съ молибденокислымъ аммоніемъ. Октаэдры.



Получены при разложениі аммонійной соли дѣйствиемъ хлористаго кали.

### Титано - цирконовая кислота

см. цирконо-титановая кислота стр. 130.

Кремне - цирконовыя кислоты стр. 120. Азотно - цирконовая кислота стр. 54. Фосфо-цирконовыя кислоты стр. 93. Мышьяково-цирконовая кислота стр. 111. Сѣрно-цирконовыя кислоты стр. 40. Селено-и селенисто-цирконовыя кислоты стр. 51.

### Торіева кислота.

Кремне - торіевы кислоты стр. 120. Фосфо - торіевы кислоты стр. 94. Селенисто-торіевы кислоты стр. 52.

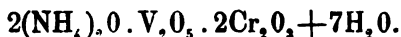
### Ванадіева кислота.

#### Хромо - ванадіевы кислоты.

Работы Ditte <sup>2)</sup> въ 1886 году надъ ванадіемъ и его соединеніями указали на существованіе этого ряда; дано описаніе соли:

<sup>1)</sup> Péchard. C. R. 1894 г. 117, 788—790 стр.

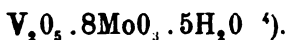
<sup>2)</sup> C. R. 102, 1105 стр.



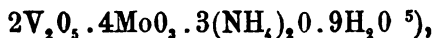
Хромокислый аммоній при нагрѣваніи растворяетъ значительное количество ванадіевой кислоты. Насыщенный такимъ образомъ растворъ имѣетъ темно-красный цвѣтъ и послѣ концентрирования выдѣляетъ большіе игольчатые кристаллы краснаго цвѣта. При 60° соль разлагается:  $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (2\text{NH}_4)_2\text{O} = 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3.$

#### Молибдено-ванадіевыя кислоты.

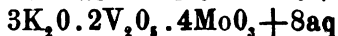
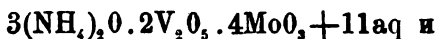
Сходство характеровъ элементовъ Мо и W заставляло думать, что существуютъ аналогичныя W—Vd кислотамъ кислоты Мо—W. Въ 1884 году работы W. Gibbs <sup>1)</sup> и вслѣдъ за ними диссертация Milch <sup>2)</sup> выяснили характеръ этихъ соединений. Friedheim <sup>3)</sup> въ 1891 году провѣрилъ указанія предшественниковъ. Работы Gibbs, Milch и Ditte оказались неточными, и изъ соединений, полученныхъ этими авторами, существуетъ на дѣлѣ только одно. Пренія изысканія приводятъ къ:



Исходя изъ аммонійной соли состава:



полученной въ видѣ шелковистыхъ иголъ при дѣйствии красной ванадіевой кислоты на молибденокислый аммоній при нагрѣваніи, Ditte выдѣлилъ свободную кислоту, разлагая Am соль царской водкой. Кристаллы — прозрачныя, оранжево-красныя иголки. Gibbs и Milch выдѣлили только рядъ солей, въ которыхъ  $\text{V}_2\text{O}_5$ :  $\text{MoO}_3$  колеблется между 1:2, 1:6, 1:8, 1:12, 1:18.



получены дѣйствиємъ  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  на  $\text{MoO}_3$  при кипяченіи на

<sup>1)</sup> Am. Ch. J. V, 369.

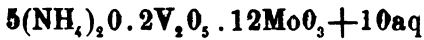
<sup>2)</sup> Dis. Berlin. 1887 г.

<sup>3)</sup> Ber. 24, 1174 стр.

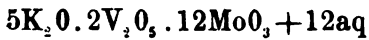
<sup>4)</sup> Ditte 1886 г. C. R. 102, 757.

<sup>5)</sup> Ditte 1886 г. C. R. 102, 1019 стр.

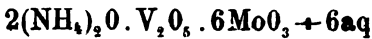
водной банѣ. Побочнымъ продуктомъ является  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{aq}$ .  
Свѣтло-желтыя иглы (Milch).



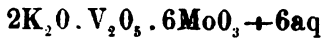
(Milch) получены продолжительнымъ кипяченіемъ  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  съ  $\text{MoO}_3$  при выдѣленіи гидрата ванадіевой кислоты. Желтые, легко растворимые кристаллы.



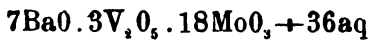
(Milch) при продолжительномъ нагрѣваніи  $\text{MoO}_3$  съ  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ . Желтые, трудно растворимые кристаллы.



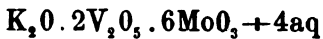
(Milch, по Gibbs—+5aq) при нагрѣваніи  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3$  съ  $\text{V}_2\text{O}_5$ . При выдѣленіи гидрата Мо кислоты образуется осадокъ трудно растворимыхъ, желтыхъ кристалловъ.



(Milch; Gibbs) при нагрѣваніи  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ . Трудно растворимые, кристаллическіе агрегаты.



(Gibbs) при дѣйствіи  $\text{BaCl}_2$  на холоду на растворы  $5\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$  и  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3$ . Въ видѣ желтыхъ кристалловъ.

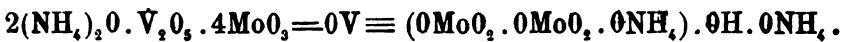


(Milch) получены при нагрѣваніи  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$  съ  $\text{V}_2\text{O}_5$  при выдѣленіи гидрата Мо кислоты. Красные, ромбическіе кристаллы рядомъ съ  $3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3 + 8\text{aq}$ , бѣлыми, растворимыми иглами, и  $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3 + 12\text{aq}$ .



Зернистые, желтые кристаллы; получены дѣйствіемъ  $\text{MoO}_3$  на паравольфраматы въ присутствіи  $\text{BaCl}_2$ .

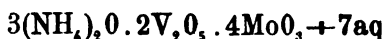
По изслѣдованіямъ Friedheim существуютъ только слѣдующія соли:



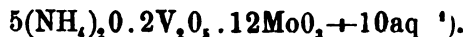
При дѣйствіи ванадіевой кислоты на молибденоокислый аммоній. При томъ же взаимодействіи Milch получилъ желтый, кри-

<sup>1)</sup> Gibbs Am. Ch. J. 4, 317; 5, 861 и 891 стр.

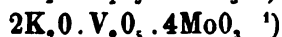
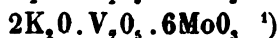
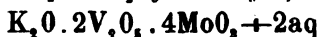
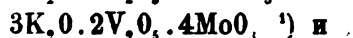
сталический продукт:  $10(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 + 10\text{aq}$ , который оказался смѣсью. При опытахъ Friedheim замѣчено выдѣленіе упомянутого соединенія изъ темно - желтаго раствора вмѣстѣ съ гидратомъ Мо кислоты. Маточный растворъ даетъ при дальнѣйшей концентраціи:  $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{MoO}_3 + 7\text{aq} = 0\text{V} \equiv (0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{NH}_4)0\text{H} \cdot 0\text{NH}_4$  (Friedheim) ( $+5\text{aq}$ —Gibbs). Соединеніе это получено Gibbs и Milch при дѣйствіи Мо кислоты на ванадіево-кислый аммоній. Если, говорить Gibbs, приостановить кипяченіе, какъ только Мо кислота перестанетъ растворяться, то получатся зеленоватые кристаллы:  $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 + 7\text{aq}$ . Однако Friedheim полагаетъ, что Gibbs имѣлъ тогда дѣло съ нисшими окислами, и всѣ попытки получить однородное тѣло подобнаго состава не привели ни къ какимъ результатамъ.



(Milch, по Friedheim  $+11\text{aq}$ ). Соль эта получена при условіяхъ, гдѣ Gibbs указываетъ на образование  $8(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3$ . Friedheim удалось получить, соблюдая тѣ же условія, это соединеніе въ видѣ кристалловъ свѣтло-желтаго цвѣта. Реакція идетъ при образованіи кислаго ванадата, такъ какъ  $\text{MoO}_3$  отнимаетъ его основаніе, и въ результатѣ образуются:  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ , которые уже конденсируются, какъ указано:  $0\text{R} \cdot 0\text{H} - 0\text{V} - 0 - 0\text{V} = (0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{R})_2$ ,



Если вносить  $\text{MoO}_3$  въ кипящій растворъ ванадіевокислой соли, то, по указаніямъ Gibbs, должно получиться или  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$  или  $7(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 + 15\text{aq}$ . Friedheim объясняетъ такой составъ неточностью анализомъ; однородное тѣло, полученное при такомъ взаимодействіи, имѣетъ, по его мнѣнію, слѣдующее строеніе:  $(0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{R})_2 = \text{V} \equiv (0\text{V} \cdot 0\text{R} \cdot 0\text{H} \cdot 0) \cdot (0\text{MoO}_2 \cdot 0\text{R})_2$ ,



' ) Friedheim.

также и Na соли всѣхъ четырехъ типовъ. При дѣйстви BaCl<sub>2</sub> на любое изъ соединений: 5R<sub>2</sub>O. 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 12MoO<sub>3</sub>, или 4R<sub>2</sub>O. 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 12MoO<sub>3</sub>, всегда получается соль:



въ прекрасныхъ желтыхъ кристаллахъ. Отношеніе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub> = 1:2, но количество основанія заставляетъ разсматривать этотъ продуктъ, какъ происшедшій изъ BaO. 3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 6 (BaO. 3MoO<sub>3</sub>) или какъ изоморфную смѣсь (Friedheim) <sup>2)</sup>; несоотвѣтствіе состава баритовыхъ солей съ исходными солями не разъ было уже наблюдаемо Radau, Manasse и даже Svanberg и Struve <sup>3)</sup>.

Молибдено-ванадіево-фосфорныя кислоты  
см. молибдено-фосфо-ванадіевы кислоты стр. 69.

#### Вольфрамо-ванадіевыя кислоты.

Berzelius <sup>4)</sup> не получилъ этихъ соединений; онъ описываетъ только «вольфрамоокислую окись ванадія». Открытіе этого ряда относится къ 1868 году, когда Rammelsberg <sup>5)</sup> описалъ соединеніе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. WO<sub>3</sub>. 3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 6H<sub>2</sub>O, полученное при нагрѣваніи вольфрамо- и ванадіевокислаго Am. Изъ темно-краснаго раствора, подкисленнаго уксусной кислотой, выдѣляются кубооктаэдры вышеуказаннаго состава, растворимые въ водѣ и разлагающіеся при нагрѣваніи. Изслѣдуя въ 1886 году соли ванадія Ditte <sup>6)</sup> получилъ



при нагрѣваніи раствора вольфрамокислаго аммонія, насыщеннаго ванадіевой кислотой. Изъ концентрированнаго раствора выдѣляются темнокрасныя октаэдры, легко растворимыя безъ разложенія; однако, прокаливанія они не выдерживаютъ и выдѣляютъ амміачныя пары. Около того же времени появляется рядъ работъ

<sup>1)</sup> An. Ch. Ph. 240, 57.

<sup>2)</sup> An. Ch. Ph. 251, 114.

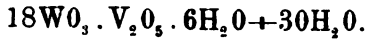
<sup>3)</sup> Jahr. 1847, 8, 408 стр.

<sup>4)</sup> Lehrbuch. 1856 г. 8, 1054 стр.

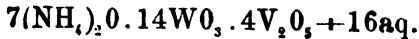
<sup>5)</sup> Zeit. Ch. 728 стр. и Ber. 1, 161.

<sup>6)</sup> C. R. 102, 1019.

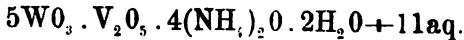
Gibbs <sup>1)</sup>, которому удалось выдѣлить рядъ свободныхъ сложныхъ кислотъ:



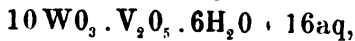
При нагреваніи  $5(NH_4)_2O . 12W_0$ , съ метаванадіевокислымъ аммоніемъ получаютъ нижеслѣдующую аммонійную соль, изъ которой дѣйствіемъ царской водки выдѣляется свободная сложная кислота



Выдѣляется въ видѣ матовыхъ иголъ при взаимодействіи полисоединеній W и Vd. При нагреваніи съ  $AgNO_3$ , выпадаетъ красный осадокъ; дѣйствіемъ соляной кислоты изъ него получаютъ:



Изъ этой соли царской водкой выдѣляютъ двѣ свободныя кислоты, — вышеуказанную и



которая можетъ быть получена также изъ ванадіевой и вольфрамовой кислотъ при нагреваніи въ кислотъ растворѣ или же изъ  $BaW_0$ , и  $NH_4VO_3$  при дѣйствіи  $H_2SO_4$ .

Послѣдующія работы выяснили, что всѣ эти соединенія—только смѣси, но что существуютъ ряды вольфрамо-ванадіевыхъ кислотъ, до тѣхъ поръ не открытые. Работы принадлежатъ Rosenheim <sup>2)</sup> (1888 г.), Rothenbach <sup>3)</sup> (1890 г.) и Löwy & Friedheim <sup>4)</sup> (1894 г.). Всѣ онѣ сдѣланы подъ руководствомъ Friedheim и потому носятъ характеръ его возрѣвній. Всѣ сюда относящіяся соединенія Friedheim разсматриваетъ, какъ особый рядъ двойныхъ солей, составъ которыхъ можетъ быть приведенъ къ тремъ главнымъ типамъ:  $5R_2O . 6W_0, . 3V_2O_5$ ;  $4R_2O . 12W_0, . 3V_2O_5$ ;  $6R_2O . 12W_0, . 3V_2O_5$ .

Остальные соединенія приняты за изоморфныя смѣси только потому, что составъ ихъ не подходитъ къ даннымъ типамъ и возрѣвнью Friedheim. Свободной кислоты не выдѣлено; Rothenbach совершенно обходитъ этотъ вопросъ, а Rosenheim вскользь упоминаетъ, что получение свободной кислоты изъ баритовой соли

<sup>1)</sup> Proceed. 18, 232; Am. J. 4, 377 и 5, 361 и 391 стр.; Ch. News. 49, 155 стр.

<sup>2)</sup> Dissert.; Ber. 23, 1505; An. Lieb. 1889 г. 251, 197.

<sup>3)</sup> Ber. 23, 3050.

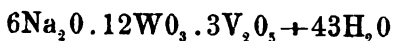
<sup>4)</sup> Z. an. Ch. VI, I, 11.



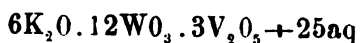
не удалось; «впрочем», говорить онъ, «существованіе ея не нужно для объясненія происхожденія этихъ двойныхъ солей»<sup>1)</sup>.



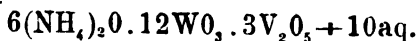
Въ реакцію входятъ метавольфраматы (Rosenheim); однако, какъ показали послѣдующіе опыты, прямой синтезъ изъ  $2R_2O \cdot 4WO_3$  и  $R_2O \cdot V_2O_5$  оказывается невозможнымъ; потому слѣдуетъ, по мнѣнію Friedheim, утроить формулу  $6R_2O \cdot 12WO_3 \cdot 3V_2O_5$ ; комплексъ разсматривается, какъ образовавшійся изъ  $5R_2O \cdot 12WO_3 + R_2O \cdot 3V_2O_5$ , т.-е. изъ паравольфрамата и триванадата. Строеніе:  $0V \equiv (0K \cdot 0H)0 - V \equiv (0VO_2 \cdot 0R)_3 - 0V = (0WO_2 \cdot 0R)(0WO_2 \cdot 0WO_2 \cdot 0R)$ <sup>3)</sup>.



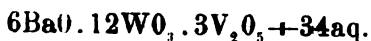
получается дѣйствіемъ гидрата ванадіевой кислоты на соль  $3Na_2O \cdot 7WO_3$  при нагрѣваніи. Оранжевый растворъ выдѣляетъ значительное количество большихъ оранжево-красныхъ кристалловъ, которые на воздухѣ вывѣтриваются, реагируютъ нейтрально и даютъ съ Ag и Fe солями темные кристаллическіе осадки.



(Rosenheim, Rothenbach). Изъ  $3K_2O \cdot 7WO_3$  и гидрата ванадіевой кислоты или же сплавленіемъ этой соли съ тѣмъ же гидратомъ. Кристаллы ассиметрическіе, отъ 1 до 10 mm длиной, краснаго цвѣта; вывѣтриваются на воздухѣ.



(Rosenheim, Rothenbach). При дѣйствіи солей аммонія на смѣсь вольфрамовой и ванадіевой кислотъ. Темно-красный растворъ выдѣляетъ эту соль въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ: сначала выдѣляются большіе оранжевые, затѣмъ гранатовые маленькіе кристаллы.



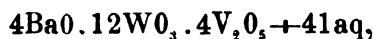
(Rosenheim, Rothenbach) получены изъ натровой соли дѣйствіемъ  $BaCl_2$  или изъ кислаго вольфрамовокислаго барія и гидрата ванадіевой кислоты. Прекрасные оранжевые, прозрачные кристал-

<sup>1)</sup> Einleitung Dis. 1888.

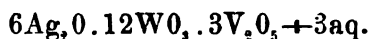
<sup>2)</sup> An. Lieb. 252, 203 стр.

<sup>3)</sup> Friedheim. 17 мая. Z. an. Ch. 1894.

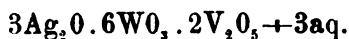
лы, связанные въ агрегаты. Легко вывѣтриваются. Рядомъ съ ними въ маленькихъ кристаллахъ получается соль, анализъ которой далъ



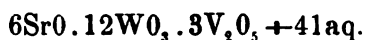
что однако вслѣдствіи недостатка матеріала авторъ установленнымъ не считаетъ (Rosenheim).



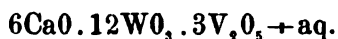
(Rosenheim, Rothenbach). Пурпурно-красный объемистый кристаллическій осадокъ; образуется изъ натровой соли дѣйствіемъ  $\text{AgNO}_3$  въ присутствіи  $\text{HNO}_3$ . Изъ маточнаго раствора этой соли послѣ концентраціи надъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выдѣлились карминообразные кристаллы.



(Rosenheim) почти не растворимы въ водѣ и при прибавленіи азотной кислоты тотчасъ разлагаются.



Темно-красные, бородавчатые кристаллы; получены при дѣйствіи  $\text{SrCl}_2$  на натровую соль. Rothenbach даетъ имъ гораздо болѣе сложный составъ:  $3(5\text{SrO} \cdot 12\text{W}_2\text{O}_7) + 2(5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SrO}) + 122\text{aq}$  <sup>1)</sup>.



Изъ азотнокислаго кальція и натровой соли сложной кислоты.



Соль получена изъ сѣрновислой мѣди и натровой соли сложной кислоты. Коричневая, кристаллическая масса.

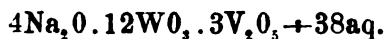


Разсматривается Friedheim, какъ метавольфрамо-триванадатъ на основаніи того, что соли этого ряда кислотами не осаждаются, что считается отличительнымъ признакомъ присутствія метавольфрамовислыхъ солей <sup>2)</sup>. Строеніе этихъ солей <sup>3)</sup>:  $0\text{V} \equiv (\text{OR} \cdot \text{OH})\text{O} - 0\text{V} = (\text{OWO}_2 \cdot \text{OWO}_2 \cdot \text{OR})\text{O} - 0\text{V} = (\text{OWO}_2 \cdot \text{OWO}_2 \cdot \text{OR})_2$ .

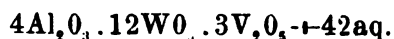
<sup>1)</sup> Ber. 23, 3050.

<sup>2)</sup> Ber. 23, 1510 стр.

<sup>3)</sup> 1894 г. X сообщеніе Friedheim. Zeitsch. anorg. Ch.



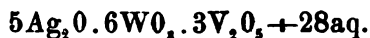
Получена Rothenbach <sup>1)</sup> при дѣйствіи мета- или паравольфрамоксилаго натрія на гидратъ ванадіевоѣй кислоты. Взаимное разложение происходит по законностямъ, указаннымъ Manasse и Radau. Rothenbach даетъ этому соединенію составъ:  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{W}\text{O}_3) + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 38\text{aq}$



Оранжевый осадокъ кубическихъ кристалловъ. Получается дѣйствіемъ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  на натровую соль сложной кислоты.



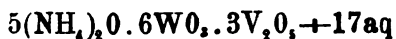
Соединенія этого ряда извѣстны съ 1894 года благодаря работамъ Friedheim <sup>2)</sup>. Онъ разсматриваетъ ихъ, какъ соединенія  $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{W}\text{O}_3 + 2\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$  и даетъ имъ строеніе:  $0\text{V} \equiv (\text{OR} \cdot \text{OH}) \cdot \text{O} - \text{V} \equiv (\text{OW}\text{O}_2 \cdot \text{OR})_2 \cdot \text{O} - \text{OV} - \text{OH} \cdot \text{OR}$ . Получены при смѣшеніи мета-вольфрамовъ съ ванадіевокислыми солями. Мета-соединеніе отнимаетъ у ванадата основаніе, обращаясь въ болѣе основную соль и обращая ванадатъ въ болѣе кислую. При этомъ должно было бы образоваться  $5\text{R}_2\text{O} \cdot 12\text{W}\text{O}_3 + \text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 = 6\text{R}_2\text{O} \cdot 12\text{W}\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ , что и было замѣчено на самомъ дѣлѣ. Если же реакція идетъ съ  $\text{AgNO}_3$ , то это соединеніе, хотя и образуется, но въ такой неустойчивой формѣ, что легко переходитъ въ:



Эта соль получается при дѣйствіи кислой вольфрамоксилой соли на нормальную ванадіевокислую соль. Перегруппировки такого рода весьма нерѣдки и ведутъ къ образованію разнообразнѣйшихъ продуктовъ конденсаціи.

Получены:  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{W}\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 39\text{aq}$  кристаллическій порошокъ.  $5\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{W}\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 27\text{aq}$  призмы.

Внѣ этихъ рядовъ:



ромбоэдры.

<sup>1)</sup> Ber. 23, 3060 стр.

<sup>2)</sup> 1894 г. X Сообщеніе. Zeitsche. anorg. Ch.

$7\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 29\text{aq}$  (или  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 66$  или  $60\text{aq}$ ) <sup>4)</sup>.

Получается изъ маточнаго раствора послѣ выдѣленія  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 + 39\text{aq}$  въ видѣ кристаллическихъ чешуекъ. Авторъ принимаетъ это соединеніе за двойную соль:  $7(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3) + (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5)$ .

$10\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5 + 26\text{aq}$ .

Получается при дѣйствіи  $\text{AgNO}_3$  на  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ . Желтый растворъ выдѣляетъ маленькіе блестящіе кристаллы интенсивно-красной окраски. Авторъ разсматриваетъ ихъ, какъ изоморфную смѣсь:  $4(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3) + 5(\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5) + \text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ .

$2\text{CaO} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Наиболѣе простое изъ соединеній этого ряда. Получено Friedheim при дѣйствіи  $\text{CaCl}_2$  на растворъ  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$  въ видѣ шелковистыхъ, листовидныхъ, желтыхъ кристалловъ. Friedheim разсматриваетъ ихъ, какъ  $\text{CaO} \cdot 2\text{WO}_3 + \text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 + 12\text{aq}$  или же, принимая составъ  $6\text{CaO} \cdot 6\text{WO}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ , какъ  $= 2(2\text{CaO} \cdot 3\text{WO}_3) + 2\text{CaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ .

Такимъ образомъ не смотря на добавочныя объясненія Friedheim приведеніе всѣхъ существующихъ вольфрамо-ванадіевыхъ соединеній къ 3 типамъ кажется слишкомъ искусственнымъ и маловѣроятнымъ, и разгадать характеръ и установить законности строенія этого ряда—дѣло будущаго.

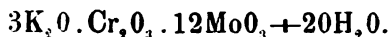
Вольфрамо-ванадіево-фосфорная кислота стр. 84. Ванадино-ванадіево-фосфорная кислота стр. 91. Ванадино-ванадіево-мышьяковая кислота стр. 111. Кремне-ванадіево-фосфорная кислота стр. 92. Фосфо-ванадіевы кислоты стр. 86. Фосфо-ванадіево-молибденовая кислота стр. 69. Мышьяково-ванадіевы кислоты стр. 108. Сѣрно-ванадіевы кислоты стр. 37. Фтороводородно-ванадіевы кислоты стр. 19. Хлороводородно-ванадіевы кислоты стр. 24. Бромоводородно-ванадіева кислота стр. 25. Йодоводородно-ванадіева кислота стр. 27. Йодовато-ванадіева кислота стр. 32.

<sup>4)</sup> Friedheim. Z. an. Ch. 1894 г. 11 стр.

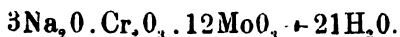
## Хромовая кислота.

### Молибдено-хромовыя кислоты.

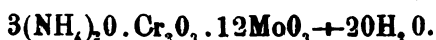
Благодаря съ одной стороны аналогіи между Mo, Cr и S, съ другой—благодаря ясно выраженной способности  $\text{CrO}_3$  конденсироваться, напр. въ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$  или въ  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} = \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{CrO}_3$ , возможно было предугадать комплексовыя соединенія хрома и молибдена. Первое открытіе ихъ принадлежало Berzelius <sup>1)</sup>, который, нагревая растворы  $\text{CrO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ , получилъ желтый растворъ, не выдѣлившій однако кристалловъ и застывшій въ липкую массу. Struve <sup>2)</sup> удалось выдѣлить три соли:



Нагрѣваемъ гидроксиды хрома съ калийной кислой солью молибденовой кислоты въ розовокрасныхъ постоянныхъ на воздухѣ табличкахъ. Pagmentier <sup>3)</sup> подтверждаетъ въ позднѣйшихъ своихъ изысканіяхъ существованіе калийной соли комплексовой кислоты хрома и молибдена, хотя не указываетъ ея точнаго состава. При дѣйствіи на калийную соль  $\text{AgNO}_3$  получается осадокъ, содержащій обѣ кислоты.



Микроскопическія, четырехстороннія призмы, легко растворимыя въ водѣ. Получены при аналогичныхъ условіяхъ изъ натровой соли молибденовой кислоты (Struve).



Мелкія квадратныя таблички; при  $100^\circ$  теряютъ  $10\text{H}_2\text{O}$  (Struve).

Въ 1894 году появилось изслѣдованіе Bradbury <sup>4)</sup>, который, основываясь на способности  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  присоединять  $2\text{CrO}_3$ , думалъ ввести въ частицу вмѣсто  $\text{CrO}_3$ — $\text{MoO}_3$ , присоединяя или къ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ — $\text{MoO}_3$ , или къ  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — $\text{MoO}_3$ . Благодаря значительно меньшей жадности молибденовой кислоты въ сравненіи съ хромовой:

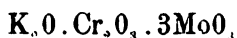
<sup>1)</sup> P. An. 6, 384 стр.

<sup>2)</sup> J. pr. Ch. 61, 457 стр.

<sup>3)</sup> C. R. 94, 1718 стр.

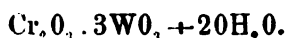
<sup>4)</sup> 1894 г. Z. analyt. Ch. 142; Z. an. Ch. 7, 1, 43 стр.

$2K_2CrO_4 + MoO_3$  даеть  $K_2Cr_2O_7 + K_2MoO_4$ , пока не будеть установлено равновѣсіе между этой и обратной реакціей:  $K_2Cr_2O_7 + K_2MoO_4 = 2K_2CrO_4 + MoO_3$ , т.е. когда обѣ достигнутъ одинаковой скорости. При повышеніи  $t^\circ$  или же при сплавленіи и выщелачиваніи водой образуется:

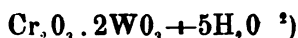


въ видѣ мягкихъ, шелковистыхъ, микроскопическихъ кристалловъ коричневаго или темнокраснаго цвѣта, растворимыхъ въ водѣ и соляной кислотѣ съ зеленоватымъ окрашиваніемъ.

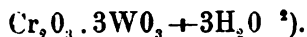
#### Вольфрамо-хромовыя кислоты.



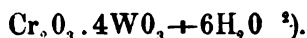
Нагрѣваніемъ  $Na_2WO_4$  и  $CrCl_3$  (Lotz <sup>1)</sup>) эта соль получена въ видѣ свѣтло-зеленаго осадка.  $13H_2O$  выдѣляются около  $100^\circ$ . При прокаливаніи она теряетъ воду нацѣло. Въ 1878 году Lefort <sup>2)</sup>) получилъ рядъ солей комплексовыхъ кислотъ:



Къ уксуснокислому хрому въ растворѣ уксусной кислоты прибавляютъ вольфрамокислый натръ. Осадокъ мелко-кристалличень.



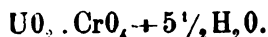
Получень въ видѣ осадка зеленаго цвѣта при дѣйствіи на хромовыя квасцы кислаго вольфрамокислаго натра.



Изъ уксуснокислаго хрома и кислаго вольфрамокислаго натра.

Нагрѣваніемъ съ углекислыми щелочами получены соответствующія соли.

#### Урано-хромовыя кислоты.



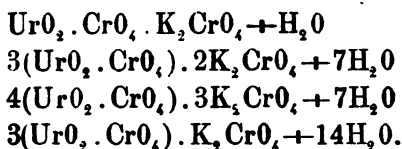
Кислота получена Berzelius <sup>3)</sup>) при насыщеніи раствора хромоваго ангидрида  $UO_2H_2O$ ; растворъ фильтруютъ и продолжаютъ

<sup>1)</sup> An. Lieb. 91, 66.

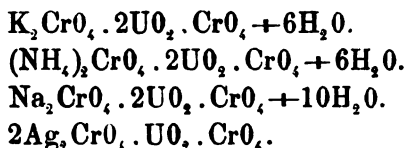
<sup>2)</sup> C. R. 87, 748 стр.

<sup>3)</sup> Gmelin Kraut. 1876 г. II, 2, 427.

нагрѣвать, при чемъ кристаллизуются желтыя, шелковистыя иглы, вывѣтривающіяся на воздухъ и растворимыя въ водѣ. Wiesner <sup>1)</sup> получилъ при дѣйствіи азотнокислаго урана на двухромокислый кали соли въ золотисто-игольчатыхъ кристаллахъ, легко разлагающіяся при раствореніи въ водѣ.



Formanek <sup>2)</sup> при тѣхъ же условіяхъ (т.-е. нагрѣвая  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  съ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или вводя въ растворъ хромовой кислоты урановую соль) получилъ желтыя таблички иного состава:



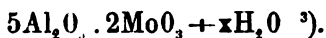
#### Ванадіево - хромовыя кислоты

см. хромо-ванадіевы кислоты стр. 131.

Ворно - хромовая кислота стр. 122. Фосфо-хромовыя кислоты стр. 55. Мышьяково-хромовыя кислоты стр. 98. Сѣрно-хромовыя кислоты стр. 34. Іодновато-хромовая кислота стр. 28.

#### Молибденовая кислота.

##### Алюминіево - молибденовая кислота.



Получена изъ квасцовъ и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Бѣлый, аморфный или мелкокристаллическій порошокъ.



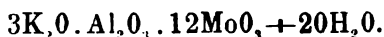
<sup>1)</sup> 1882 г. Ch. Centr. 779.

<sup>2)</sup> An. 257, 108 стр.

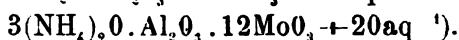
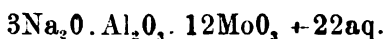
<sup>3)</sup> Struve. A. 92, 267.

<sup>4)</sup> Parmentier. C. R. 94, 1718.

Изъ гидрокиси алюминія и  $K_2Mo_2O_7$ , въ присутствіи воды въ запаянныхъ трубкахъ.



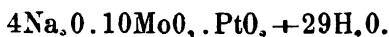
Гидрокись алюминія нагрѣвають съ  $K_2Mo_2O_7$ ; послѣ концентрированія на водяной банѣ выдѣляются постоянныя на воздухѣ таблички.



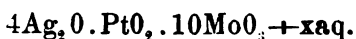
#### Платино - молибденовая кислота.



Получена изъ соответствующей серебряной соли въ видѣ хорошихъ призматическихъ кристалловъ.



При нагрѣваніи гидрокиси платины съ растворомъ кислаго молибденокислаго натра. Янтарно-желтые, таблицеобразные кристаллы. Хорошо растворимы въ водѣ. Съ солями тяжелыхъ металловъ и алкалоидами даютъ осадки. Gibbs нашелъ еще другую натровую соль, которую предполагаетъ назвать изомеромъ, такъ какъ при аналогичномъ составѣ она обладаетъ иной растворимостью и кристаллической формой. Кристаллы второй соли окрашены въ зеленый цвѣтъ.



Получена дѣйствіемъ  $AgNO_3$  на натровую соль. Мелко-кристаллическій объемистый осадокъ. Служила исходнымъ матеріаломъ для приготовления свободной кислоты.

#### Хромо - молибденовыя кислоты

см. молибдено-хромовыя кислоты стр. 141.

#### Вольфрамо - молибденовая кислота.

При нагрѣваніи хлористаго молибдена съ вольфрамокислымъ

<sup>1)</sup> Struve A. 92 и Gentile. J. pr. Ch. 8, 414.

<sup>2)</sup> Gibbs. Ber. 1877, 1884 и Sill. Am. J. (3), 14, 61 стр.



аммоніемъ получается пурпурнаго цвѣта растворъ, изъ котораго нашатырь выдѣляетъ пурпурную массу, заключающую обѣ кислоты. Далѣе вопросъ не разработанъ (Gmelin).

#### Урано - молибденовая кислота <sup>1)</sup>.

Молибденокислый аммоній въ концентрированныхъ растворахъ осаждаетъ соли урана въ видѣ кристаллическихъ осадковъ, содержащихъ обѣ кислоты. Количественный составъ не опредѣленъ.

Ванадіево - молибденовыя кислоты  
см. молибдено-ванадіевы кислоты стр. 132.

Титано - молибденовыя кислоты  
см. молибдено-титановыя кислоты стр. 129.

Цирконо - молибденовая кислота  
см. молибдено-цирконовая кислота стр. 131.

Борно - молибденовыя кислоты стр. 122. Кремне-молибденовыя кислоты стр. 114. Фосфо-молибденовыя кислоты стр. 57. Мета-фосфо - молибденовая кислота стр. 68. Фосфористо - молибденовая кислота стр. 68. Фосфорноватисто-молибденовая кислота стр. 68. Фосфо-молибдено-ванадіева кислота стр. 69. Мышьяково-молибденовыя кислоты стр. 99. Мышьяковисто - молибденовая кислота стр. 104. Сурьяно- и сурьянисто-молибденовыя кислоты стр. 112. Сѣрно - молибденовая кислота стр. 35. Сѣрнисто - молибденовая кислота стр. 35. Селенисто-молибденовыя кислоты стр. 49. Фтороводородно-молибденовая кислота стр. 15. Хлороводородно - молибденовая кислота стр. 23. Іодно-молибденовыя кислоты стр. 29. Іодновато-молибденовая кислота стр. 31.

#### Вольфрамовая кислота.

#### Желѣзно - вольфрамовая кислота.

Первымъ испытателемъ всего ряда сложныхъ кислотъ является Marignac, но, какъ справедливо замѣчаетъ Klein, онъ высказалъ только воззрѣнія Laurent. Laurent первый указалъ на образова-

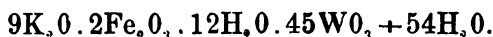
---

<sup>1)</sup> Lehrbuch. der Chemie. Gmelin.

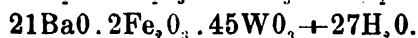
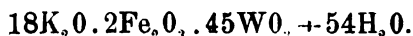
не сложных кислотъ при взаимодействіи двухъ кислотныхъ радикаловъ, и первой сложной кислотой, хотя описанной далеко не такъ полно и точно, какъ кремне - вольфрамовая Maignac, стоитъ въ исторіи литературы этихъ соединеній желѣзно-вольфрамовая кислота Laurent.



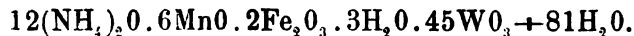
Получена изъ нижеописанной калийной соли дѣйствіемъ на нее  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Кристаллична.



Сплавляютъ  $\text{FeWO}_4$  съ  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; сплавъ выщелачиваютъ водой и выпариваютъ въ присутствіи  $\text{HCl}$ . Большія шестистороннія призмы, при  $200^\circ$  теряютъ  $36\text{H}_2\text{O}$  и при красномъ каленіи при полной потерѣ воды обращаются въ нерастворимый порошокъ.  $\text{H}_2\text{S}$  не выдѣляетъ  $\text{FeS}$ . Продолжительное кипяченіе съ щелочами разлагаетъ соль, выдѣляя:

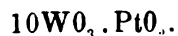


изъ  $\text{BaO}$  и калийной соли.



Изъ вольфрамита дѣйствіемъ  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Осадокъ, промытый водой, растворяютъ въ  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выпариваютъ, удаляютъ выдѣлившейся вольфрамокислой аммоній и къ раствору прибавляютъ  $\text{HCl}$ . Тонкіе кристаллы. Въ растворѣ реагенты на  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{W}$  не могутъ констатировать присутствія послѣднихъ; кипяченіе съ кислотами и щелочами вызываетъ распаденіе.

#### Платино - вольфрамовая кислота.



Gibbs <sup>2)</sup> получилъ это соединеніе кипяченіемъ гидрокиси платины съ пара- или метавольфрамокислой солью. Первая легко переходитъ въ растворъ, окрашивая его въ темно-красный или

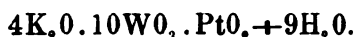
<sup>1)</sup> Laurent. C. R. 31, 698 стр.

<sup>2)</sup> Sill. Am. J. (8), 14, 61 и Ber. 1877 г. 10, 1384 стр.

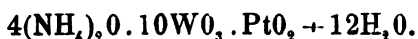
зеленый цвѣтъ. Отъ натровой соли переходить къ серебряной дѣйствіемъ  $\text{AgNO}_3$ , и изъ кристаллическаго осадка блѣдно - зеленого цвѣта, нерастворимаго въ водѣ, который при этомъ выпадаетъ, получаютъ дѣйствіемъ  $\text{HCl}$  свободную кислоту. Послѣдняя кристаллизуется въ хорошо растворимыхъ призмахъ оливковаго цвѣта.



Получена нагрѣваніемъ  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  съ мета- или паравольфрамокислымъ натромъ. Растворы окрашены въ зеленый цвѣтъ и выдѣляютъ большіе, прекрасные кристаллы оливковаго цвѣта. Эта соль легко растворима въ водѣ и даетъ съ солями тяжелыхъ металловъ и алкалоидами неясно - кристаллическіе или хлопчатые осадки. Существуетъ еще изомерная или метамерная соль натрія, кристаллизующаяся въ большихъ желтыхъ, блестящихъ кристаллахъ, которая и служила для полученія  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$  и  $\text{Ag}$  солей.



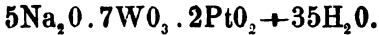
Дѣйствіемъ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на предыдущую соль или же  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  на метавольфрамокислый кали. Октаэдрическіе кристаллы



Изъ соотвѣтственной аммонійной соли. Кристаллическій, оливковый осадокъ.

Дѣйствуя по указаніямъ Gibbs, Rosenheim <sup>1)</sup> не могъ получить однороднаго соединенія. Гидратъ окиси платины такая же слабая кислота, какъ и глиноземъ, такъ что мета- и пара-соединенія вольфрама даютъ съ  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  только соли. Комплексовая же кислота получается, по мнѣнію автора, при дѣйствіи гидрата окиси платины на нормальныя вольфрамокислыя соли. При дѣйствіи мета- и паравольфрамовъ на гидрокись платины послѣдняя переходитъ въ большомъ количествѣ въ растворъ и окрашиваетъ его въ зеленый цвѣтъ, но вслѣдъ за тѣмъ растворъ выдѣляетъ кислыя вольфрамокислыя соли съ механической примѣсью гидрата платины, и наконецъ вся жидкость застываетъ въ сиропообразный, смолистый осадокъ. Исходя изъ нормальныхъ солей вольфрама авторъ получилъ:

<sup>1)</sup> 1891 г. Ber. 20, 2397 стр.



При насыщениі раствора  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  гидратомъ окиси Pt жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ. Горячій, сильно щелочный растворъ отфильтрованъ и по охлажденіи выдѣлилъ маленькія кристаллическія, желтыя иглы, растворимыя только съ разложениемъ. Маточный растворъ содержитъ большое количество  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ . Полученное соединеніе Rosenheim разсматриваетъ какъ двойную соль:  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 + 2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PtO}_2) + 35\text{aq}$ . Правильность своего мнѣнія онъ доказываетъ синтезомъ соли изъ отвѣшанныхъ количествъ (по вычисл.)  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , паравольфрамоокислаго натра и натровой щелочи, — безъ прибавленія послѣдней реакція не приводитъ къ вышеописанному результату.

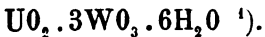
#### Хромо - вольфрамовыя кислоты

см. вольфрамо-хромовыя кислоты стр. 142.

#### Молибдено - вольфрамовая кислота

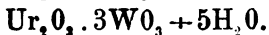
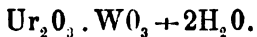
см. вольфрамо-молибденовая кислота стр. 144.

#### Урано - вольфрамовая кислота.



При нагрѣваніи закиси урана съ  $\text{WO}_3$  въ присутствіи кислоты  $\text{HCl}$  или сплавленіемъ  $\text{UO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . Коричневый, мелко-кристаллическій или аморфный порошокъ.

Дѣйствуя на окись урана вольфрамовой кислотой Lefort <sup>2)</sup> получилъ рядъ соединеній, содержащихъ обѣ кислоты, въ видѣ желтыхъ, микро-кристаллическихъ осадковъ. Онѣ получены также изъ уксуснокислаго уранила при дѣйствіи на него вольфрамоокислаго натра.



#### Ванадіево - вольфрамовыя кислоты

см. вольфрамо-ванадіевыя кислоты стр. 135.

<sup>1)</sup> Rammelsberg. Berl. Acad. Ber. 1877 г. 573 стр.

<sup>2)</sup> 1878 г. С. R. 87, 748 стр.

## Титано - вольфрамовыя кислоты

см. вольфрамо-титановыя кислоты стр. 130.

Борно-вольфрамовыя кислоты стр. 122. Кремне-вольфрамовыя кислоты стр. 115. Фосфо-вольфрамовыя кислоты стр. 69. Пирофосфо - вольфрамовая кислота стр. 83. Метафосфо-вольфрамовая кислота стр. 83. Фосфористо-вольфрамовая кислота стр. 84. Фосфорноватисто-вольфрамовая кислота стр. 84. Фосфо-вольфрамо-фосфористая кислота стр. 84. Фосфо-вольфрамо фосфорноватистая кислота стр. 84. Фосфо - вольфрамо - ванадиева кислота стр. 84. Фосфо-вольфрамо-оловянная кислота стр. 85. Фосфо - вольфрамо - мышьяковистая кислота стр. 85. Фосфо - вольфрамо - сурьмяная кислота стр. 85. Фосфо-вольфрамо-сурьмянистая кислота стр. 85. Мышьяково-вольфрамовыя кислоты стр. 105. Мышьяковисто-вольфрамовая кислота стр. 107. Мышьяково-вольфрамо-мышьяковистая кислота стр. 107. Сурьяно-вольфрамовая кислота стр. 113. Сурьянисто - вольфрамовая кислота стр. 113. Сурьяно - вольфрамо - фосфорная кислота стр. 85. Сурьянисто - вольфрамо - фосфорная кислота стр. 85. Теллури - и теллуристо - вольфрамовыя кислоты стр. 53. Фтороводородно-вольфрамовая кислота стр. 18. Иодовато-вольфрамовая кислота стр. 32.

## Урановая кислота.

### Хромо - урановыя кислоты

см. урано-хромовыя кислоты стр. 142.

### Молибдено - урановая кислота

см. урано-молибденовая кислота стр. 145.

### Вольфрамо - урановая кислота

см. урано-вольфрамовая кислота стр. 148.

Азотно - урановая кислота стр. 54. Фосфо-урановыя кислоты стр. 86. Мышьяково-урановая кислота стр. 108. Сурьянисто-урановая кислота стр. 37. Селено- и селенисто-урановыя кислоты стр. 50.

**Желѣзная кислота.**

Вольфрамо-желѣзная кислота  
см. желѣзно-вольфрамовая кислота стр. 145.

**Платиновая кислота.**

Молибдено-платиновая кислота  
см. платино-молибденовая кислота стр. 144.

Вольфрамо-платиновая кислота  
см. платино-вольфрамовая кислота стр. 146.  
Мышьяково-платиновые кислоты стр. 97.





# УЧЕНЫЯ ЗАПИСКИ

ИМПЕРАТОРСКАГО МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Получать можно у комиссіонеровъ Университета, книгопродавцевъ **И. И. Глазунова**, на Петровкѣ, и **А. А. Ланга**, на Кузнецкомъ мосту. Желающіе могутъ также обращаться въ Правленіе Московскаго Университета, причемъ пользуются уступкою 20%.

ВЫШЛИ ИЗЪ ПЕЧАТИ И ПРОДАЮТСЯ

слѣдующіе выпуски Естественно-Историческаго отдѣла:

Выпускъ 1-й. (Съ 10-ю табл.). О корпускулахъ и половомъ процессѣ у голосѣмянныхъ. **И. Н. Горожанкина**.—*Tetrastes griseiventris* n. sp. **М. А. Мензбира**.

Выпуски 2-й и 3-й. (Съ 9-ю табл.). Орнитологическая географія Европейской Россіи. **М. А. Мензбира**.—Строеніе скелета туловища и хвоста рѣчной миноги (*Petromyzon fluviatilis*). **К. П. Перепелкина**.

Выпускъ 4-й. (Съ 8-ю табл.). Чтенія **Я. А. Борзенкова** по сравнительной анатоміи. — Отчеты по командировкѣ **М. Мензбира**.—Сравнительное изслѣдованіе и описаніе волоса, щетины, иглы у млекопитающихъ и пера у птицъ. **В. Львова**.—О внутреннемъ строеніи и способѣ утолщенія клеточной оболочки у крахмальнаго зерна. **В. Палладина**.

Выпускъ 5-й. (Съ 6 табл.). Антериди и антерозонды разноспоровыхъ плауновыхъ. Кандидата **В. И. Вѣляева**.—Очеркъ зеленыхъ водорослей Московской губерніи **А. Аргари**.—О проростаніи зиготъ у *Eudorina elegans*, Ehrb. Кандидата **П. Отрозова**.—Сравнительная остеологія пингвиновъ въ приложеніи къ основнымъ подраздѣленіямъ класса птицъ. **М. Мензбира**.

Выпускъ 6-й. Сборникъ свѣдѣній о флорѣ средней Россіи. Составилъ **В. Я. Цингеръ**.

Выпускъ 7-й. (Съ 3 табл.). Отчетъ приватъ-доцента **Павлова**.—Къ вопросу о геотропизмѣ. **В. Сапожникова**.—О круговомъ вращеніи корня. **С. Данилевскаго**.—Орнитологическая географія Европ. Россіи. Часть вторая, первая половина. **М. Мензбира**.

Выпускъ 9-й. (Съ 4 табл.). О полиморфизмѣ, какъ общемъ свойствѣ матеріи. **В. И. Вернадскаго**.—Матеріалы къ изученію группы ужовниковыхъ папоротниковъ. **С. Ростовцева**.

Выпускъ 10-й. (Съ 6 табл.). Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера. **М. И. Коновалова**.—Образованіе зародышевыхъ листковъ и происхожденіе хорды и мезодермы у позвоночныхъ. **В. Н. Львова**.

Выпускъ 11-й. (Съ 5 табл.). Микроскопическое строеніе электрическаго органа у *Torpedo*. **Н. А. Иванцова**.—О мезозойныхъ отложеніяхъ Рязанской губ. **Пр. А. П. Павлова**.—Развитіе затылочной области низшихъ позвоночныхъ въ связи съ вопросомъ о метамеріи головы. **А. Сѣверцова**.



**УЧЕНЫЯ ЗАПИСКИ**  
**ИМПЕРАТОРСКАГО**  
**МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.**

ОТДѢЛЪ ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКІЙ.

ВЫПУСКЪ ТРИНАДЦАТЫЙ.

Съ 8 табл. рисунковъ.

МОСКВА.

1897.



34787

УЧЕНЫЯ ЗАПИСКИ  
ИМПЕРАТОРСКАГО  
МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

ОТДѢЛЪ ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКІЙ.

ВЫПУСКЪ ТРИНАДЦАТЫЙ.

Съ 8 табл. рисунковъ.

МОСКВА.

Университетская типографія, Страстной бул.  
1897.

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго Московскаго Университета.

Редакторъ естественно-историческаго отдѣла, экстра-ординарный проф. *М. Мензбиръ*.

## О Г Л А В Л Е Н И Е.

|                                                                                                                                           | Стр.          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Прив.-доц. Н. А. Иванцевъ.—О строеніи, способѣ дѣйствія и развитіи стрелкательныхъ капсулъ целентератъ. (Съ 4 табл.).....                 | 1—108         |
| Вл. Ө. Канелькинъ.—Гистологическое строеніе кожи <i>Petromysop.</i> (Съ 2 табл.).....                                                     | 1—36          |
| Прив.-доц. Вл. И. Вернадскій. Физико-кристаллографическія изслѣдованія.<br>I. Явленія скольженія кристаллическаго вещества. (Съ 2 табл.). | 1—182+III+III |
| Экстр.-орд. проф. Н. Д. Землинскій.—Научное значеніе химическихъ работъ Пастера. Вступительная лекція.....                                | 1—27          |

---



О СТРОЕНИИ,  
СПОСОБЪ ДѢЙСТВІЯ И РАЗВИТІИ  
СТРЕКАТЕЛЬНЫХЪ КАПСУЛЬ  
ЦЕЛЕНТЕРАТЪ.

Приватъ-доцента Московскаго Университета  
Николая Иванцова.

Съ 4 табл. рисунковъ.



1875  
 1876  
 1877  
 1878  
 1879  
 1880  
 1881  
 1882  
 1883  
 1884  
 1885  
 1886  
 1887  
 1888  
 1889  
 1890  
 1891  
 1892  
 1893  
 1894  
 1895  
 1896  
 1897  
 1898  
 1899  
 1900



## О строеніи, способѣ дѣйствія и развитіи стрекательныхъ капсулъ целентератъ.

Съ 4-мя табл. рисунковъ.

Нематоцисты или стрекательныя капсулы, являющіяся характерными образованиями для группы *Cnidaria*, но существующія также и у нѣкоторыхъ другихъ животныхъ, до сихъ поръ не могутъ считаться изслѣдованными ни со стороны своего строенія, ни со стороны своего дѣйствія, ни особенно со стороны своего развитія, несмотря на весьма достаточное количество работъ, посвященныхъ этому вопросу. Это объясняется необыкновенной тонкостью строенія этихъ интересныхъ органовъ, едва-ли не наиболѣе деликатныхъ и изумительныхъ изъ всѣхъ образований, представляющихъ собою продуктъ дифференціаціи простой кѣтки.

Въ настоящей работѣ я изложу свои наблюденія надъ нематоцистами въ томъ порядкѣ, какъ они были произведены мною во время моего пребыванія на зоологической станціи въ Неаполѣ съ іюня по августъ 1895 года и затѣмъ въ русской зоологической лабораторіи въ Вилляфранкѣ въ октябрѣ и ноябрѣ того же года. Я предполагалъ первоначально ограничиться одними актиніями, но затѣмъ нашелъ необходимымъ распространить свои наблюденія и на другихъ целентератъ. Однако всѣ наиболѣе существенныя наблюденія были произведены мною уже надъ актиніями, почему я и останавливаюсь на нихъ особенно подробно. Изученіе стрекательныхъ органовъ гидрондныхъ полиповъ сдѣлало болѣе яснымъ ихъ способъ дѣйствія и особенно прониканіе нитей стрекательныхъ капсулъ въ постороннія тѣла, между тѣмъ какъ сифонофоры дали превосходнѣйшій матеріалъ въ особенности для изученія развитія нематоцистъ, нѣкоторыя подробности котораго у актиній ускользаютъ отъ наблюденія.

Пользуюсь здѣсь случаемъ выразить свою глубокую признательность дирекціи неаполитанской и вилла-франкской зоологическихъ станцій за обиліе матеріала, которымъ я всегда располагалъ, и то внимательное и любезное отношеніе, которымъ я всегда пользовался.

## А К Т И Н И И.

Изъ актиній главными объектами изученія служили мнѣ *Anemonia sulcata* Penn., *Adamsia Rondeletti* D. Ch., *Aiptasia diaphana* Rapp., *Palythoa acinellae* Schmt. и *Cerianthus membranaceus* Spall. Другія формы, какъ-то: *Heliactis bellis* Ell., *Actinia equina* Lin., *Actinia Cari* D. Ch., *Bunodes rigidus* Andr., *Phellia nummus* Andr., *Cerianthus solitarius* Rapp. и проч. служили лишь для сравненія. Изученіе нематоцистъ у вышеупомянутыхъ формъ показало мнѣ, что строеніе ихъ у различныхъ актиній является въ существенныхъ чертахъ совершенно сходнымъ, и различія ограничиваются главнымъ образомъ лишь величиной и общей формой. Но въ этомъ отношеніи нематоцисты даже одного и того же животного являются часто настолько разнообразными, что врядъ-ли могутъ играть роль систематическаго признака.

Что касается до методовъ изслѣдованія, то какъ въ случаѣ актиній, такъ и другихъ животныхъ я всегда, когда только было возможно, старался наблюдать живые элементы, тѣмъ болѣе, что нематоцисты въ этомъ отношеніи не представляютъ особенныхъ затрудненій. Въ тѣхъ случаяхъ, когда для выясненія нѣкоторыхъ подробностей требовалось прибѣгнуть къ мацерации и окраскѣ, то для фиксированія и диссоціанціи отдѣльныхъ гистологическихъ элементовъ я пользовался въ случаѣ актиній, во-первыхъ, извѣстнымъ способомъ, предложеннымъ братьями *Hertwig*'ами <sup>1)</sup> и состоящимъ въ томъ, что фиксируемая часть поступаетъ въ 0.04% Acid. osmic. въ морской водѣ 1 ч. и 0.2% Acid. acetic. glaciale также въ морской водѣ 1 ч.; затѣмъ промывка и мацерация въ той же уксусной кислотѣ въ теченіе сутокъ. Мацерированныя части могутъ изслѣдоваться немедленно или сохраняться неопредѣленное время въ глице-

<sup>1)</sup> O. и B. Hertwig. Die Actinien. Jena. 1879. S. 6—7.

ринѣ, разбавленномъ на-половину водою. List <sup>4)</sup> рекомендуетъ для той же цѣли приливать 30 куб. сент. жидкости *Flemming*'а (кряпкій растворъ) къ 100 куб. сент. морской воды, въ которой накладываются подлежащія мацерации объекты (тентакулы *Anthea cereus* и *Sagartia parasitica*); затѣмъ, послѣ 5—10 минутъ фиксаціи, промывка въ 0.2% растворѣ уксусной кислоты въ морской водѣ въ теченіе двухъ или трехъ часовъ и далѣе, какъ въ первомъ способѣ. По моимъ опытамъ средство, предложенное *Hertwig*'ами, заслуживаетъ предпочтенія. Еще лучшіе результаты, особенно для эмбриональных стадій нематоциствъ въ аконтияхъ или мезентеріальныхъ нитяхъ *Aiptasia diaphana*, даетъ фиксированіе въ теченіе 2—5 минутъ въ парахъ осміевоы кислоты съ послѣдующей промывкой въ морской или дистиллированной водѣ въ продолженіе короткаго времени, или обработка смѣсью 1% раствора метиленовой сини (*Methylenblau rectificat. Ehrlich*) 9 ч. съ 1 частью (или менѣе) 1% осміевоы кислоты.

Въ обычномъ третвомъ алкогольѣ мацерация производится весьма быстро (3 или 4 минуты), но клѣтки сильно страдаютъ.

Для окрашиванія *in toto* или на предметномъ стеклѣ мацерированныхъ кусочковъ можно брать пикрокарминъ, алаункарминъ, кармалаунъ (*Mayer*'а), карминъ Биля, гѣмалаунъ (*Mayer*'а), глицеринъ, гѣматоксилинъ *Ehrlich*'а и ту же краску по рецепту *Rawitz*'а. Изъ нихъ двѣ послѣднихъ оказываются болѣе пригодными, и ихъ особенно можно рекомендовать въ тѣхъ случаяхъ, когда желаютъ сохранить препараты въ глицеринѣ или *Kali acetikum*. Но гораздо болѣе ясныя и демонстративныя картины даетъ обработка упомянутой смѣсью метиленовой сини съ осміевою кислотой или окраска мацерированныхъ объектовъ концентрированнымъ воднымъ растворомъ означенной анилиновой краски (время безразлично) съ послѣдующей промывкой въ водѣ. Я пробовалъ фиксировать и сохранять окрашенные такимъ образомъ объекты въ глицеринѣ, смѣшанномъ неполамъ съ концентрированнымъ воднымъ растворомъ *Ammon. picric*. На первыхъ порахъ получается прекрасная двойная и даже тройная окраска, но спустя нѣсколько дней голубая окраска исчезаетъ.

Актининъ представляетъ большое неудобство для изученія въ силу

---

<sup>4)</sup> Zeit. f. wiss. Mikr. IV. 2. 1887. S. 211.

крайней сократимости ихъ тѣла подѣ дѣйствіемъ реактивовъ. Хлороформированіе, окуриваніе табачнымъ дымомъ, алкоголизированіе или эфиризація, анестезированіе кожаномъ или хлораль-гидратомъ, медленное убиваніе хромовой кислотой не даютъ надежныхъ результатовъ и, кромѣ того, берутъ чрезчуръ много времени. Поэтому, имѣя въ виду общія гистологическія цѣли, гораздо удобнѣе манипулировать съ щупальцами, особенно тѣхъ видовъ, у которыхъ они достигаютъ значительной длины. Въ этомъ отношеніи особенно удобными являются щупальцы *Anemonia sulcata*, *Aiptasia diaphana* и *Cerianthus membranaceus*. Фиксированіе производится такимъ образомъ, что щупальца осторожно перевязываются у своего основанія ниткой или перехватываются пинцетомъ съ насаженными на концахъ небольшими кусочками пробки и затѣмъ отрѣзаются ниже перевязки или перехвата и быстро переносятся въ фиксирующую жидкость. Съ такимъ же и даже большимъ удобствомъ можно пользоваться аконтіями, выступающими при раздраженіи изъ тѣла нѣкоторыхъ актиній, наприм. *Adamsia Rondeletti* или *Aiptasia diaphana*, которые фиксируются безъ дальнѣйшихъ предосторожностей.

Должно замѣтить, что описанные способы фиксированія необходимы лишь тогда, когда имѣется въ виду изслѣдовать форму и строеніе имѣющихъ отношеніе къ нематоцистамъ клѣтокъ или ихъ развитіе. Самыя нематоцисты оказываются весьма устойчивыми противъ реактивовъ, такъ что даже дѣйствіе концентрированной серной кислоты, по крайней мѣрѣ въ теченіи извѣстнаго времени, не оказываетъ на нихъ замѣтнаго вліянія, и самыя тонкіе волоски остаются неизмѣненными. Подобныя резистентныя противъ дѣйствія реактивовъ органическія вещества принято называть, какъ извѣстно, хитиномъ, и мы можемъ заключить, слѣдовательно, что нематоцисты построены изъ хитина.

Диссоціація отдѣльныхъ гистологическихъ элементовъ производится по совѣту *Herwig*'овъ не расщипываніемъ иглами, а такимъ образомъ, что просто ударяютъ осторожно нѣсколько разъ по покровному стеклышку, которое должно быть подперто восковыми ножками.

Для изслѣдованія особенно тонкихъ подробностей я пользовался иммерзионными гомогенными апохроматами 2 mm. Num. Ap. 1.30 *Seibert*'а и 1.50 mm. Num. Ap. 1.30. *Zeiss*'а съ соотвѣтствующими

компенсационными окулярами. Все рисунки воспроизведены с рисовальным аппаратом *Abbe*, и в объяснении к ним всегда показано действительное увеличение. Такое обозначение и считаю единственно рациональным.

Перехожу теперь к описанию строения различного рода нематоцист, выбирая случаи наиболее типичные.

## I.

Въ эктодермѣ щупалець *Anemonia sulcata*, а также въ эктодермѣ и аконтияхъ другихъ актиній, но у *Anemonia sulcata* особенно ясно, среди другихъ гистологическихъ элементовъ попадаются клѣтки, похожія отчасти на желѣзистыя, съ свѣтлой мелко-ячейстой плазмой, неправильной, удлиненной формы, снизу продолжающіяся въ одинъ или нѣсколько отростковъ. Верхній конецъ такой клѣтки изъ аконтиа *Adamsia Rondeletti* несетъ обыкновенно тонкій волосокъ подобно другимъ эндотелиальнымъ клѣткамъ. Клѣтки изъ эктодермы *Anemonia sulcata*, насколько я могъ убѣдиться, никакихъ отростковъ на своемъ верхнемъ концѣ не имѣютъ (рис. 1, 2 и 3). Каждая такая клѣтка покрыта если не оболочкой, то, по крайней мѣрѣ, очень тонкимъ кожистымъ слоемъ, который въ нижней части почти незамѣтенъ. Въ послѣдней помѣщается круглое ядро. Что является особенно характернымъ для такихъ клѣтокъ, это присутствіе сильно преломляющихъ свѣтъ и интенсивно красящихся метиленовой синью, какъ увидимъ далѣе подобно настоящимъ нематоцистамъ, тѣлецъ различной величины, палочковидной или, въ тѣхъ случаяхъ, когда они очень малы, округлой формы, отчасти похожихъ на кристаллы, заключенныхъ въ клѣткахъ по-одиночю или по 2, по 3 и болѣе. Эти тѣльца иногда прилежать одно къ другому, образуя кучки въ 2, 3 или 4 тѣльца. На мацерированныхъ препаратахъ они попадаютъ весьма часто и свободными, а въ тѣхъ случаяхъ, когда лежатъ въ клѣткахъ, можно видѣть, что какъ будто бы они прорываютъ черезъ ихъ тонкую стѣнку и выступаютъ наружу. По своему строенію они непохожи на настоящія нематоцисты актиній, но, какъ было указано, одинаково интенсивно красятся метиленовой синью, представляя собою, повидимому, пузырьки, покрытыя тонкой оболочкой и выполненныя желатинозной массой. По вѣшнему виду они имѣютъ нѣ-

которое сходство съ палочками турбеллярій. Можно было бы думать, что мы имѣемъ здѣсь простѣйшую форму нематоцисть, встрѣчающуюся у *Cnidaria*. Но я скорѣе склоненъ къ тому предположенію, что эти тѣльца представляютъ собою какую-либо особую форму бактерій, которыми, къ сожалѣнію, такъ изобилуютъ бассейны неаполитанской станціи, и которыя часто сильно мѣшаютъ при производствѣ особенно тонкихъ наблюденій.

Слѣдующая форма нематоцисть является характерной для эктодермы, кажется, всѣхъ актиній. Эти нематоцисты (рис. 5—14) упоминаются *Hertwig*'ами, какъ стрекательныя капсулы съ явственной спиральной нитью (*Nesselkapseln mit deutlichem Spiralfaden*). Онѣ представляютъ собою удлиненную тонкостѣнную капсулу, совершенно безструктурную, внутри которой лежитъ спирально закрученная, сравнительно довольно толстая нить. Однимъ своимъ концомъ эта нить упирается въ верхній (дистальный) конецъ капсулы, другимъ— въ задній или кончается свободно, не доходя до послѣдняго, такъ что задняя часть капсулы остается пустою. Спиральная нить весьма сильно преломляетъ свѣтъ, и нетрудно убѣдиться, особенно на оптическихъ разрѣзахъ, что она внутри долая, причемъ діаметръ внутренней полости обыкновенно меньше толщины стѣнокъ, такъ что нить является сравнительно толстостѣнною. Верхній конецъ капсулы представляетъ или такую же тонкую стѣнку, какъ стѣнки капсулы на остальномъ протяженіи (рис. 6, 10) или же нѣсколько утолщенную (рис. 5, 6, 9), причемъ конецъ спиральной нити иногда выдается на ней въ видѣ пуговки. Кромѣ того, верхній конецъ капсулы бываетъ прикрытъ иногда особымъ колпачкомъ съ сидящими на немъ короткими волосками (рис. 7). Мы встрѣтимся съ такими колпачками при описаніи слѣдующей формы нематоцисть, и потому я не буду здѣсь останавливаться на нихъ подробнѣе. Весьма часто сбоку къ капсулѣ нематоцисты прилежитъ веретенообразное ядро съ небольшимъ количествомъ протоплазмы, облекающей капсулу весьма тонкимъ слоемъ, утолщеннымъ около ядра (рис. 10). Сравнивая свѣжіе объекты съ фиксированными, не трудно убѣдиться, что какъ бы осторожно ни была произведена фиксация, протоплазма облекающей клѣтки или, какъ ее называютъ, книдобласта всегда сильно сокращается. Нерѣдко можно встрѣтить подобныя нематоцисты, перегнутыя пополамъ внутри облекающей ихъ клѣтки; повидимому мы имѣемъ здѣсь капсулы, еще не вполне развитыя.

Эти нематоцисты разряжаются такимъ образомъ, что верхній конецъ капсулы лопається и изъ него выбрасывается нить, насколько я могъ убѣдиться, въ силу своей собственной упругости. Не подлежитъ никакому сомнѣнiю, что спиральная нить при разряженiи не выворачивается на-изнанку, какъ это имѣетъ мѣсто въ случаѣ нематоцисть, къ описанiю которыхъ я перейду далѣе. Диаметръ нити при разряженiи сохраняется абсолютно тотъ же, и ея контуръ остается совершенно гладкимъ; никакихъ волосковъ не существуетъ. Верхній конецъ капсулы при разряженiи или просто разрывается, иногда разворачиваясь въ видѣ воронки (рис. 13), или, въ тѣхъ случаяхъ, когда стѣнка капсулы является на верхнемъ концѣ ея утолщенной, эта часть отрывается и при выбрасыванiи нити образуетъ на переднемъ концѣ ея родъ гарпунчика (рис. 11 и 12). Въ первомъ случаѣ переднiй конецъ нити является просто слегка утолщеннымъ въ видѣ булавочной головки (рис. 13 и 14). Такъ какъ внутри капсулы нить лежитъ свернутой въ видѣ спирали, прилегающей своими оборотами къ стѣнкѣ капсулы, то само собой понятно, что при выбрасыванiи нить должна раскручиваться, вращаясь вокругъ своей собственной оси. Нить закручена всегда (подъ микроскопомъ) въ направленiи хода нарѣзки обыкновеннаго винта, т.-е. слѣва направо.

Внутренность капсулы наполнена прозрачною жидкостью и остается неокрашенной, между тѣмъ какъ нить, а равно и очень тонкая, часто едва замѣтная стѣнка капсулы, красится гематоксилиномъ, карминомъ, метиленовой синью и особенно интенсивно пикриновой кислотой, пикриново-кислымъ аммонiемъ и пикрокарминомъ въ желтый цвѣтъ.

Какъ по своему отношенiю къ красящимъ веществамъ, такъ особенно по своему строенiю и способу выбрасыванiя нити, эти нематоцисты рѣзко отличаются отъ тѣхъ, къ описанiю которыхъ я перейду далѣе. Последнiя метиленовой синью быстро красятся въ очень темный синiй цвѣтъ, между тѣмъ, какъ первыя нѣкоторое время окрашиванiю не поддаются, и наоборотъ, при непродолжительномъ дѣйстви слабой пикриновой кислоты или пикриновыхъ соединений сильно красится спиральная нить описанныхъ нематоцисть и гораздо слабѣ другiя нематоцисты. Особенно ясно это различiе у *Anemonia sulcata*. На препаратахъ изъ щупалець озна-

ченнаго животнаго, окрашенных метиленовой синью и затѣмъ обработанных глицериномъ, смѣшаннымъ поровну съ концентрированнымъ воднымъ растворомъ пикриново-кислаго аммонія, описанныя нематоцисты являются ярко-желтыми, между тѣмъ, какъ нематоцисты, описываемыя далѣе, темносини, почти совершенно черны. Между тѣмъ весьма страннымъ образомъ я не нашелъ въ болѣе поздней литературѣ почти никакихъ указаній относительно описанныхъ образований. Ихъ, очевидно, описываютъ *Hertwig*'и <sup>1)</sup> въ мезентеріальныхъ нитяхъ или аконтіяхъ актиній, какъ стрекательныя капсулы съ тонкой стѣнкой и ясно различимой спиральной нитью, но о способѣ ихъ разряженія и другихъ подробностяхъ не сообщаютъ ничего. Другіе авторы о нихъ, обыкновенно, совершенно не упоминаютъ. Однако *Karl Möbius* еще въ 1866 году <sup>2)</sup> описалъ ихъ совершенно правильно у *Caryophyllia Smithii*, принявъ однако просто за недоразвитыя стадіи другихъ нематоцистъ. Ихъ описываетъ также, для настоящаго времени довольно поверхностно, *Gosse*, какъ *Spidae cochleatae* <sup>3)</sup>. Для меня является несомнѣннымъ, что мы имѣемъ здѣсь совершенно особую форму стрекательныхъ капсулъ, весьма характерную для означенныхъ животныхъ.

Перехожу теперь къ нематоцистамъ, обыкновенно описываемымъ, и начну съ формы наиболѣе типичной, встрѣчающейся съ немногими измѣненіями и различіями въ величинѣ и формѣ у всѣхъ актиній. Это тѣ нематоцисты, которыя *Hertwig*'и описываютъ, какъ стрекательныя капсулы съ плотной оболочкой и неясно различимой въ свернутомъ состояніи спиральной нитью <sup>4)</sup>. Начну съ формы наиболѣе обыкновенной и постоянной.

Рис. 15 и 16 представляютъ нематоцисты этого рода изъ эктодермы щупалецъ *Anemonia sulcata*, рис. 20 и 21 — подобныя же образования изъ аконтіевъ *Adamsia Rondeletti* въ спокойномъ состояніи. Мы имѣемъ передъ собою удлиненную капсулу, съ болѣе плотными стѣнками сравнительно съ нематоцистами ранѣе описанными. Къ такой капсулѣ прилежитъ съ боку небольшое веретенообразное ядро,

<sup>1)</sup> L. c. S. 100.

<sup>2)</sup> *Dr. Karl Möbius*. Ueber den Bau, den Mechanismus und die Entwicklung der Nesselkapeln einiger Polypen und Quallen. Hamburg, 1866. S. 10—11.

<sup>3)</sup> *Gosse*. Actinologia Britannica. 1860. S. XXXIII.

<sup>4)</sup> L. c. S. 100, Taf. V, Abb. 6.



и вся нематоциста облечена очень тонкимъ слоемъ протоплазмы, ясное различіе въ живомъ состояніи, чѣмъ въ фиксированномъ, благодаря сокращенію, происходящему въ послѣднемъ случаѣ. Иногда отъ облегающей ядро протоплазмы отходитъ по направленію назадъ тонкій длинный варикозный плазматическій отростокъ, нерѣдко вѣтвящійся. Верхній, дистальный конецъ капсулы прикрытъ небольшимъ колпачкомъ, отъ котораго, обыкновенно нѣсколько съ боку, отходитъ тонкій книдоциль, а верхъ бываетъ усаженъ иногда короткими щетинками.

Нематоцисты развиваются въ особыхъ клѣткахъ, которыя по мѣрѣ развитія нематоцисты все болѣе и болѣе утрачиваютъ свою плазму и остаются наконецъ въ видѣ веретенообразнаго, часто дегенерированнаго ядра, и тонкой, облегающей капсулу, плазматической оболочки. Повидимому, и эти слѣды первоначальной образовательной клѣтки могутъ иногда исчезать совершенно. Но обыкновенно образовательная клѣтка или книдобласть принимаетъ болѣе или менѣе характеръ мерцательной клѣтки эпителия, и мы получаемъ нематоцисту, съ боку которой лежитъ веретеновидное или овальное ядро, облеченное протоплазмой, отъ которой по направленію назадъ отходитъ тонкій плазматическій отростокъ, иногда вѣтвящійся, какъ это бываетъ у желѣзистыхъ и чувствующихъ клѣтокъ. Разсматривая клѣтки мерцательнаго эпителия актиній, можно видѣть, что верхній край клѣтки покрытъ оторочкой изъ вещества сильнѣе преломляющаго свѣтъ и сильнѣе красящагося, какъ мы имѣемъ это въ мерцательныхъ клѣткахъ высшихъ животныхъ. Впрочемъ штриховатости въ этой части замѣтить не удастся. Внизъ отъ такой оторочки идетъ воронкообразная масса болѣе плотной и сильнѣе красящейся плазмы, суживающаяся книзу и простирающаяся, минуя ядро, въ хвостъ клѣтки, напоминая такимъ образомъ волокнистый аппаратъ *Engelmann's*. Однако волокнистости въ этой части ясно различить не удастся, а скорѣе сѣтчатость или ячеистость. Периферическая плазма красится слабѣе и представляется болѣе гомогенной. Ядро овальной формы лежитъ приблизительно на верхней  $\frac{1}{3}$  длины клѣтки. Самая клѣтка расширена въ верхней части и суживается книзу, оканчиваясь здѣсь небольшимъ расширеніемъ.

Книдобласть, облегающій взрослую нематоцисту, имѣетъ характеръ намѣненной клѣтки мерцательнаго эпителия. Задній отростокъ ея про-

долгается въ тонкую варикозную нить, придавая ей сходство съ червной клѣткой, а передняя обкладка превращается въ колпачекъ нематоцисты, причемъ одна изъ мерцательныхъ рѣсничекъ преобразуется въ тонкій, часто едва замѣтный книдоциль, а остальные или сильно сокращаются или редуцируются совершенно. Иногда и ядро повидимому погибаетъ, и отъ всей клѣтки остается одинъ только колпачекъ. Формы, подобныя изображенной на рис. 48, не оставляютъ сомнѣнiя въ такомъ происхожденiи колпачковъ.

Побочныя щетинки на колпачкахъ особенно замѣтны на нематоцистахъ изъ аконтиевъ *Adamsia Rondeletti*. Здѣсь слѣдовательно мы имѣемъ нематоцисты энтодермическаго происхожденiя. Интересно, что настоящiя энтодермическiя клѣтки означеннаго животнаго представляются или суженными на своемъ свободномъ концѣ или расширенными, подобно мерцательнымъ эктодермическимъ клѣткамъ. Въ такомъ случаѣ свободный конецъ клѣтки также бываетъ покрытъ болѣе плотной оторочкой и кромѣ обыкновеннаго эндотелиальнаго жгутика, похожаго на книдоциль стрекательныхъ капсулъ, но находящагося въ постоянномъ движенiи, можно различить нѣсколько побочныхъ сокращенныхъ рѣсничекъ. Можно думать, что, по крайней мѣрѣ, для активнiй, эпителиальныя клѣтки со многими рѣсничками являются болѣе первоначальной формой, чѣмъ клѣтки съ однимъ жгутикомъ. *Hertwig*'ами указано, что эпителиально-мускульныя клѣтки активнiй, несущiя обыкновенно одинъ жгутикъ, у *Cerianthus* имѣютъ ихъ нѣсколько; равнымъ образомъ въ эктодермѣ *Anemonia sulcata* мнѣ нерѣдко попадались чувствующiя клѣтки со многими волосками вмѣсто обычнаго одного.

Возвращаюсь однако къ описанiю упомянутыхъ нематоцистъ.

На верхнемъ концѣ нематоцисты стѣнки капсулы отогнуты нѣсколько въ сторону, образуя родъ воротничка, по срединѣ котораго замѣтно небольшое возвышенiе. Отъ этого возвышенiя внутрь капсулы тянется сильно преломляющая свѣтъ полоска — начало спиральной нити или осевая часть (Axenköpfer) *Möbius*'а (рис. 20 и 21). При хорошемъ освѣщенiи и съ хорошимъ объективомъ, а равнымъ образомъ на удачно окрашенныхъ препаратахъ можно различить также обороты тонкой спиральной нити, лежащей поверхностно внутри капсулы. Строенiе нити легко различается на разрядившихся капсулахъ, т. е. когда нить выброшена наружу. При этомъ колпа-

чекъ, если онъ существуетъ, сбрасывается, оставаясь иногда на капсулѣ или на выброшенной нити (рис. 22), а нить освобождается путемъ выворачиванія, такъ что ея прежняя внутренняя поверхность становится наружной и наоборотъ. Въ выброшенной нити (рис. 17, 22) можно различить два главныхъ отдѣла. Первый изъ нихъ, по длинѣ равняющійся приблизительно длинѣ капсулы, осевая часть (Axenköpfer) *Möbicus'a*, отличается отъ втораго присутствіемъ очень тонкихъ волосковъ, направленныхъ нѣсколько назадъ, опоясывающихъ его, какъ можно убѣдиться на нематоцистахъ ббльшихъ размѣровъ, тремя спиральными рядами, закрученными слѣва направо, т. е. какъ обыкновенный витъ. Въ неразрядившейся капсулѣ эта часть нити лежитъ по длинѣ ея, не образуя заворотовъ, почему *Möbicus* называетъ ее также *die gerade Abtheilung*. Остальная часть нити, обыкновенно очень длинная, лишена волосковъ, но съ сильными увеличеніями удастся замѣтить на ней три ребра очень маленькихъ возвышеній, почти сливающихся другъ съ другомъ въ сплошную линію, опоясывающую ее спирально, подобно рядамъ волосковъ на первомъ отдѣлѣ. Внутри капсулы эта часть нити лежитъ свернутой спирально вокругъ перваго отдѣла, такъ что при освобожденіи нить должна очевидно раскручиваться, вращаясь вокругъ своей собственной оси, какъ это уже неоднократно описывалось. *Möbicus* отличаетъ эту часть какъ *die gewundene Abtheilung*. Кромѣ того самое начало нити на короткомъ протяженіи часто бываетъ лишено волосковъ и, если угодно, также можетъ различаться въ качествѣ особаго отдѣла. Когда нить лежитъ въ свернутомъ состояніи внутри капсулы, начало ея обыкновенно нѣсколько выдвигается наружу, образуя упомянутое выше легкое возвышеніе по срединѣ воротничка, которымъ оканчивается на своемъ верхнемъ (дистальномъ) концѣ капсула нематоцисты. Диаметръ нити или уменьшается постепенно отъ начала нити къ концу, или кромѣ того начальный, покрытый волосками отдѣлъ, бываетъ нѣсколько шире гладкаго, такъ что на мѣстѣ ихъ перехода одного въ другой можно различить короткий промежуточный отдѣлъ конической формы. Что касается до самаго конца нити, то, по мнѣнію однихъ авторовъ, онъ кончается слѣпо, по мнѣнію другихъ, на немъ существуетъ небольшое отверстие. Последнее, если существуетъ, очевидно должно быть очень мало и въ существованіи его трудно убѣдиться даже въ тѣхъ случаяхъ,

когда нематоцисты достигают сравнительно весьма значительных размеров. Вообще о его присутствии или отсутствии приходится заключать на основании других данных, которые будут указаны далее. Рис. 18 представляет стрекательную капсулу из шупальца *Anemonia sulcata*, значительная часть нити которой выбросилась наружу, оставшая же лежит еще внутри капсулы. Такия формы можно встрѣтить весьма нерѣдко. Они указываютъ на то, что разряженіе капсулы происходитъ сравнительно медленно. Подъ микроскопомъ оно идетъ правда весьма быстро, такъ что глазъ не можетъ обыкновенно уловить его подробностей, но вѣдь микроскопъ увеличиваетъ пространство и оставляетъ безъ измѣненія время, такъ что движеніе кажется ускореннымъ въ нѣсколько сотъ разъ.

Съ гораздо большею ясностью можно различить описанныя подробности въ тѣхъ случаяхъ, когда нематоцисты этого рода достигаютъ сравнительно весьма значительной величины, какъ это бываетъ, напр., въ эктодермѣ стѣнокъ тѣла и шупалець *Cerianthus membranaceus* (рис. 25—27). Рис. 25 и 27 представляютъ подобныя нематоцисты съ выброшенной нитью, рис. 23 и 24—въ спокойномъ состояніи. Мы имѣемъ капсулу цилиндрической или овальной формы съ сравнительно толстыми стѣнками. При болѣе сильныхъ увеличеніяхъ можно убѣдиться, что стѣнка капсулы состоитъ изъ двухъ плотно прилежащихъ другъ къ другу и другъ отъ друга не отдѣлимыхъ слоевъ, различныхъ по своей лучепреломляемости, какъ это было указано впервые, кажется, *Gegenbaur*'омъ <sup>1)</sup> по отношенію къ стрекательнымъ капсуламъ сифонофоръ. Стѣнка нити гораздо тоньше и по видимому непосредственно продолжается въ внутренней слой капсулы. Но, какъ мы увидимъ въ случаѣ медузъ и сифонофоръ, это не вѣрно. На рис. 25 представленъ тотъ случай, когда проксимальный, покрытый волосами, отдѣлъ нити довольно рѣзко отличается по своему діаметру отъ дистального и можно различить короткій промежуточный отдѣлъ конической формы. У капсулы, изображенной на рис. 26 и 27, наоборотъ оба отдѣла переходятъ другъ въ друга совершенно постепенно. Такимъ образомъ въ этомъ отношеніи нѣтъ существеннаго различія. На рис. 27 можно видѣть три спиральныхъ

---

<sup>1)</sup> C. *Gegenbaur*. Beiträge zur näheren Kenntniss der Siphonophoren. Zeitschr. für wiss. Zool. 1854, Bd. V.

ряда небольших возвышеній замѣняющихъ собою на дистальномъ отдѣлѣ нити волоски начальной части. Стѣнки нити очень тонки сравнительно съ ея внутренней полостью. Обороты спиральныхъ рядовъ могутъ быть или сближены или далеко отстоять другъ отъ друга, смотря по степени растяженія нити. Рис. 23 и 24 представляютъ подобныя же капсулы въ сплюснутомъ состояніи со свернутою внутри нитью. Волосистый отдѣлъ лежитъ прямо не образуя оборотовъ. Волоски его направлены своими концами внутрь и вверхъ, а своими основаниями нѣсколько выпячиваютъ стѣнку нити наружу, образуя спиральныя ребра, закрученныя справа налево, т. е. обратно направамъ обыкновеннаго винта и обратно тому, что имѣетъ мѣсто на выкинутой нити. Понятно, что при выворачиваніи обратный ходъ спиралей станетъ прямымъ. Волоски при выбрасываніи нити нѣрѣдко въ большей или меньшей степени отламываются. Дистальный конецъ нити, лишенный волосковъ, свернуть въ клубокъ, заполняющій своими оборотами обыкновенно менѣ половины внутренней полости капсулы. Поперечникъ нити въ свернутомъ состояніи значительно меньше поперечника выкинутой нити.

*Möbius*, описывая стрекательныя капсулы *Caryophyllia Smithii* Stok., замѣчаетъ: «Осевая часть (Axelkögger) не является простой трубкой, но состоитъ изъ трехъ вложенныхъ другъ въ друга трубокъ. Внешняя трубка приросла къ верхнему концу капсулы, и на своемъ нижнемъ свободномъ концѣ заворачивается внутрь самой себя и образуетъ такимъ образомъ вторую трубку, восходящую вплоть до верхняго конца первой трубки. Здѣсь происходитъ новое заворачиваніе, вслѣдствіе чего возникаетъ третья, самая внутренняя трубка, выступающая снизу изъ отверстія перваго заворота и продолжающаяся въ свернутую трубку, занимающую большую часть остальнаго пространства стрекательной капсулы». (L. с. S. 5). Въ числѣ животныхъ, у которыхъ стрекательныя капсулы построены точно такимъ же образомъ, *Möbius* упоминаетъ далѣе *Cerianthus Lloydii* Gs. (S. 7). Насколько могу судить, *Möbius* былъ введенъ въ заблужденіе тѣмъ, что волоски, сидящіе внутри свернутой нити, сливаясь своими концами въ одну сплошную линію, производятъ впечатлѣніе внутренней трубки, лежащей внутри наружной, а такъ какъ волоски обращены своими остріями въ свернутой нити впередъ, то на концѣ волосистаго отдѣла получается ложная картина заворота. Вмѣстѣ съ этимъ

и направление волосковъ въ свернутой нити *Mobius* изображаетъ (таб. I, рис. 19) неправильно—они обращены у него во всѣхъ отдѣлахъ назадъ, между тѣмъ какъ на самомъ дѣлѣ они смотрятъ впередъ.

Верхній конецъ капсулы часто покрытъ колпачкомъ съ киндоцилемъ и нѣсколькими побочными короткими щетинками, или съ однимъ киндоцилемъ, или просто съ гладкой, но нѣсколько выпяченной посрединѣ верхней поверхностью. Нередко отъ колпачка по направлению внизъ отходятъ короткія отвороченныя пластинки—остатки измененной плазмы первоначальной кѣтки, отъ которой остался лишь дистальный отдѣлъ въ формѣ колпачка. Иногда къ капсулѣ прилежитъ болѣе или менѣе сильно деградированное ядро съ небольшимъ количествомъ плазмы. На рис. 28—31 представлены подобныя же капсулы меньшихъ размѣровъ. На рис. 28—съ колпачкомъ и прилежащей кѣткой, отъ которой отходитъ назадъ длинный отростокъ, на рис. 29—съ однимъ колпачкомъ, на рис. 30—съ облекающей кѣткой безъ колпачка.

На рис. 32—34 представлены подобныя же капсулы, особенно часто встрѣчающіяся въ стѣнкахъ тѣла и внутреннихъ щупальцахъ *Cerianthus*, нѣсколько отличающіяся отъ только что описанныхъ. Капсула овальной формы имѣетъ обыкновенно болѣе тонкія стѣнки, и несущаго волоски отдѣла не существуетъ, а или вся нить покрыта тремя спиральными рядами небольшихъ возвышеній подобно дистальному отдѣлу нитей только что описанныхъ капсулъ (рис. 32), или же является совершенно гладкой (рис. 33). Въ этихъ случаяхъ въ свернутомъ состояніи нити внутри капсулы прямаго отдѣла нѣтъ, и вся капсула наполнена густо лежащими извивами нити, которая достигаетъ гораздо большей длины, чѣмъ въ первомъ случаѣ. При отсутствіи волосковъ свернутая нить представляется сильнѣе преломляющей свѣтъ, что обуславливается конечно именно отсутствіемъ способствующихъ свѣторазсѣянію выростовъ на гладкой поверхности. Рис. 23 представляетъ капсулу такого рода, у которой выпячиваніе нити только что началось, рис. 34—нить въ стадіи разряженія, такъ что внутри выпяченной нити какъ въ футлярѣ лежитъ нить еще не выкинутая. Можно видѣть, насколько первая по своему диаметру превосходитъ послѣднюю, которая лежитъ въ ней совершенно свободно, образуя изгибы. Очевидно растяженіе нити при выкидываніи весьма об-

легче ея выбрасываніе, такъ какъ внутренняя часть нити скользитъ внутри наружной почти безъ тренія.

Рис. 35—40 изображаютъ капсулы безъ волосковъ, но усаженныя на всемъ своемъ протяженіи небольшими возвышеніями, изъ стѣнокъ *Palythoa axinellae*, у которой онѣ встрѣчаются вмѣстѣ съ капсулами, нить которыхъ, ясно различимая въ свернутомъ состояніи, выбрасывается безъ выворачиванія, и капсулами сходными съ изображенными на рис. 15—22 и приблизительно одинаковыми съ ними по величинѣ. Изображенныя капсулы вполнѣ сходны съ капсулами только-что описанными, съ тѣмъ несущественнымъ различіемъ, что стѣнка капсулы является болѣе толстой, а нить внутри капсулы лежитъ на нѣкоторомъ протяженіи прямо, образуя зачаточную осевую часть или Ахенкôгрег. На рис. 38 изображенъ различными линіями ходъ трехъ спиралей небольшихъ возвышеній. На рис. 35 видна облекающая кѣтка. Рис. 40 представляетъ совершенно подобную же капсулу, но значительно меньшихъ размѣровъ. На рис. 39 нить еще не выкинута совершенно, и можно видѣть, что въ свернутомъ состояніи какъ спирали, такъ и образующія ихъ небольшія возвышенія значительно сближены другъ съ другомъ сравнительно съ развернутой нитью. На всѣхъ рисункахъ самый начальный отдѣлъ нити на небольшомъ протяженіи не имѣетъ выростовъ.

На слѣдующихъ рисункахъ изображены стрекательныя капсулы *Aiptasia diaphana*. У этой формы существуютъ нематоцисты трехъ родовъ: во-первыхъ такія, у которыхъ нить освобождается безъ выворачиванія, сходныя по своей формѣ и величинѣ съ подобными же нематоцистами другихъ актиній, изображенными на рис. 5 — 14. Въ аконтияхъ такихъ нематоцистъ не попадается. Другія стрекательныя капсулы имѣютъ нить, усаженную въ начальномъ отдѣлѣ волосками, и существуютъ въ двухъ формахъ, вполнѣ тождественныхъ по строенію, но весьма различающихся по величинѣ: однѣ изъ нихъ въ нѣсколько разъ больше другихъ и переходовъ между ними не существуетъ, какъ это бываетъ, наприм., въ случаѣ только-что описанныхъ капсулъ *Cerianthus* или *Palythoa*, величина которыхъ весьма разнообразна. Большія капсулы *Aiptasia* весьма удобны для изученія какъ со стороны своего строенія, такъ и развитія и способа дѣйствія.

Рис. 43 представляетъ такую капсулу съ выкинутою нитью. Мы

имѣемъ цилиндрическую съ закругленными или нѣсколько суженными концами капсулу съ сравнительно толстыми стѣнками, ясно состоящими изъ двухъ слоевъ, изъ которыхъ наружный болѣе плотенъ. Капсула на верхнемъ концѣ своемъ имѣетъ круглое отверстіе, черезъ которое выкидывается нить; края капсулы около этого отверстія или слегка утолщены или отогнуты немного въ сторону въ видѣ воротничка. Нить состоитъ, подобно тому, какъ мы раньше видѣли, изъ двухъ главныхъ отдѣловъ: начальнаго, покрытаго волосками, и дистальнаго безъ волосковъ, сильно разнящихся другъ отъ друга по своей толщинѣ. Вообще нить очень коротка сравнительно съ тѣмъ, что мы видѣли раньше. Волосистый отдѣлъ обыкновенно менѣе чѣмъ вдвое длиннѣе капсулы, а гладкій отдѣлъ по своей длинѣ равняется приблизительно длинѣ капсулы. Волосистый отдѣлъ въ свою очередь довольно ясно подраздѣляется на двѣ части—проксимальную, съ болѣе короткими волосками и въ выкинутомъ состояніи обыкновенно нѣсколько сморщенными стѣнками, вѣроятно вслѣдствіе своей большей тонкости, и дистальную, съ волосками болѣе длинными и гладкими стѣнками. Последняя часть кончается небольшимъ коническимъ промежуточнымъ отдѣломъ, не несущимъ волосковъ. Волоски расположены спирально, но обороты спиралей настолько сближены, что число ихъ разобрать невозможно; нить выглядитъ просто поперечно исчерченной. Надо думать по аналогіи, что и здѣсь также существуетъ три спиральныхъ ряда щетинокъ. За коническимъ отдѣломъ слѣдуетъ очень тонкая и сравнительно короткая гладкая нить. Рис. 41 и 42 изображаютъ подобныя капсулы въ спокойномъ состояніи; на первомъ изъ нихъ изображена капсула съ колпачкомъ, несущимъ киндоциль и нѣсколько короткихъ побочныхъ отросточковъ, отъ котораго съ одной стороны отходитъ пластинка измѣненной плазмы, и облекающей капсулу клѣткой безъ отходящихъ отъ нея отростковъ. На второмъ рисункѣ изображена капсула безъ колпачка и прилегающей клѣтки. По длинѣ всей капсулы тянется волосистая часть нити (Axenkörper), которая, помѣщаясь въ капсулѣ, является вдвое болѣе короткой, чѣмъ въ развернутомъ состояніи. Волоски ея обращены внутрь и сливаются своими вершинами въ темную полосу, проходящую по серединѣ. Въ своей передней половинѣ, соответствующей отдѣлу несущему болѣе короткія щетинки, этотъ отдѣлъ является болѣе узкимъ, чѣмъ въ заднемъ отдѣлѣ съ болѣе



длинными щетинками. Последний, благодаря тому, что волоски въ свернутой нити обращены своими концами впередъ, а коническій отдѣлъ втянуть такимъ образомъ, что своей вершиной направленъ также впередъ, кончается въ оптическомъ разрѣзѣ какъ бы трехугольной вырѣзкой, изъ глубины которой отходитъ тонкій, гладкій отдѣлъ нити, или лежащійся вдоль перваго отдѣла, или огибающій его спирально. Большая часть камеры остается во всякомъ случаѣ пустою. Рис. 44 и 45 изображаютъ капсулы въ процессѣ выбрасыванія нити. На рис. 44 выпячиваніе нити только-что началось, на рис. 45 уже вся нить, за исключеніемъ гладкаго конечнаго отдѣла, выпятилась изъ капсулы, но еще остается двойною. При этомъ изъ конца выпячивающейся нити выступаетъ лежащая внутри ея, въ началѣ, стрѣлка, выкидывающаяся вонъ, при выбрасываніи нити. На рис. 47 представлены такія стрѣлки, достигающія иногда значительной величины. Въ нематоцистахъ другихъ актиній мнѣ такихъ стрѣлокъ наблюдать не приходилось. Надо думать, что такія стрѣлки образуются изъ срастанія первыхъ волосковъ.

Нить всѣхъ только-что описанныхъ нематоцистъ выбрасывается путемъ выворачиванія наружу. Какъ было замѣчено выше, выпячиваніе значительно облегчается тѣмъ, что выпяченная нить сильно растягивается, такъ что скольженіе нити внутри самой себя происходитъ почти безъ тренія.

## II.

Что касается до механизма выбрасыванія нити, то въ этомъ отношеніи остается до сихъ поръ съ немногими измѣненіями объясненіе, данное *Möbius*'омъ, которое я здѣсь и приведу <sup>1)</sup>. «Внутри капсулы находится прозрачная водянистая жидкость. Присутствіе ея узнается отчасти по ея дѣйствию на стѣнку капсулы, которую она растягиваетъ своимъ давленіемъ, частію же по различному отношенію плавающихъ въ ней трубчатыхъ образований. Выбрасываніе трубки происходитъ черезъ выворачиваніе, которое совершается вначалѣ столь быстро, что глазъ не можетъ за нимъ слѣдовать. Однако въ благопріятныхъ случаяхъ, когда первая быстрота ослабла,— можно убѣдиться, что замкнутый конецъ поднимается въ уже вы-

<sup>1)</sup> L. a. S. 4—7. См. также *Gosse* l. c.

брошенной части и, выворачиваясь, выступает из нея сверху. Из этого способа выбрасывания становится также понятнымъ, что часть трубки, несущая длинные волоски, образуется из осевой части (Axenkörper) замкнутой капсулы и именно такимъ образомъ, что вѣшняя трубка выворачивается, а средняя выталкивается. Пока средняя трубка торчитъ еще въ наружной, волоски, сжатые вмѣстѣ, тѣсно прилегаютъ къ стѣнкамъ и просвѣчиваютъ черезъ капсулу въ видѣ неровныхъ валиковъ или кружковъ изъ тусклыхъ точекъ. Когда же трубки выброшены, имъ ничто не мѣшаетъ болѣе разойтись въ горизонтальномъ направленіи. Слѣдовательно въ замкнутой капсулѣ какая-либо сила, вмѣ ихъ лежащая, должна была мѣшать имъ принять то положеніе, котораго требуетъ ихъ эластичность. Такою силою была эластичность стѣнокъ капсулы, стремившаяся уменьшать ея объемъ. Эта сжимающая сила эластичности распространялась черезъ жидкость, находящуюся внутри капсулы, вплоть до осевой части, которая противопоставляла ей стремящуюся къ расширенію эластичность спиралей своихъ волосковъ; вначалѣ, когда волоски еще только что возникали, эта сила была конечно меньше, но постепенно она все болѣе и болѣе увеличивалась по мѣрѣ того, какъ волоски достигали своего совершенства. Наконецъ, должно было наступить такое состояніе, въ которомъ достигшее своей полноты сопротивление, представляемое волосками, должно было настолько поднять сжимающую силу эластичности стѣнокъ капсулы, что послѣдняя могла мгновенно нарушить равновѣсіе между обѣими силами, какъ скоро на помощь къ ней приходила какая-либо вѣшняя поддержка. Слабое давленіе въ окружающей ткани—и стѣнка капсулы становится въ соединеніи съ нимъ достаточно сильной для выбрасыванія трубки. Прежде всего сжимающая сила эластичности капсулы дѣйствуетъ на содержащуюся въ ней жидкость; эта же передаетъ полученное давленіе съ одинаковой силой по всѣмъ направленіямъ. Вся заключенная въ капсулѣ трубка подвергается слѣдовательно равномерному давленію со всѣхъ сторонъ, но послѣднее можетъ произвести движеніе на одномъ только мѣстѣ—лишь тамъ, гдѣ оно проникаетъ въ уголъ заворота между внутренней и средней трубкой осевой части; ибо единственно въ этомъ мѣстѣ трубка можетъ податься и выпятиться изъ отверстія капсулы. И этотъ уголъ остается начальнымъ мѣстомъ двигательнаго давленія капсулы, пока не окон-

чтятся выпячиваніе всей трубки. Выпячиваніе начинается съ того, что изъ капсулы выступает тонкое остріе. Последнее состоитъ изъ короткаго нѣжнаго отдѣла, который замѣчается непосредственно надъ несущей длинныя волоски частью выпяченной трубки. Такъ какъ трубка не несетъ на этомъ мѣстѣ никакихъ волосковъ или лишь очень маленькіе, то эластичность передняго полюса капсулы могла ее здѣсь тѣсно сдавливать. Въ такомъ состояніи, въ формѣ острія, она предлагаетъ путь для слѣдующаго отдѣла, длинныя волоски котораго, расходясь въ стороны, расширяютъ отверстіе капсулы настолько, что свернутая часть трубки, усаженная лишь короткими волосками, можетъ легко проскользнуть теперь».

Я замѣчалъ уже выше, что покрайней мѣрѣ для активнѣйшаго наблюденія *Möbius*'а относительно трехъ вложенныхъ другъ въ друга трубокъ не подтверждаются за исключеніемъ развѣ промежуточнаго конического отдѣла у *Aiptasia*. Что касается до остальнаго, то всѣ послѣдующіе авторы согласны въ томъ, что внутреннее содержимое капсулы составляетъ водянистая жидкость, и разногласіе сводится лишь къ тому, что одни, какъ *Murbach* <sup>1)</sup>, полагаютъ, что секретъ, обладающій клейкими и ядовитыми свойствами, заключается лишь въ полости впяченной нити, между тѣмъ какъ жидкость, заключающаяся внутри самой капсулы, имѣетъ только гидростатическое значеніе, другіе утверждаютъ, что ядовитая жидкость заключается въ самой капсулѣ, откуда и выливается при разряженіи черезъ естественное или образующееся черезъ прорывъ отверстіе на концѣ выпятившейся нити.

Ближайшую причину выбрасыванія нити видятъ обыкновенно въ эластичности или даже мускульномъ характерѣ стѣнокъ самой камеры, толчекъ къ сокращенію которыхъ даетъ или давленіе окружающихъ клѣтокъ, или внѣшнее давленіе на книдоциль, или сокращеніе мускульной или плазматической оболочки, одѣвающей нематоцисты у нѣкоторыхъ животныхъ, и тому подобное. Во всякомъ случаѣ всѣ эти объясненія принаравливаются къ тому обстоятельству, что внутренность стрекательной капсулы наполнена жидкостью. И это подтверждается тѣмъ, что согласно наблюденіямъ *H. Frey, Clark*'а и *Gräffe* <sup>2)</sup> капсулы уменьшаются въ размѣрахъ при разряженіи.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntnis der Anatomie und Entwicklung der Nesselorgane der Hydroiden. Arch. Naturgesch. 60 Jahrg. 1894. Separatabdruck. S. 16.

<sup>2)</sup> Цит. у *Möbius*'а, стр. 17.

Но, насколько могу судить по своимъ наблюдениамъ, это совершенно невѣрно. Какъ это часто бываетъ, выдавалось за фактъ то, чего требовала теорія. Капсулы съ заключенной въ ней нитью являются не больше, или по крайней мѣрѣ недостаточно больше по своимъ размѣрамъ капсулъ съ выкинутой нитью, чтобы сокращеніе капсулы могло служить причиной выбрасыванія нити. Очень трудно было бы измѣрить одну и ту же капсулу сначала до разряженія, затѣмъ разряженную, а на глазъ въ такихъ вещахъ полагаться невозможно. Я по крайней мѣрѣ не могъ замѣтить подобнаго сокращенія. Мнѣ оставалось воспользоваться, такъ сказать, статистическимъ методомъ. Я измѣрялъ при помощи окулярнаго микрометра и съ сильнымъ увеличеніемъ какъ покоящіяся капсулы, такъ и разряженныя, и затѣмъ сравнивалъ полученные результаты. Вотъ тѣ цифры, которыя я получилъ. У *Aiptasia diaphana* (измѣрялись только описанныя выше большія капсулы):

| Цѣлыя.       |           | Разрядившіяся. |           |
|--------------|-----------|----------------|-----------|
| Длина.       | Ширина.   | Длина.         | Ширина.   |
| 69 $\mu$ .   | 7 $\mu$ . | 64 $\mu$ .     | 6 $\mu$ . |
| 61           | 7         | 59             | 6         |
| 62           | 7         | 62             | 6         |
| 58           | 6         | 60             | 7         |
| 62           | 7         | 64             | 6         |
| 72           | 7         | 66             | 7         |
| 61           | 7         | 68             | 6         |
| 58           | 6         | 65             | 7         |
| 56           | 7         | 63             | 7         |
| 59           | 7         | 66             | 7         |
| Въ среднемъ: |           |                |           |
| 61,8         | 6,8       | 63,7           | 6,5       |

Оказывается, что разрядившіяся капсулы развѣ только незначительно меньше покоящихся, такъ какъ объемъ первыхъ, принимая ихъ за цилиндры, равенъ приблизительно 2025 куб.  $\mu$ ., а объемъ

вторыхъ 2130 куб.  $\mu$ ., и самое большее, что можно утверждать, это то, что капсулы при разряженіи становятся нѣсколько меньше по ширинѣ, вытягиваясь немного въ длину. Впрочемъ, приведенныя цифры могутъ показаться недостаточно убѣдительными на томъ основаніи, что у *Aiptasia* нить сравнительно очень коротка и потому для выкидыванія ея достаточно незамѣтнаго сокращенія капсулы. При длинѣ капсулы въ 64  $\mu$ . и ширинѣ 6  $\mu$ . нить (если брать только волосистый отдѣлъ) имѣетъ длину въ 100  $\mu$ . и ширину 2  $\mu$ .; при длинѣ капсулъ въ 65  $\mu$ . и ширинѣ 7  $\mu$ . длина нити равна 86  $\mu$ . и ширина 2  $\mu$ . Для перваго случая, принимая капсулу за цилиндръ, получимъ объемъ капсулы около 1730 куб.  $\mu$ ., объемъ нити всего около 300 куб.  $\mu$ . Однако объемъ нити приблизительно втрое больше разницы между объемами капсулъ разряженныхъ и капсулъ покоящихся, такъ что даже въ этомъ случаѣ объемъ всего образованія при разряженіи увеличивается.

Но вотъ измѣренія сдѣланныя надъ капсулами съ волосистой нитью у *Cerianthus*. Здѣсь подобныя капсулы имѣютъ величину самую разнообразную и брались первыя попавшіяся.

Ц ѣ л я .                      Р а з р я д и в ш і я с я .

| Длина.                | Ширина.    | Длина.     | Ширина.    |
|-----------------------|------------|------------|------------|
| 56 $\mu$ .            | 13 $\mu$ . | 53 $\mu$ . | 12 $\mu$ . |
| 50                    | 6          | 45         | 12         |
| 48                    | 6          | 22         | 4          |
| 46                    | 6          | 44         | 10         |
| 47                    | 6          | 50         | 10         |
| 46                    | 6          | 32         | 5          |
| 19                    | 3          | 50         | 12         |
| 22                    | 4          | 44         | 6          |
| 45                    | 8          | 56         | 13         |
| 19                    | 4          | 42         | 10         |
| В ѣ с р е д н е м ѣ : |            |            |            |
| 49,8                  | 6,2        | 43,8       | 9,4        |

Здѣсь, наоборотъ, разраженныя капсулы относительно шире, но короче. Принимая ихъ за цилиндръ, получимъ объемъ цѣлыхъ капсулъ въ среднемъ 1362 куб.  $\mu$ ., разрядившихся 3035 куб.  $\mu$ . Хотя ошибка при перечисленіи на цилиндръ происходитъ въ пользу послѣднихъ, но все же они по объему своему въ среднемъ оказываются по крайней мѣрѣ вдвое больше первыхъ. Отношеніе между нитью и капсулой слѣдующее: при длинѣ разрядившейся капсулы въ 56  $\mu$ . и ширинѣ въ 13  $\mu$ . длина нити около 650  $\mu$ ., длина одного волосистаго отдѣла 92  $\mu$ .; ширина нити въ начальномъ (волосистомъ) отдѣлѣ 4  $\mu$ ., при концѣ 1,5  $\mu$ ., при этомъ нить суживалась постепенно по всей длинѣ и слѣдовательно ширина ея въ среднемъ была равна 2,75. Такимъ образомъ объемъ капсулы (принимая ее за цилиндръ) равнялся са. 7090 куб.  $\mu$ ., объемъ нити са. 3725 куб.  $\mu$ ., т. е. около половины объема капсулы. Еслибы выбрасываніе нити происходило черезъ сокращеніе капсулы, то уменьшеніе ихъ объемовъ должно было бы рѣзко бросаться въ глаза, чего изъ вышеприведенной таблицы совершенно не видно. вмѣстѣ съ тѣмъ въ сократившихся капсулахъ, т. е. съ выброшенной нитью, стѣнки должны быть значительно толще, чего опять-таки не замѣчается.

У *Polythoa axinellae* при длинѣ капсулы въ 25  $\mu$ . и ширинѣ въ 12  $\mu$ ., длина выброшенной нити равна са. 1300  $\mu$ ., толщина при началѣ 1,5  $\mu$ ., въ концѣ 0,6  $\mu$ . Принимая капсулу за цилиндръ (причемъ мы объемъ капсулы страшно увеличиваемъ), получаемъ объемъ ея равнымъ 2790 куб.  $\mu$ . Объемъ нити, считая ширину ея въ среднемъ равной всего 2  $\mu$ ., равенъ са. 3430 куб.  $\mu$ ., т. е. значительно больше объема самой капсулы.

Читатель проститъ мнѣ за мои крайне несовершенныя математическія вычисленія, но ошибки, какъ они не громадны, сдѣланы во всякомъ случаѣ не въ мою пользу.

Какъ было указано выше, у *Cerianthus* существуютъ нематоциты съ нитями лишенными волосковъ, которыя своими извивами заполняютъ почти все внутреннее пространство капсулы. При этомъ выброшенная нить значительно расширяется противъ нити въ свернутомъ состояніи. Если выбрасываніе нити происходитъ черезъ сокращеніе капсулы, то она должна сжаться почти совершенно, чтобы только освободиться отъ своей нити, по откуда же возьметъ она достаточное количество жидкости для наполненія выброшенной нити,

объемъ которой въ этомъ случаѣ во много разъ больше объема самой капсулы? Очевидно, что каковъ бы ни былъ первый импульсъ, не сокращеніе стѣнокъ капсулы составляетъ причину выбрасыванія нити. Каковъ же эта причина?

Дѣло въ томъ, что вовсе не водянистая жидкость, какъ обыкновенно полагають, наполняетъ внутреннее пространство стрекательныхъ капсулъ, а желатинозная масса, способная весьма сильно разбухать, принимая въ себя воду. Достаточно, чтобы какая-либо ничтожная причина открыла доступъ водѣ внутрь камеры, и желатинозная гигроскопичная масса быстро набухнетъ и своимъ набуханіемъ обусловитъ выбрасываніе и наполненіе нити, черезъ отверстіе на концѣ которой, естественное или образующееся черезъ разрывъ: она вытекаетъ даже наружу. Въ послѣднемъ не трудно убѣдиться при изслѣдованіи органовъ богатыхъ нематоцистами, каковы, напр., аконтии. Окружающая ихъ вода по мѣрѣ разряженія капсулъ быстро становится клейкой и вязкой, подобно разведенному гуани. А что внутренность капсулъ дѣйствительно наполнена желатинозной, способной къ разбуханію, массой, это всего лучше доказывается отношеніемъ ихъ къ метиленовой сини и концентрированному водному раствору пикриновой кислоты.

Отъ метиленовой сини капсулы со свернутою нитью быстро красятся въ очень темный синій цвѣтъ. При этомъ на капсулахъ, въ которыхъ только часть внутренняго пространства занята свернутою нитью, какъ наприм., у *Cerianthus* или *Aiptasia*, можно видѣть, что красится главнымъ образомъ не нить, а самая наполняющая масса. Капсулы разрядившіяся, т.-е. съ разбухшей желатинозной массой, или остаются неокрашенными, или красятся довольно интенсивно смотря по степени разбуханія желатинозной массы, т.-е. потому, успѣла она вылиться наружу или еще нѣтъ. Различнымъ образомъ въ связи со степенью разбуханія массы красятся также нематоцисты въ стадіи разряженія. Нерѣдко въ только-что разрядившихся капсулахъ и въ капсулахъ въ стадіи разряженія красятся лишь комки различной величины, еще не разбухшаго вещества, между тѣмъ, какъ вся остальная масса остается уже неокрашенной (рис. 19 и 53).

Подобныя же и даже еще болѣе демонстративныя картины получаются отъ обработки концентрированнымъ воднымъ раство-

ромъ пикриновой кислоты, для чего особенно удобны большія капсулы изъ аконгивъ *Aiptasia*. Въ капсулахъ, находящихся въ покойномъ состояніи, вся внутренняя масса красится въ яркій желтый цвѣтъ и является совершенно гомогенной. Бѣда выпячиваніе началось (рис. 49), мы видимъ вокругъ находящейся внутри капсулы нити слой вещества слабѣ окрашеннаго, слабѣ преломляющаго свѣтъ и кромѣ того межко-зернистаго, вслѣдствіе не вполне равномернаго разбуханія; периферическая часть внутренней массы остается по прежнему гомогенной и интенсивно окрашенной. Что пикриновая кислота только дѣлаетъ болѣе явственнымъ то, что существуетъ въ дѣйствительности, въ этомъ убѣждаетъ сравненіе со свѣжими, ничѣмъ не обработанными, капсулами въ той же стадіи, на которыхъ получается та же картина, но разумѣется менѣе ясная, и безъ окраски (рис. 46). На рис. 50 выпячиваніе нити подвинулось еще далѣе, и въ связи съ этимъ внутренняя часть массы разбухла еще болѣе и къ переднему концу капсулы представляется крупно-зернистой.

Рис. 51 даетъ картину весьма поучительную. Нить только-что выпятилась. Внутренняя масса вся сдѣлалась зернистой и отстала отъ стѣнокъ, такъ что пространство между нею и стѣнками капсулы наполнено уже совершенно водянистой жидкостью. Нить до самаго конца наполнена комками разбухшей массы, чередующимися со слоями жидкости. Кромѣ того подъ вліяніемъ пикриновой кислоты разбухшая масса нѣсколько сократилась и выступила въ видѣ тяжа изъ начала нити внутрь капсулы; на происшедшее сокращеніе указываетъ также сморщиваніе стѣнокъ капсулы у ея верхняго конца. На рис. 52 разбухшая, превратившаяся въ слизь, масса уже вылилась изъ разрядившейся капсулы, и ея внутреннее содержимое лишь слегка красится въ желтый цвѣтъ и представляется неясно зернистымъ или сѣтчатымъ.

Зная теперь, что внутреннее содержимое стрекательныхъ капсулъ состоитъ изъ желатинозной, способной къ набуханію массы, мы можемъ рѣшить и слѣдующіе два вопроса: имѣеть-ли нить на своемъ концѣ отверстіе? и наполнена-ли внутренность свернутой нити той же массой, что внутренность капсулы, или нѣтъ?

На первый изъ этихъ вопросовъ отвѣтить трудно. Доступъ воды внутрь капсулы можетъ происходить конечно путемъ диффузіи черезъ



стѣнки капсулы, ибо послѣднія не могутъ быстро измѣнить свои осмотическія свойства и внезапно дать быстрый доступъ водѣ внутрь капсулы. Назначеніе стѣнки капсулы, и именно одного изъ ея слоевъ, и состоитъ именно въ томъ, чтобы предохранять ея содержимое отъ преждевременнаго разбуханія. Казалось бы, что для объясненія прониканія воды внутрь капсулы, необходимо допустить существованіе отверстія на концѣ трубки, впаивной своимъ основаніемъ въ стѣнки капсулы. Тогда достаточно было бы, чтобы какая-либо ничтожная причина открыла для доступа воды просвѣтъ трубки, и она проникнетъ внутрь капсулы, вызоветъ набуханіе желатинозной массы и произведетъ разряженіе. Но вода можетъ также проникать и осмотически черезъ стѣнки впаивенной нити, если допустить, что послѣднія состоятъ изъ иного по своимъ осмотическимъ свойствамъ вещества, чѣмъ вся стѣнка капсулы.

Въ такомъ случаѣ достаточно, чтобы какая-либо причина открыла доступъ воды лишь въ начало свернутой трубки, и она просочится черезъ ея стѣнки и произведетъ набуханіе окружающей массы. Часть нити выпятится; черезъ это поверхность, черезъ которую совершается диффузія, значительно увеличится, и дальнѣйшее набуханіе внугренней массы, а вмѣстѣ съ тѣмъ и дальнѣйшее выбрасываніе нити пойдетъ все скорѣе и скорѣе. Диффузія облегчается тѣмъ, что стѣнка нити необычайно тонка. Между тѣмъ, какъ просачиваніе воды черезъ отверстіе на концѣ нити врядъ ли допустимо на томъ основаніи, что движеніе воды по такой узкой, длинной капиллярной трубкѣ, какую представляетъ собою нить нематоцисты, можетъ совершаться лишь съ крайней медленностью; къ тому же нить въ свернутомъ состояніи до такой степени сжата, что ея стѣнки соприкасаются. А если бы этого и не было, то первое набуханіе внутренней массы сжало бы ихъ до степени соприкосновенія и отрѣзало дальнѣйшій притокъ воды. Такимъ образомъ диффузія черезъ стѣнки самой нити является для меня болѣе вѣроятной причиной разряженія.

Съ другой стороны существованіе отверстія на концѣ впаивенной нити, образующагося черезъ прорывъ подъ давленіемъ разбухающей массы, не можетъ подлежать сомнѣнію. Какъ было указано, содержимое разрядившейся капсулы въ однихъ случаяхъ красится, въ другихъ остается неокрашеннымъ. Это указываетъ на то, что вну-

тренняя масса не только разбукает до наполненія выброшенной нити, но и принимаетъ въ себя воду въ такомъ количествѣ, что выливается наружу. А для этого очевидно должно образоваться отверстіе.

Другой вопросъ состоитъ въ томъ, содержитъ-ли свернутая нить то же вещество, что внутренность капсулы или нѣтъ. Я уже имѣлъ случай упомянуть, что по мнѣнію *Murbach*'а <sup>1)</sup>, только жидкость, содержащаяся въ полости свернутой нити обладаетъ ядовитыми и клейкими свойствами. Въмѣстѣ съ тѣмъ *Murbach* отрицаетъ существованіе отверстія на концѣ нити, какъ естественнаго, такъ и образующагося черезъ разрывъ. Другіе авторы, какъ, наприм., *C. Schneider* <sup>2)</sup> держатся противоположнаго мнѣнія, т.-е. что секретъ, заключающійся въ самой капсулѣ обладаетъ раздражающими свойствами, а нить или содержитъ ту же жидкость, или не содержитъ вообще никакой, такъ какъ она сжата внутри капсулы до такой степени, что ея внутреннія стѣнки соприкасаются.

Приведенныя выше наблюденія показываютъ, что клейкими свойствами, а также и ядовитыми, обладаетъ вещество, заключающееся въ самой капсулѣ и разбухающее подъ дѣйствіемъ воды до степени жидкаго раствора гумми. Если бы то же вещество находилось и въ полости свернутой нити, оно должно было бы также разбухать при началѣ выбрасыванія нити и тѣмъ затруднять послѣднее до невозможности. Капсула должна бы скорѣе лопнуть, чѣмъ нить выпятиться. Я полагаю, что внутренность свернутой нити или вообще не содержитъ никакой жидкости, такъ какъ стѣнки ея соприкасаются, не оставляя полости, или, быть можетъ, содержитъ небольшое количество первоначальной протоплазмы.

Какая же ближайшая причина открываетъ доступъ водѣ внутрь капсулы къ разбухающей массѣ?

Очевидно, что эта причина можетъ быть совершенно ничтожна,

---

<sup>1)</sup> L. c. S. 16. „Мнѣ кажется болѣе вѣроятнымъ принять, что секретъ, заключающійся внутри вилочной трубки и поступающій при выворачиваніи наружу, обладаетъ какъ клейкими, такъ и ядовитыми особенностями, секретъ же, содержащійся въ самой капсулѣ, напротивъ не имѣетъ ни клейкихъ, ни ядовитыхъ свойствъ, но служитъ лишь для гидростатическаго дѣйствія“.

<sup>2)</sup> *Camillo Schneider*. Mittheilungen über Siphonophoren I. Neusselzelle. Zoolog.-Anz. № 464, 1894. Separat-Abdruck. S. 7.

такъ же ничтожна, какъ поворотъ рычага, открывающаго доступъ пару къ цилиндрамъ паровой машины. Но въ чемъ именно заключается эта ближайшая причина, это остается для меня къ сожалѣнію неяснымъ. Такой причиной могло бы быть конечно сбрасываніе колпачка, закрывающаго верхнее отверстіе капсулы, подъ вліяніемъ тренія или давленія на киндоциль. Но я не могъ убѣдиться въ постоянномъ существованіи колпачка и киндоциля. Плазма облекающей кѣтки слишкомъ незначительна по своему количеству, чтобы ея сокращеніе можно было считать первымъ толчкомъ къ выбрасыванію нити. Такимъ образомъ, по крайней мѣрѣ для актиній, болѣе вѣроятнымъ остается мнѣніе, высказанное *Möbius*'омъ, что ближайшій виѣшний поводъ къ разряженію дается давленіемъ, производимымъ сокращеніемъ прилежащихъ кѣтокъ <sup>1)</sup>). Только это давленіе не даетъ перевѣса эластичности стѣнокъ капсулы надъ сопротивленіемъ оказываемымъ волосками согласно мнѣнію *Möbius*'а, а заставляетъ сбрасываться колпачекъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда онъ есть, выпячиваетъ начальную часть нити и такимъ образомъ открываетъ дѣйствию воды осмотическую поверхность. Несомнѣнно, что капсула должна достигъ извѣстной зрѣлости, чтобы быть способной къ выбрасыванію, ибо не всѣ капсулы въ томъ же мѣстѣ разряжаются одновременно. Съ другой стороны давленіемъ покровнаго стекла далеко не всегда удается заставить капсулу разрядиться.

Въ дополненіе къ этому можно замѣтить, что нерѣдко удается видѣть, какъ нематоцисты выталкиваются наружу изъ слоя эпителія, въ которомъ лежатъ, и при этомъ разряжаются, или наоборотъ, сначала разряжаются, и затѣмъ выталкиваются. Повидимому одна и та же причина, т. е. вѣроятно давленіе окружающей ткани, заставляетъ ихъ и выталкиваться и разряжаться. Виѣстѣ съ тѣмъ выталкивается и много капсулъ еще не созрѣвшихъ.

Что касается до дѣйствія, производимаго стрекательными органами, то въ этомъ отношеніи наблюденія, сообщаемыя *Möbius*'омъ <sup>2)</sup>), настолько обстоятельны, что мнѣ остается только ограничиться ихъ подтвержденіемъ.

---

<sup>1)</sup> L. c. стр. 6. „Слабое давленіе въ окружающей ткани — и стѣнка капсулы становится въ соединеніи съ нимъ достаточно сильной для выбрасыванія нити“.

<sup>2)</sup> L. c. S. 12—15.

«Если привести въ соприкосновение съ щупальцами актинии стеклянную пластинку, на ней замѣчаются послѣ этого маленькія пятна, состоящія, какъ показываетъ ихъ микроскопическое изслѣдованіе, изъ однихъ стрекательныхъ капсулъ. Большинство изъ нихъ зрѣлыя и разрядившіяся, и къ нимъ примѣшано лишь немного капсулъ стоящихъ близко къ зрѣлости. Выпяченныя трубки слѣдовательно такъ сильно прилипаютъ къ стеклянной поверхности, что вытаскиваютъ свои капсулы изъ кожи полипа. Такой процессъ я могъ однажды прослѣдить своими глазами подъ микроскопомъ, имѣя передъ собой нити изъ брюшной полости *Caryophyllia Smithii*. Одна капсула выбросила свою трубку, но сама оставалась еще на своемъ мѣстѣ въ кожѣ; но когда вслѣдъ за этимъ нить нѣсколько сократилась, капсула вышла изъ кожи, такъ какъ ея трубка не послѣдовала за отступающей нитью. Свое сильное прилипаніе къ поверхностямъ, съ которыми они встрѣчаются, трубки стрекательныхъ капсулъ обнаруживаютъ съ ясностью также въ томъ случаѣ, когда хотятъ взять отрѣзанное щупальце съ ножницъ и перенести съ помощью препаровальныхъ иглъ и ланцетовъ на предметное стекло. Обыкновенно лишь послѣ нѣсколькихъ тщетныхъ попытокъ удается освободить ихъ и спустить въ каплю воды.

«*Edwardesia duodecimcirrata* Sars. окружаетъ свое тѣло, подобно всѣмъ родамъ *Hyalanthid*'ъ, оболочкой состоящей, изъ стрекательныхъ капсулъ, къ которой всегда прилипаютъ зернышки песка и другія составныя части дна. Такая тѣсная связь разрядившихся стрекательныхъ капсулъ между собою и ихъ соединеніе съ посторонними тѣльцами для обрезованія оболочки равнымъ образомъ говоритъ за то, что выброшенныя трубки обладаютъ сильной способностью прилипанія».

Тоже самое можно наблюдать надъ *Cerianthus membranaceus*. При этомъ такая оболочка, достигающая весьма значительной толщины, образуется и тогда, когда животное лежитъ въ аквариумѣ совершенно спокойно. Такимъ образомъ стрекательныя капсулы разряжаются здѣсь самопроизвольно, разъ они достигли извѣстной зрѣлости, или достаточно небольшого движенія самого животнаго, чтобы дать къ этому импульсъ.

Продолжаю цитату:

«Если держать палецъ между щупальцами морской розы, то по-

лучается ощущение подобное тому, какое производят нити паутины, когда они касаются кожи. Такое ощущение может однако возрасти до того, что оно кажется какъ бы присасываніемъ. Если мы сами удаляемъ свой палецъ или морская роза отталкиваетъ свои щупальцы, кожа пальца поднимается кверху, будучи соединена съ щупальцемъ при помощи стрекательныхъ трубокъ.

«Все строеніе стрекательной трубки весьма благоприятствуетъ ея сильному прилипанію. Мы знаемъ, что слипающіяся поверхности держатся въ соединеніи другъ съ другомъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ болѣе у нихъ общихъ точекъ соприкосновенія. Но стрекательныя трубки представляютъ собой тѣла столь большой тонкости и мягкой гибкости, что они съ легкостью могутъ слѣдовать возвышеніямъ и углубленіямъ поверхности нашей кожи или кожи животныхъ, долженствующихъ служить пищей полипамъ и медузамъ, и прилегать къ нимъ по всей своей длинѣ. Равнымъ образомъ и волоски на выпяченной трубкѣ представляютъ собою, конечно, прекрасное средство для увеличения тренія между трубкой и тѣломъ, съ которымъ она приходитъ въ соприкосновеніе, причемъ волоски складываются съ его мельчайшими возвышеніями.

«Для полиповъ, перемѣняющихъ свое мѣсто (люцернаріи, актиніи, гидры) онѣ (стрекательныя трубки) служатъ поэтому средствами прикрѣпленія щупалецъ, когда эти послѣднія цѣпляются за другія тѣла при передвиженіи». Я могу подтвердить это по отношенію къ *Bunodeopsis strumasi Andr.*

Мы увидимъ далѣе въ случаѣ гидроидныхъ полиповъ, что нити нематоцистъ обладаютъ также всѣми необходимыми приспособленіями для прониканія въ ностороннія тѣла даже относительно весьма плотныя. У актиній это не такъ ясно и потому здѣсь на этомъ подробно останавливаться не буду.

По отношенію къ ядовитымъ или жгучимъ свойствамъ выделяемой нематоцистами жидкости я также не могу прибавить ничего новаго къ описанію *Möbius'a* <sup>1)</sup>:

«Показавъ, что стрекательныя капсулы представляютъ собою органы прицѣпки, остается разобрать вопросъ, въ какомъ отношеніи

---

<sup>1)</sup> Ср. также *Gosse* I. c.

стоятъ онѣ къ ощущенію жженія, вызываемаго въ насъ прикосновениемъ целентератъ.

«Я приводилъ кончикъ своего языка въ соприкосновение съ щупальцами *Lucernaria quadricornis*, *Actinia mesembryanthemum*, *Bunodes crassicornis*, *Caryophyllia Smithii*, *Anthea cereus* и кучкой молодыхъ *Cyanea capillata*, незадолго передъ тѣмъ оставившихъ свою стробилю. При всѣхъ опытахъ появлялось тоже самое ощущеніе жженія. Маленькія животныя вызывали его не тотчасъ по прикосновеніи, но оно слѣдовало за нимъ лишь нѣсколько минутъ спустя и по прошествіи нѣсколькихъ часовъ снова совершенно исчезало. Только *Anthea cereus*, большой экземпляръ, сидѣвшій прекрасно распустившись близъ поверхности акваріума, возбудилъ тотчасъ же, какъ щупальцы схватились за мой языкъ, сильнѣйшее жженіе, хотя я и отдернулъ свой языкъ такъ же быстро, какъ его подставлялъ. Этотъ опытъ я сдѣлалъ въ 9 часовъ вечера. На другое утро боль сдѣлалась правда нѣсколько мягче, но прошла совершенно только послѣ 24 часовъ. Касаясь твердаго предмета, щупальцы морской розы покрываютъ его, какъ было показано, разряженными стрекательными капсулами. Ничего кромѣ нихъ на поверхности не находится. Слѣдовательно надо заключить, что стрекательныя трубки составляютъ причину обжога».

Я съ своей стороны могу только прибавить, что подобные опыты не отличаются особенной пріятностью.

«Какія особыя ощущенія вызываютъ стрекательныя трубки въ пойманныхъ животныхъ, этого мы никогда въ точности не узнаемъ. Но мы можемъ заключить изъ ихъ движеній, приводятся ли они ими въ безразличное или непріятное состояніе. Я сдѣлалъ одно наблюденіе, которое показываетъ, что актинія въ состояніи отпугнуть улитку своими тихими прикосновеніями. Я далъ мяса одной *Actinia mesembryanthemum*. Въ то время какъ она медленно пропихивала его въ ротъ своими щупальцами, подползла *Nassa reticulata*, которая его почувала и стала ошупывать. Но въ тотъ самый моментъ, какъ ея дыхательная трубка столкнулась съ щупальцами актиніи, она испугалась, быстро скорчилась, отдернула свою трубку и убралась прочь. Но мясо снова приманило ее; она возвратилась, но была отгнана такимъ же образомъ. Послѣ того какъ такое нападеніе и отраженіе повторились еще нѣсколько разъ, я далъ улиткѣ другой ку-

сочекъ мяса, чтобы ее успокоить. Я не знаю ничего иного въ актинии, кромѣ внезапно выбрасываемыхъ стрекательныхъ трубокъ, чѣмъ можно было бы объяснить поведеніе улитки».

«Микрохимическія попытки найти въ стрекательныхъ капсулахъ муравьиною кислоту, остались безуспѣшны. Я мочилъ кончикъ своего языка муравьиною кислотою; я начиналъ съ очень небольшой дозы и бралъ все больше и больше, пока не чувствовалъ жженіе. Прежде чѣмъ наступило жженіе, я ощущалъ уже кислый вкусъ. Когда стрекали мой языкъ морскія розы, я не ощущалъ ни слѣда кислаго вкуса, даже при рѣзкомъ жженіи между щупальцами *Anthrea cereus*. Муравьиная кислота или вообще какая-либо кислота по видимому не составляетъ слѣдовательно стрекательнаго яда. Здѣсь предстоитъ химику открыть еще особый животный ядъ».

«Стрекательныя капсулы очень устойчивы. Въ морской водѣ онѣ остаются безъ измѣненія въ теченіе недѣль; даже если къ морской водѣ примѣшана укусовая кислота, муравьиная, хромовая, соляная, азотная, сѣрная или кали, онѣ сохраняютъ свою форму. Однако эти реактивы ускоряютъ ихъ разряженіе, и прежде всего дѣйствію ихъ поддаются волоски. Иодомъ стрекательныя капсулы красятся въ бурый цвѣтъ».

### III.

Переходимъ теперь къ способу развитія стрекательныхъ капсулъ.

Въ этомъ отношеніи существуетъ въ литературѣ весьма значительное разногласіе. Я не буду вдаваться здѣсь въ подробное изложеніе и критику отдѣльныхъ мнѣній, что заняло бы слишкомъ много мѣста, а для того, чтобы показать, сколь существенны эти разногласія, приведу слѣдующее мѣсто изъ послѣдней статьи *Camillo Schneider'a* <sup>1)</sup>:

«Главное различіе во взглядахъ относительно возникновенія стрекательныхъ капсулъ вмѣстѣ съ ихъ трубками я нахожу не только въ томъ, возникаетъ-ли трубка внутри капсулы (*Möbius, Bedot, Chun*) или внѣ ея (*Jickeli, Nussbaum, Zoja, я, Murbach*), но и во взглядѣ на закладку самой капсулы. Число различныхъ мнѣній здѣсь

---

<sup>1)</sup> Mittheilungen über Siphonophoren. I. Nesselzellen. Zoolog. Anzeiger, № 464, 1894. Separatabdruck S. 2.

Учен. Зап. Ест.-Истор. отд., вып. 18.

весьма значительно. Первоначально (*Möbius*) принималось, что капсула появляется, какъ содержащій секретъ пузырекъ въ протоплазмѣ интерстиціальныхъ (субъэпителиальныхъ) клѣтокъ; въ этотъ пузырекъ врастаетъ протоплазматическая втулка, изъ которой возникаетъ нить (*Bedot*, я въ моей ранней работѣ), или же нить впячивается въ пузырекъ послѣ своего образованія снаружи въ протоплазмѣ клѣтки (*Jickeli, Nussbaum, Zoja*, я въ моей позднѣйшей работѣ). Совершенно иного мнѣнія держатся однако *Chun* и *Murbach*. Они сходятся другъ съ другомъ въ томъ, что считаютъ свѣтлое пространство въ клѣткѣ, принимаемое обыкновенно за содержащій секретъ пузырекъ, образованіемъ, не имѣющимъ ничего общаго съ закладкой капсулы: по *Chun*'у, какъ и у *Bedot*, въ вакуолю врастаетъ протоплазматическая втулка (книдобласть), и изъ нея возникаетъ, какъ трубка, такъ и капсула, по *Murbach*'у «зачатокъ капсулы (*Kapselkeim*)» появляется въ видѣ небольшой палочки раньше свѣтлаго пространства (секрета) и растетъ изъ области послѣдняго въ протоплазму окружающую ядро оборотами, представляющими трубку».

Вотъ какъ рисуетъ *Murbach* первую закладку нематоцистъ <sup>1)</sup>.

«Первый зачатокъ стрекательной капсулы (*Kapselkeim*) я наблюдалъ въ видѣ маленькаго, продолговатаго (иногда также почти круглаго), свѣтлаго, блестящаго тѣльца не внутри клѣточной плазмы, но внутри ядра, приблизительно въ непосредственной близости съ ядрышкомъ, отличающагося отъ послѣдняго своей большей гомогенностью (отсутствіемъ грануляцій). Въ нѣкоторыхъ случаяхъ этотъ маленькій зачатокъ капсулы, повидимому, только-что отсталъ въ видѣ полоски отъ ядрышка, но лежалъ еще рядомъ съ послѣднимъ. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ сначала образовывалось нѣсколько ядрышекъ, я находилъ позднѣе только одно и рядомъ съ нимъ удлиненную палочку. Постепенно зачатокъ капсулы поднимается изъ глубины ядра и лежитъ на периферіи пока безъ значительнаго измѣненія въ величинѣ. Однажды я нашелъ его впрочемъ уже въ это время значительной величины, подобно окончательной формѣ. Достигнувъ периферіи эта масса уже очевиднымъ образомъ представляетъ молодую капсулу. Такимъ образомъ мы имѣемъ право заключить, что первый зачатокъ стрекательной капсулы возникаетъ изъ ядра и происходитъ

---

<sup>1)</sup> L. с. стр. 24.



путемъ особаго рода дѣленія, при которомъ однако потребляется «сравнительно малая часть вещества ядра». За дальнѣйшими подробностями, а равно и довольно полнымъ обзоромъ литературы по данному вопросу отсылаю къ цитированной работѣ.

Разнорѣчія возникаютъ вслѣдствіе трудности изслѣдованія, обусловленной крайней микроскопичностью объекта. Я старался поэтому найти такія нематоциты, эмбриональныя стадіи которыхъ обладали бы сравнительно болѣе значительной величиной. Такой объектъ представляютъ аконтии *Aiptasia diaphana*, и именно описанныя выше большія стрекательныя капсулы этого животнаго. Аконтии имѣютъ еще то преимущество, что съ ними весьма легко производить всякаго рода манипуляціи, а равно и наблюденіе эмбриональныхъ стадій нематоциствъ въ живомъ состояніи не представляетъ здѣсь особыхъ затрудненій. Нѣкоторое неудобство означеннаго объекта заключается въ томъ, что стрекательныя капсулы *Aiptasia* являются нѣсколько специализированными, и нѣкоторыя подробности ихъ развитія, какъ наприм., образованіе тонкой конечной нити и стрѣлки, ускользаютъ отъ наблюденія.

На разбитыхъ препаратахъ изъ аконтиевъ *Aiptasia*, свѣжихъ или фиксированныхъ, попадаетъ всегда масса различныхъ стадій развитія нематоциствъ, равно какъ интерстиціальныя клѣтки по терминологіи *Kleinenberg*'а (Interstitiellzellen), въ которыхъ они возникаютъ. Послѣднія имѣютъ округлую, овальную, веретенообразную форму (рис. 54 и 55) и способны къ амѣбообразнымъ движеніямъ. Величина ихъ довольно различна, но вообще онѣ очень мелки и растутъ по мѣрѣ образованія въ нихъ нематоциствъ. Плазма этихъ клѣтокъ представляется мелко-ячеистой; въ округломъ ядрѣ ясно замѣтно ядрышко и ядерная оболочка. Первый зачатокъ стрекательной капсулы появляется въ видѣ вакуоли, лежащей рядомъ или невдалекѣ отъ ядра. Я никогда не могъ видѣть, чтобы первый зачатокъ нематоцисты появлялся въ ядрѣ, какъ описываетъ это *Murbach*. Въ началѣ такая вакуоль только по своей величинѣ отличается нѣсколько отъ ячеекъ окружающей плазмы, но по мѣрѣ того, какъ она увеличивается, она все яснѣе и яснѣе отграничивается отъ плазмы клѣтки тонкой безструктурной оболочкой (рис. 56 и 57). Достигнувъ извѣстныхъ размѣровъ, она становится овальной и продолжаетъ расти, сохраняя такую форму (рис. 58, 60 и 61). вмѣстѣ съ тѣмъ растетъ

и самая клѣтка. На одномъ изъ концовъ капсулы образуется небольшое выпячиваніе — зачатокъ будущей нити, что происходитъ иногда раньше, иногда позже (рис. 59). Это выпячиваніе мало-помалу удлиняется и ложится вдоль самой капсулы (рис. 62). На томъ концѣ, съ котораго оно образовалось, плазмы обыкновенно больше, чѣмъ на противоположномъ. Дальнѣйшіе процессы роста нити весьма удобно изучать на живыхъ нематобластахъ. Они сводятся къ тому, что нить, по мѣрѣ увеличенія въ длину, закручивается и или ложится петлями вдоль капсулы или опоясываетъ ее различнымъ образомъ. Конецъ ея оканчивается закругленіемъ и на свѣжихъ препаратахъ отчетливо видѣнъ. Сама капсула значительно увеличивается въ размѣрахъ и принимаетъ все болѣе и болѣе цилиндрическую форму. Ея оболочка состоитъ изъ одного слоя, очень тонка и эластична, такъ что на свѣжихъ аконтіяхъ, выталкиваясь при надавливаніи на покровное стеклышко изъ окружающихъ клѣтокъ, капсула вытягивается иногда въ тонкій отростокъ, лежащій между клѣтками, между тѣмъ какъ уже вытолкнутая часть принимаетъ снова округлую форму. Однако по своей эластичности такія капсулы далеко уступаютъ, наприм., краснымъ кровянымъ шарикамъ.

Внутри капсулы нить попадаетъ путемъ впячиванія, которое начинается съ дистальнаго конца нити, и первыя фазы котораго въ данномъ случаѣ совершенно исчезаютъ отъ наблюденія. Гораздо яснѣе они у медузъ и сифонофоръ, какъ увидимъ дальше. Когда впятившаяся часть уже проникла внутрь капсулы, но еще очень коротка и нѣжна, она замѣтна лишь на фиксированныхъ препаратахъ, а на свѣжихъ ее различить не удастся. Процессъ впячиванія описывается обыкновенно такимъ образомъ, что когда нить образовалась и достигла своей конечной длины, она втягивается внутрь капсулы черезъ впячиваніе, начинающееся съ конца нити. То, что я видѣлъ, заставляетъ подозрѣвать, что дѣло происходитъ нѣсколько иначе. Нить дѣйствительно впячивается, начиная съ конца, но впяченная часть различается, когда нить еще очень коротка, и продолжаетъ расти. Быть можетъ подобно тому, какъ мы увидимъ далѣе у медузъ и сифонофоръ, впячиваніе начинается еще ранѣе, но ускользаетъ отъ наблюденія, такъ какъ дистальный конецъ нити даже во взрослыхъ нематоцистахъ у *Aiaptasia* крайне тонокъ. Рис. 68 представляетъ капсулу сравнительно еще небольшой величины съ короткой

свѣжной нитью, конецъ которой теряется въ окружающей плазмѣ. Внутри капсулы уже виситъ конецъ втянувшейся части нити, оканчивающийся въ видѣ плоской воронки и совершенно ясно выходящей изнутри наружной части нити. На рис. 69 нить значительно увеличилась въ длину. На дистальномъ концѣ ея ясно замѣтно отверстіе, отъ котораго начинается впячиваніе. Сама нить представляетъ приблизительно ту же картину, что нить созрѣвшей капсулы во время выбрасыванія, т.-е. внутри наружной трубки проходитъ внутренняя, конецъ которой свѣшивается внутрь капсулы. То же самое видимы на рис. 70, 71 и 72 съ тѣмъ различіемъ, что какъ сама нить, такъ и часть ея, лежащая уже внутри капсулы, все болѣе и болѣе увеличиваются въ длинѣ. На послѣднихъ рисункахъ обороты наружной нити, лежащія на противоположной сторонѣ капсулы, не нарисованы. При дальнѣйшемъ развитіи часть, втянувшаяся внутрь капсулы, увеличивается все болѣе и болѣе и начинаетъ образовывать завороты (рис. 73 и 74), между тѣмъ какъ длина нити лежащей снаружи начинаетъ уменьшаться; на рис. 73 и 74 эта часть нити не представлена, чтобы не затемнять рисунка. Наконецъ нить вся попадаетъ внутрь капсулы, въ которой лежитъ, образуя изгибы (рис. 75).

Какая причина обуславливаетъ впячиваніе?

Этимъ вопросомъ задаются *Murbach* и *Schneider*. *Murbach* рисуетъ дѣло слѣдующимъ образомъ <sup>1)</sup>:

«Какъ скоро зачатокъ капсулы поднялся на поверхность ядра, вокругъ него образуется свѣтлое пространство или только со внутренней стороны его, или почти во всей окружности. Часто однако ояъ остается болѣе долгое время въ плазмѣ клѣтки, прежде чѣмъ вокругъ него образуется свѣтлое пространство. Это свѣтлое пространство или пространство наполненное секретомъ, какъ его называли также прежніе авторы, до сихъ поръ принимали за первый зачатокъ капсулы. Поводъ къ такому предположенію давала, конечно, обыкновенность случаевъ, въ которыхъ маленькій зачатокъ капсулы былъ окруженъ свѣтлымъ пространствомъ почти совершенно. Я съ своей стороны ни разу не могъ найти пространства наполненнаго секретомъ безъ зачатка капсулы, но находилъ молодые зачатки капсулъ, вовсе не окруженные свѣтлыми пространствами.

<sup>1)</sup> L. c. S. 25—29.

То, что подобныя пространства выглядываютъ свѣтными, должно конечно свести къ тому, что протоплазма въ силу роста молодой капсулы дѣлается жиже, ибо вмѣстѣ съ увеличеніемъ свѣтлаго пространства, первоначально густая протоплазма редуцируется постепенно въ очень тонкую оболочку. Тонкая плазматическая мантия въ томъ мѣстѣ, гдѣ она заключаетъ въ себѣ ядро, значительно толще, чѣмъ въ другихъ мѣстахъ, даже толще, чѣмъ это повидимому необходимо, чтобы просто закрывать собою ядро. Это именно то мѣсто, гдѣ шейка молодой капсулы прилегаетъ къ протоплазмѣ, и гдѣ изъ нея образуется трубка стрекательнаго аппарата. Шейка капсулы постепенно нѣсколько удлиняется, такъ что въ ней можно узнать, наконецъ, базальную часть трубки. И наконецъ можно видѣть, какъ нитеобразное продолженіе шейки, бросающееся въ глаза по своей болѣе сильной способности лучепреломленія, вростаетъ въ плазматическую обкладку и образуетъ оборотъ за оборотомъ вокругъ ядра: это и есть трубка капсулы. Базальная часть ея лежитъ въ самой наружной спирали, между тѣмъ, какъ самый внутренній, растущій конецъ окружаетъ ядро». Затѣмъ происходитъ впячиваніе. «Зачатокъ капсулы и трубка теперь совершенно образованы. Зачатокъ капсулы становится тонкой внутренней стѣнкой двуслойной капсулы, между тѣмъ какъ масса, составлявшая свѣтлое пространство вокругъ внутренней стѣнки капсулы (зачатка капсулы), быстро становится меньше, уплотняется и наконецъ представляетъ болѣе толстую наружную стѣнку капсулы... Указанія прежнихъ авторовъ относительно впячивания трубки никогда не касаются первой причины этого явленія. Они ограничиваются исключительно моментами способствующими впячиванію. Въ дополненіе къ этому совершенно особенному процессу позволю себѣ сдѣлать слѣдующія замѣчанія въ качествѣ попытки объясненія. Я принимаю, что вмѣстѣ съ завершеніемъ образованія внутренней стѣнки капсулы и трубки въ плазмѣ стрекательной клѣтки происходитъ химическое измѣненіе. Изъ «свѣтлой массы» (т.-е. той массы, которая окружаетъ внутреннюю капсулу, и образуетъ, слѣдовательно, упомянутое ранѣе свѣтлое пространство) извлекается вода и слѣдствіемъ этого является то, что она сгущается. Вода, извлеченная такимъ образомъ, восполняется теперь на счетъ содержаемаго внутренней капсулы. Въ силу этой потери воды внутри капсулы давленіе на внѣшнюю капсулу должно увеличиться. Капсула,

состоящая теперь изъ двойной оболочки, становится на столько плотной, что совершенно не уступает давлению извнѣ, или весьма мало. Напротивъ, трубка представляетъ болѣе тонкое и болѣе податливое мѣсто, и именно конецъ трубки является наиболѣе тонкимъ. На этомъ мѣстѣ она и уступаетъ давлению, и естественнымъ слѣдствіемъ этого является быстрое впячиваніе съ конца трубки. Начиная съ своего конца, трубка прямо впячивается внутрь силою «отрицательнаго давления».

*Schneider* <sup>1)</sup>), принимая въ общемъ объясненіе, данное *Murbach*'омъ, не соглашается съ нѣкоторыми частностями, въ разборъ которыхъ я не буду вдаваться, а позволю себѣ высказать нѣкоторыя собственные замѣчанія по этому поводу.

Я замѣчалъ уже, что образованія капсулъ внутри ядра мнѣ никогда наблюдать не приходилось. Равнымъ образомъ я не наблюдалъ и свѣтлыхъ пространствъ вокругъ развивающихся капсулъ. Между тѣмъ, въ другихъ случаяхъ, мнѣ нерѣдко приходилось наблюдать образованіе подобныхъ свѣтлыхъ пространствъ вокругъ ядеръ подъ вліяніемъ реактивовъ, заставляющихъ плазму нѣсколько сокращаться и отставать отъ ядра; то же самое, очевидно, можетъ происходить и вокругъ образующихся стрекательныхъ капсулъ.

Мнѣ кажется, ростъ самой капсулы и возникающее отсюда внутреннее отрицательное давленіе могутъ служить достаточной причиною для объясненія втягиванія нити.

Что касается до самаго процесса втягиванія, то онъ не можетъ происходить такъ, какъ его обыкновенно рисуютъ, т.-е. начинаться съ конца нити, достигшей уже значительной длины. Эта нить почти одинаковой толщины по всей своей длинѣ и, если и суживается нѣсколько по направленію къ своему дистальному концу, то весьма незначительно. Если бы на концѣ длинной нити впячиваніе и началось подъ вліяніемъ отрицательнаго давленія внутри капсулы, то, чѣмъ дальше оно подвигалось бы, тѣмъ треніе становилось бы сильнѣе, и весьма скоро сплюсниваніе тонкихъ стѣнокъ полой нити представляло бы меньше препятствій, чѣмъ дальнѣйшее продолженіе впячиванія. Дальнѣйшее впячиваніе нити внутрь капсулы должно было бы происходить совершенно также, какъ она выбрасывается, т.-е.

---

<sup>1)</sup> L. c. S. 7.

начиная съ основанія нити. Въ самомъ дѣлѣ, на наружную среду мы можемъ смотрѣть какъ на огромную капсулу, изъ которой подъ вліяніемъ давленія, превышающаго давленіе внутри настоящей капсулы, выбрасывается нить въ эту послѣднюю. Если въ созрѣвшихъ капсулахъ при разряженіи выбрасываніе нити наружу начинается съ основанія нити, то нѣтъ никакакихъ причинъ, почему бы такъ сказать выбрасываніе нити при развитіи нематоциста изъ наружной среды въ полость капсулы начиналось съ конца. Это явленія совершенно однородныя. Все это при условіи, что нить вытягивается, когда она уже достигла или почти достигла своей полной длины. Но ничего подобнаго никому въ дѣйствительности наблюдать не приходилось и, насколько могу судить, дѣло происходитъ иначе.

Мои наблюденія показываютъ, что въ данномъ случаѣ впячиваніе нити начинается тогда, когда капсула еще мала, а нить коротка. Весьма естественно, что конецъ ея подъ вліяніемъ отрицательнаго давленія внутри капсулы, вслѣдствіе роста капсулы, втянется внутрь. Однако это отрицательное давленіе не можетъ быть высоко, ибо увеличеніе объема капсулы происходитъ не только на счетъ впячиванія нити, которая, какъ мы видѣли, у *Aiptasia* занимаетъ сравнительно весьма небольшую часть внутренней полости капсулы, но очевидно главнымъ образомъ на счетъ пріятія жидкости изъ окружающей плазмы. Такое поступленіе жидкости внутрь растущей капсулы и компенсируетъ главнымъ образомъ внутреннее отрицательное давленіе, возникающее вслѣдствіе роста. Посмотримъ, какъ объясняется то, что происходитъ далѣе.

Когда конецъ короткой нити втянулся и уже свѣшивается отчасти внутрь капсулы, а сама нить является такимъ образомъ двойною, ея наружная трубка окружена протоплазмой кѣтки, въ которой развивается нематоциста. Жизнедѣятельность протоплазмы является причиной роста всякихъ кѣточныхъ образованій, и подъ ея воздѣйствіемъ наружная трубка должна расти сильнѣе, чѣмъ внутренняя, къ которой питательные соки изъ кѣточной плазмы поступаютъ, уже пройдя черезъ наружную трубку или толщу самой капсулы. Что же вслѣдствіе этого произойдетъ? Казалось бы, что сильнѣе растущая виѣшняя трубка должна была бы снова вытануть уже впятившуюся часть. Но для этого ей необходимо побороть во-первыхъ треніе, съ которымъ внутренняя трубка движется во виѣшной и кото-

рое не особенно значительно; во-вторых отрицательное давление, вызвавшее втягивание и продолжающее действовать в том же направлении, которое вбродно уже сильнѣ тренія, и наконец отрицательное давление, которое возникло бы при вытаскиваніи внутренней трубки, подобно поршню насоса, и которое было бы весьма значительно. Такъ какъ силы, возникающей вслѣдствіе перевѣса въ ростѣ наружной трубки надъ внутренней недостаточно для того, чтобы поборотъ всѣ эти препятствія, то наружной трубкѣ остается по мѣрѣ роста продолжать заворачиваться на своемъ дистальномъ концѣ внутрь, что дѣйствительно и происходитъ, ибо, какъ показываютъ мои рисунки, двойная трубка, лежащая наружи развивающихся капсулъ, растетъ, значительно увеличиваясь въ длинѣ, между тѣмъ какъ настоящее втягиваніе подвигается весьма медленно и свѣшивающаяся внутрь капсулы нить удлинняется весьма постепенно. Нечего говорить о томъ, что стѣнки двойной нити не могутъ спастись, ибо во внутренней нити и просвѣта никакого не существуетъ.

Наконецъ ростъ нити достигаетъ своего высшаго предѣла и останавливается, или по крайней мѣрѣ становится весьма медленнымъ. Отрицательное интракапсулярное давление вслѣдствіе продолжающагося роста капсулы выступаетъ на первый планъ и подъ его вліяніемъ нить окончательно проскальзываетъ внутрь капсулы.

Какъ видимъ, весь процессъ объясняется весьма просто.

Такимъ образомъ дальнѣйшее втягиваніе трубки внутрь капсулы, послѣ того какъ оно началось, когда трубка была еще сравнительно очень коротка, есть результатъ двухъ процессовъ: роста самой трубки и роста капсулы и возникающаго отсюда отрицательнаго интракапсулярнаго давления. Последнее дѣйствуетъ исключительно, когда ростъ трубки прекратился или по крайней мѣрѣ замедлился, ибо на первыхъ порахъ онъ идетъ скорѣе роста капсулы. Но оно оказываетъ свое вліяніе и ранѣе, такъ какъ часть, свѣшивающаяся внутрь капсулы, становится все длиннѣе и длиннѣе. Если эта свѣшивающаяся часть ускользаетъ отъ наблюденія, то будетъ казаться, что процессъ происходитъ такимъ образомъ, что изъ капсулы вырастаетъ постепенно длинная трубка, а затѣмъ, когда она достигаетъ предѣльной длины, на концѣ ея образуется втягиваніе, и трубка втягивается внутрь капсулы. Но представимъ себѣ, что ростъ капсулы или постепенное утолщеніе ея стѣнокъ на счетъ заключенной въ ней

жидкости и возникающее отсюда отрицательное интракапсулярное давление будет превосходить ростъ самой трубки. Тогда наружная двойная часть трубки не будет успѣвать расти въ длину; все, что вновь образуется, будетъ немедленно впячиваться, и вслѣдствіе такого небольшого несоотвѣтствія въ ростѣ трубки и капсулы вся картина совершенно измѣнится. Трубка будетъ казаться врастающей внутрь капсулы съ перваго момента своего образованія, хотя въ сущности мы будемъ имѣть тотъ же процессъ, что и раньше, но лишь нѣсколько измѣненный.

Такъ происходитъ это при самомъ началѣ образованія нити у медузъ и сифонофоръ, какъ я могъ убѣдиться въ этомъ совершенно точно. Быть можетъ тоже самое имѣетъ мѣсто и у *Aiptasia*, но здѣсь первые моменты образованія нити ускользають отъ наблюденія.

Рисунокъ 75 представляетъ молодую капсулу *Aiptasia*, у которой нить уже совершенно втянулась внутрь капсулы. Сравнивая этотъ рисунокъ съ рисунками 41 и 42, сдѣланными при точно такомъ же увеличеніи, можно видѣть, что молодая капсула по своимъ размѣрамъ значительно больше взрослой, а нить ея сравнительно много длиннѣе капсулы, такъ что она лежитъ въ послѣдней образуя петли, между тѣмъ какъ во взрослой нематоциетѣ этого не замѣчается. Нить представляется пока еще совершенно гладкой. Рис. 76 представляетъ совершенно такую же капсулу съ тѣмъ различіемъ, что внутри впяченной нити уже ясно замѣтны образовавшіеся волоски, обращенные своими остріями внутрь и впередъ. Ихъ нельзя было различить, ни пока нить лежала еще внѣ капсулы, ни въ нити уже впяченной на предъидущемъ рисункѣ. Можно предположить согласно *Murbaeh*'у <sup>1)</sup>, что нить впячивается вмѣстѣ съ покрывающимъ ее тонкимъ плазматическимъ образовательнымъ слоемъ (*Uebergang oder Bildungsmatrix*), образующимъ протоплазматическій стиль, проходящій по срединѣ впяченной нити, насчетъ котораго и возникаютъ впоследствии волоски и отросточки. Наблюденія также говорятъ отчасти въ пользу такого предположенія. При надавливаніи на препаратъ молодые капсулы лопаются, и заключенныя въ нихъ нити выпячиваются по направленію назадъ. Вслѣдствіе сдавливанія лежаціе внутри ихъ волоски становятся особенно замѣтны. Рис. 79 представляетъ

<sup>1)</sup> L. c. S. 26.



такую раздавленную, отчасти разбитую, нить изъ молодой капсулы на одной изъ болѣе позднихъ стадій. Волоски представляются сравнительно грубыми, обращенными своими остріями впередъ и сливающимися по срединѣ въ тонкую полоску, лежащую вдоль нити и представляющую вѣроятно остатокъ плазматического образовательнаго слоя. Рис. 80 представляетъ часть выброшенной нити совершенно созрѣвшей капсулы. И здѣсь можно видѣть въ рѣдкихъ случаяхъ, какъ мы имѣемъ это на рисункѣ, что концы волосковъ какъ будто слиплись другъ съ другомъ, склеенные остатками образующей плазмы. Быть можетъ въ окончательномъ исчезновеніи этого внутренняго плазматическаго стержня внутри нити, дѣлающемъ ея стѣнки способными къ легкой диффузіи, и выражается главнымъ образомъ созрѣваніе капсулы.

На рис. 75 стѣнка капсулы представляется еще тонкой, но уже съ ясно замѣтнымъ двойнымъ слоемъ, который по мѣрѣ дальнѣйшаго развитія становится все замѣтнѣе. Вмѣстѣ съ тѣмъ происходитъ весьма интересное явленіе—капсула начинаетъ уменьшаться въ своихъ размѣрахъ.

Такое явленіе можно объяснить тѣмъ обстоятельствомъ, что стѣнка капсулы по мѣрѣ своего роста, т. е. принятія все большаго и большаго количества строительнаго матеріала, въ то же время становится плотнѣе или конденсируется, т. е. образующія ея молекулы сближаются, черезъ что вызывается уменьшеніе общаго объема капсулы вмѣстѣ съ выступленіемъ жидкости черезъ ея стѣнки наружу. Надо полагать, что процессъ конденсаціи начинается съ самаго момента образованія капсулы, но въ началѣ бываетъ затемненъ иными явленіями. Мы можемъ такимъ образомъ различить въ ростѣ капсулы два идущихъ бокъ о бокъ процесса, не всегда однако соотвѣствующихъ другъ другу по своей интенсивности. Во-первыхъ—увеличеніе объема капсулы, выражающееся въ ея ростѣ по поверхности и въ толщѣ ея стѣнокъ и обусловливающее возникновеніе отрицательнаго давленія внутри капсулы; во вторыхъ—ея уплотненіе, конденсированіе, вслѣдствіе чего капсула стягивается, и отсюда возникаетъ положительное давленіе внутри капсулы. Процессы эти идутъ, какъ было сказано, неравномѣрно. На первыхъ стадіяхъ ростъ преобладаетъ надъ конденсаціей, и въ общемъ итогѣ мы получаемъ отрицательное интракапсулярное давленіе, вызывающее въ свою оче-

редь влячиваніе наружной нити. Съ извѣстнаго момента конденсація начинаетъ преобладать надъ ростомъ и отрицательное интракапсулярное давленіе становится положительнымъ. Черезъ это обусловливается извѣстное растяженіе стѣнокъ капсулы, выражающееся въ нѣкоторомъ сокращеніи ея при разряженіи.

Изъ того, что мы знаемъ относительно способа разряженія созрѣвшихъ капсулъ, приходится заключить, что стѣнки ихъ въ общемъ не доступны для диффузіи воды черезъ нихъ и предохраняютъ покоящуюся капсулу отъ поступленія жидкости извнѣ, т. е. отъ преждевременнаго разряженія. Наоборотъ стѣнки нити доступны для диффузіи. Такое различіе въ осмотическихъ свойствахъ обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что стѣнки капсулы являются двуслойными и одинъ изъ этихъ слоевъ, не продолжающійся въ стѣнку нити, не доступенъ для прониканія воды черезъ его толщю. Образование этого слоя будетъ для насъ яснымъ, когда мы перейдемъ къ развитію нематоцистъ у медузъ и сифонофоръ.

Однѣ и тѣ же силы, выражаясь метафизически, дѣйствуютъ съ самаго начала образованія капсулы до момента ея разряженія, но онѣ не дѣйствуютъ съ одной и той же постоянной энергіей. Онѣ то увеличиваются, то уменьшаются, внѣ количественной зависимости другъ отъ друга. Въ связи съ этимъ и результатъ бываетъ то тотъ, то другой, и абсолютный ростъ камеры, общее увеличеніе ея объема, становится то положительнымъ, то отрицательнымъ. Силы эти не многочисленны. Ростъ камеры, выражающійся съ одной стороны въ ростъ самой камеры и ростъ нити, съ другой въ ростъ по поверхности и въ толщину стѣнокъ и ихъ конденсаціи, т. е. уплотненіи, поступленіе жидкости внутрь капсулы и выступленіе ея наружу, зависящее конечно отъ той же общей причины или причинъ, тѣхъ недоступныхъ изслѣдованію молекулярныхъ явленій, которыя обуславливаютъ и самый ростъ, вотъ всѣ тѣ немногочисленныя силы, которыя достаточны для объясненія главнѣйшихъ наблюдаемыхъ явленій.

Строгій критикъ можетъ сказать, если угодно, что все это не болѣе какъ гипотезы. Относительно этого могу замѣтить, что я въ своихъ разсужденіяхъ не вводилъ никакихъ новыхъ агентовъ; я описывалъ то, что видѣлъ, выводилъ необходимыя заключенія изъ наблюдаемаго и старался выяснитъ причинную связь между явле-

ніями. Въ этомъ и заключается ближайшая цѣль естествознанія, и всякая гипотеза, не выходящая изъ этихъ предѣловъ является вполне законной съ научной точки зрѣнія.

Однако пойдѣмъ далѣе.

Рис. 78 представляетъ стрекательную капсулу уже почти совершенно сформировавшуюся, но пока еще съ нѣжными стѣнками. Изъ сравненія этого рисунка съ предыдущими можно видѣть, что и нить укоротилась, но стала толще. Она тянется внутри капсулы лишь слегка извиваясь; сидящіе внутри ея волоски видны совершенно отчетливо. Нить, изображенная на рисункѣ 79, относится приблизительно къ этой стадіи. Надо думать, что та же самая причина, которая вызвала уплотненіе стѣнокъ капсулы, но уменьшила абсолютный объемъ всей капсулы, обусловила также и утолщеніе нити, въ связи съ сокращеніемъ ея длины.

На этой стадіи, или немного ранѣе, становится замѣтенъ и тонкій конечный, липенный волосковъ, отдѣлъ нити. На болѣе раннихъ стадіяхъ онъ не различимъ, надо полагать лишь въ силу своей тонкости и нѣжности. Этотъ отдѣлъ только у *Aiptasia* довольно рѣзко отличается отъ прочей нити. У другихъ активній такого различія не существуетъ, и часто нить вообще совершенно одинакова по всей своей длинѣ. Надо полагать, что этотъ отдѣлъ и развивается совершенно также, какъ вся прочая нить. Первые стадіи образованія нити будутъ для насъ болѣе ясны въ случаѣ другихъ животныхъ.

Нерѣдко развивающіяся капсулы лежатъ въ давшихъ имъ начало клѣткахъ согнутыми, какъ это представлено на рис. 81 — 83. Впослѣдствіи они распрямляются.

Дальнѣйшіе процессы развитія настолько просты, что о нихъ много говорить не приходится. Стѣнка капсулы становится болѣе толстой и плотной и капсула получаетъ окончательную форму; вмѣстѣ съ тѣмъ облекающая ея клѣтка или книдобласть принимаетъ постепенно характеръ измѣненной клѣтки мерцательнаго эпителія.

Остается замѣтить, что по мѣрѣ развитія стрекательной капсулы, ея содержимое все сильнѣе и сильнѣе красится метиленовой синью, что указываетъ на то, что оно все болѣе и болѣе уплотняется и изъ первоначально жидкаго становится желатинообразнымъ.

Что касается до развитія капсулъ съ болѣе плотной нитью выкидывающейся безъ выворачиванія, то оно остается неизслѣдован-

нымъ. Можно думать, что эти капсулы развиваются вначалѣ совершенно также, но послѣ впячивания нити капсула остается тонкой, и наоборотъ стѣнки нити становятся толстыми и упругими. Содержимое капсулы остается жидкимъ.

## Д р у г і я  A n t h o z o a .

Стрекательныя капсулы другихъ коралловыхъ полиповъ въ существенныхъ чертахъ совершенно сходны съ нематоцистами актиній, достигая у нѣкоторыхъ формъ, какъ напр., у *Caryophyllia*, *Dendrophyllia*, весьма значительной величины; въ другихъ случаяхъ, наоборотъ, они бываютъ весьма малы, какъ напримѣръ, у *Gorgonidae*. Здѣсь, также какъ у актиній, у одного и того же животнаго существуютъ капсулы различной величины и формы—съ гладкой нитью, съ нитью усаженной на всемъ протяженіи точечными возвышеніями, расположенными тремя спиральными рядами, съ нитью, несущей волоски въ своемъ начальномъ отдѣлѣ, наконецъ, съ нитью гладкой, выбрасывающейся черезъ разрывъ капсулы безъ выворачиванія наизнанку. Послѣдній родъ капсулъ, насколько я могъ убѣдиться, характеренъ вообще для всѣхъ коралловыхъ полиповъ. Кѣтки, въ которыхъ заключены нематоцисты, или книдобласты обнаруживаютъ тѣ же отношенія, что и у актиній. Такимъ образомъ описывать различныя стрекательныя капсулы коралловыхъ полиповъ значило бы повторять тоже самое, что было говорено относительно актиній; поэтому я остановлюсь здѣсь исключительно на большихъ капсулахъ у *Caryophyllia* (я изслѣдовалъ видъ *C. cyathus*, *Lamour.*), въ виду того, что ихъ подробно, но не вполне вѣрно описываетъ въ своей монографіи *Möbius*<sup>1)</sup>.

Какъ я указывалъ въ первой части своей работы, по мнѣнію *Möbius*'а въ покоящейся капсулѣ начальный отдѣлъ (*Axenköpfer*) состоитъ у *Caryophyllia* (*Smithii*), какъ бы изъ трехъ, вложенныхъ другъ въ друга, трубокъ. Это заключеніе *Möbius* распространяетъ и на нематоцисты нѣкоторыхъ другихъ *Cnidaria*. Мы уже видѣли, что по отношенію къ *Cerianthus* его утвержденіе невѣрно. Равнымъ

---

<sup>1)</sup> *Möbius*. Ueber den Bau, Mechanismus und die Entwicklung der Nesselkapseln. 1866.

образомъ, какъ я убѣдился, невѣрно оно и по отношенію къ *Caryophyllia*, а также и прочимъ формамъ.

Стрекательныя капсулы *Caryophyllia cyathus* имѣются въ трехъ различныхъ формахъ: во-первыхъ, удлиненныя тонкостѣнные капсулы съ спиральной нитью, выбрасывающей безъ выворачиванія; во-вторыхъ, овальныя капсулы съ тонкостѣнной нитью, усажденной на всемъ протяженіи тремя спиральными рядами точечныхъ возвышеній и, наконецъ, цилиндрическія капсулы съ волосками въ начальной части нити, о которыхъ идетъ рѣчь. Всѣ формы капсулъ, особенно двѣ послѣднія, бываютъ весьма разнообразной величины.

Рис. 84 представляетъ капсулу третьяго рода изъ мезентеріальной нити животнаго съ выкинутой нитью. Въ общемъ мы имѣемъ приблизительно то же самое, что видѣли у *Aiptasia*. Капсула тонкостѣнная цилиндрической формы. Въ нити рѣзко различаются два главныхъ отдѣла. Проксимальный отдѣлъ относительно весьма широкъ и усаженъ тремя спиральными рядами волосковъ, торчащихъ наружу и нѣсколько впередъ. Въ началѣ его различается иногда небольшая часть безъ волосковъ. Самые волоски наибольшей длины достигаютъ по срединѣ отдѣла, нѣсколько уменьшаясь въ длинѣ къ его обомъ концамъ, и на выкинутой нити легко отпадаютъ. Проксимальный отдѣлъ переходитъ въ дистальный или постепенно суживаясь, какъ представлено на рисункѣ, или помощью короткой конической прожегучочной части. Дистальный отдѣлъ нити гораздо тоньше и на всемъ протяженіи усаженъ тремя спиральными рядами точечныхъ возвышеній. Длина его, въ противоположность *Aiptasia*, весьма значительна. Размѣръ капсулы, какъ было упомянуто, весьма различенъ. Равнымъ образомъ начальный отдѣлъ бываетъ весьма различной относительной длины и ширины; иногда онъ весьма коротокъ и едва толще дистальнаго отдѣла нити. У одной измѣренной мною капсулы крупнаго размѣра капсула имѣла са. 90  $\mu$  длины при 12  $\mu$  ширины. Нить имѣла около 700  $\mu$  длины, изъ которыхъ на долю волосистаго отдѣла приходилось 132  $\mu$ . Толщина нити при основаніи была 5  $\mu$ , по срединѣ волосистаго отдѣла 6  $\mu$ ; при началѣ нити безъ волосковъ 4  $\mu$ , при концѣ ея 3  $\mu$ . Стѣнки нити настолько тонки, что представляются въ видѣ одной тонкой линіи. Не выкинутая часть нити въ силу спадація стѣнокъ является гораздо болѣе тонкой и скользитъ въ выкинутой части совершенно свободно. Обо-

роты спиральных рядовъ точечныхъ возвышеній въ ней весьма сближены.

На рис. 85 представлена подобная же капсула въ покоемъ состояніи. По срединѣ капсулы лежитъ начальный отдѣлъ нити или Ахепкѳрег. Волоски его обращены внутрь и впередъ, сливаясь по срединѣ въ темную полоску, которая и дала поводъ *Möbius*'у видѣть въ этомъ отдѣлѣ три вложенныхъ другъ въ друга трубки, чего на самомъ дѣлѣ нѣтъ, какъ я могъ въ томъ убѣдиться вполне достоверно; вмѣстѣ съ тѣмъ и направленіе волосковъ *Möbius* описываетъ совершенно ошибочно. На переднемъ концѣ капсулы волоски, будучи сложены другъ съ другомъ, выступаютъ въ видѣ острія, о значеніи котораго я буду говорить далѣе, когда перейду къ нематоцистамъ гидродовъ. На заднемъ концѣ Ахепкѳрег они представляютъ видъ воронки, какъ мы видѣли это у *Aiptasia*. Обороты спиралей, образованныхъ рядами волосковъ, сильно сближены другъ съ другомъ и нѣсколько выдаются наружи. Отъ конца Ахепкѳрегс отходитъ тонкая часть нити, которая сначала направляется впередъ, а затѣмъ опоясываетъ Ахепкѳрег нѣсколькими спиральными оборотами, простирающимися до задняго конца капсулы.

При разряженіи капсула не уменьшается замѣтнымъ образомъ въ своемъ объемѣ, на что всего лучше указываетъ то обстоятельство, что толщина ея стѣнокъ остается та же. Равнымъ образомъ покоящіяся капсулы въ общемъ не превосходятъ по своей величинѣ капсулъ разряженныхъ. Если на моихъ рисункахъ представлено какъ разъ обратное, то только въ видахъ удобствъ, чтобы не дѣлать рисунковъ капсулы съ выкинутой нитью черезчуръ большимъ. Я могъ бы найти и нарисовать такія капсула, что разряженная капсула была бы вдвое больше покоящейся. Объемъ выкинутой нити немного меньше объема самой капсулы, а у нематоцистъ съ нитью, усаженной на всемъ протяженіи точечными возвышеніями, гдѣ нить значительно длинѣе и наполняетъ своими оборотами почти всю внутреннюю полость капсулы, объемъ выкинутой нити бываетъ больше объема самой большой покоящейся капсулы, какую только можно встрѣтить. Такимъ образомъ и здѣсь, сокращеніе объема капсулы, если оно и существуетъ, то незначительно и можетъ служить лишь первымъ толчкомъ къ выбрасыванію нити, но не составляетъ его главную причину. Вещество, наполняющее свободное пространство ка-

мерь, относится къ реактивамъ (метиленовой сини и пикриновой кислотѣ) точно также, какъ и у актиній, и иногда является въ свѣжѣмъ видѣ слегка зернистымъ. Его разбуханіе черезъ принятіе воды путемъ диффузіи черезъ тонкія стѣнки нити и здѣсь является главной причиной разряженія капсулы. Объ этомъ впрочемъ было уже достаточно говорено въ отдѣлѣ объ актиніяхъ.

При моихъ наблюденіяхъ надъ *Caryophyllia* мнѣ встрѣтился случай, окончательно убѣдившій меня въ вѣрности моего заключенія о способѣ разряженія нематоцистъ. Животныя были фиксированы въ *Hertwig*'овской смѣси осміевои и уксусной кислоты, затѣмъ промывались въ теченіе сутокъ въ слабой уксусной кислотѣ. На другой день кусочекъ ткани былъ окрашенъ въ продолженіи нѣсколькихъ минутъ метиленовой синью и столько же времени промывался въ обыкновенной водѣ. Затѣмъ былъ приготовленъ препаратъ въ водѣ путемъ расколачиванія ударами по подпертому восковыми ножками покровному стеклышку. Черезъ нѣсколько минутъ наблюденія я видѣлъ, какъ одна большая покоящаяся нематоциста, лежащая совершенно свободно безъ колпачка и облекающей ея клѣтки, окрашенная метиленовой синью въ темносиній цвѣтъ, быстро выбросила свою нить и стала постепенно бѣднѣть, пока не сдѣлалась почти совершенно безцвѣтной. Подъ конецъ комки слабоокрашеннаго вещества оставались только въ нити, но затѣмъ и они исчезли, постепенно передвигаясь впередъ. Къ сожалѣнію, я не успѣлъ замѣтить, вытекаетъ ли вещество изъ конца нити. Замѣтнаго уменьшенія объема капсулы не наблюдалось.

Такое явленіе весьма интересно и даетъ важныя указанія. Очевидно во-первыхъ, что выбрасываніе нити есть явленіе чисто-механическое. Сокращеніе книдобласта или прилежащихъ клѣтокъ даетъ ему только первый толчекъ, какъ въ данномъ случаѣ перваго толчка должно искать въ давленіи покровнаго стекла. Съ другой стороны очевидно также, что такой первый толчекъ, въ формѣ ли давленія на капсулу со стороны прилежащихъ клѣтокъ, или со стороны внѣшняго тѣла, нормально необходимъ для разряженія капсулъ, хотя я и склоненъ думать, что перезрѣвшія капсулы разряжаются, такъ сказать, самопроизвольно. Сбрасываніе колпачка, выбрасываніе капсулы изъ эпителія наружу, сами по себѣ еще недостаточны для разряженія, хотя и играютъ роль значительнаго устраненія препятствій для

последняго. Давленіе же необходимо должно повести къ небольшому выпячиванію начала нити, черезъ что открывается водѣ осмотическая поверхность. Выбрасываніе нити сначала совершается весьма быстро (не забудемъ однако, что быстрота его кажется подѣ микро-скопомъ увеличенной въ нѣсколько сотъ разъ), а затѣмъ идетъ болѣе медленно. Это можетъ быть объяснено тѣмъ, что осмотическая разница между водою и веществомъ, заключающимся внутри капсулы, при началѣ явленія больше, чѣмъ къ концу его, когда это вещество значительно разжижается водою. Можно допустить также, что при началѣ диффузіи капсула нѣсколько раздувается пока не будетъ преодолено первое сопротивленіе нити, а затѣмъ сокращеніе эластичныхъ стѣнокъ увеличиваетъ быстроту перваго движенія. Подобныя вещества очевидно указываетъ на происходящую диффузію. Остается вопросъ, совершается ли диффузія черезъ стѣнки самой капсулы или черезъ стѣнки нити, какъ скоро она нѣсколько выпячена. Я склоненъ ко второму предположенію. Въ противномъ случаѣ невозможно объяснить, почему въ данномъ случаѣ разряженіе произошло только послѣ того, какъ капсула подверглась значительному давленію. Если предположить, что существовало въ самой нити какое-то препятствіе, которое было удалено, когда капсула была потревожена, то является непонятнымъ, почему до тѣхъ поръ капсула не лопнула подѣ напоромъ проникающей въ нея жидкости, ибо сила диффузіи, судя по весьма большому увеличенію объема вещества, наполняющаго капсулу, должна быть весьма значительна.

### Г и д р о и д н ы е п о л и п ы .

У гидроидныхъ полиповъ мы имѣемъ во-первыхъ стрекательныя капсулы весьма сходныя по своему устройству съ подобными же капсулами коралловыхъ полиповъ, на которыхъ поэтому я подробно останавливаться не буду. Такъ здѣсь нерѣдко встрѣчаются капсулы округлой, овальной или цилиндрической формы съ длинной нитью, гладкой или усаженной тремя спиральными рядами точечныхъ вышешій на всемъ своемъ протяженіи, или съ тремя спиральными рядами волосковъ въ начальномъ отдѣлѣ. Но въ другихъ случаяхъ



стрекательныя капсулы гидроидовъ достигаютъ большей сложности. Въ общемъ они отличаются отъ соответствующихъ образований у коралловыхъ полиповъ въ трехъ отношеніяхъ. Во-первыхъ, у гидроидныхъ полиповъ никогда не встрѣчается капсулъ, столь характерныхъ для коралловыхъ полиповъ, съ тонкою стѣнкой и сравнительно толстой упругою нитью, выбрасывающей наружу черезъ прорывъ въ верхней части капсулы безъ выворачиванія. Во-вторыхъ, нить стрекательныхъ капсулъ гидроидныхъ полиповъ можетъ быть снабжена длинными острыми или шипами (*Widerhaken*), которыхъ у *Anthozoa* не бываетъ, или по крайней мѣрѣ мнѣ никогда не попадалось. Въ-третьихъ, кѣтки, облекающія нематоцисту у гидроидовъ (книдобласты), достигаютъ сравнительно болѣе высокой дифференцировки.

Нематоцисты гидры описывались неоднократно, особенно подробно *Camillo Schneider*'омъ <sup>1)</sup>. Стрекательныя капсулы другихъ гидроидовъ въ общемъ, насколько я могъ убѣдиться, мало отъ нихъ отличаются. Здѣсь я опишу подробно стрекательныя капсулы у *Pennaria Cavolini* Ehrbg., тѣмъ болѣе, что описаніе и изображенія ихъ у *C. Schneider*'а <sup>2)</sup> и *O. Hamann*'а <sup>3)</sup> недостаточно точны.

Въ эктодермѣ *Pennaria Cavolini* существуетъ три рода стрекательныхъ капсулъ: большія капсулы съ нитью снабженной длинными шипами, сидящія въ стрекательныхъ головкахъ тентакулъ, а также попадающіяся въ эктодермѣ при основаніи полипа; совершенно сходныя съ ними по строенію стрекательныя капсулы значительно меньшей величины, разсѣянныя по всей эктодермѣ, и нематоцисты съ гладкой нитью, также разсѣянныя въ эктодермѣ безъ всякаго опредѣленнаго порядка, но встрѣчающіяся сравнительно рѣдко.

Рисунокъ 86 представляетъ большую нематоцисту безъ прилежащаго книдобласта въ разряженномъ состояніи. Мы имѣемъ капсулу овальной или яйцевидной формы, стѣнки которой состоятъ изъ двухъ

<sup>1)</sup> *Camillo Schneider*. Histologie von *Hydra fusca*. Arch. für mikr. Anat. Bd. XXXV. См. также *C. F. Jickeli*. Der Bau der Hydroidpolypen. Morph. Jahrb. Bd. VIII. 1888.

<sup>2)</sup> *C. Schneider*. Einige histologische Befunde an Coelenteraten. Jen. Zeitschrift. Bd. XXVII. N. F. XX. 1892.

<sup>3)</sup> *Otto Hamann*. Studien über Coelenteraten. I. Zur Anatomie der Nesselkapselzellen. Jen. Zeitschr. Bd. XV. N. F. VIII.

слоевъ—наружнаго болѣе тонкаго, и внутренняго, болѣе толстаго, слабѣе преломляющаго свѣтъ. При началѣ выброшенной нити нерѣдко сидитъ образованіе неправильной повидимому формы, къ которому мы возвратимся далѣе. Въ нити можно различить два главныхъ отдѣла—начальный, болѣе короткій, но болѣе толстый, несущій различнаго рода придатки (Ахепкѳрег по терминологіи *Möbius'a*), и дистальный, очень длинный и тонкій, гладкій. Въ начальномъ отдѣлѣ въ свою очередь можно различить двѣ части, приблизительно равныя другъ другу по длинѣ. Проксимальная часть снаружи представляется совершенно гладкой и имѣетъ сравнительно толстыя стѣнки. Двигая микрометрическимъ винтомъ не трудно убѣдиться, что толщина послѣднихъ неравнобѣрна, а именно въ поперечномъ разрѣзѣ наружный контуръ этой части долженъ являться круглымъ, внутренний трехугольнымъ. Дистальная часть начального отдѣла или Ахепкѳрегс имѣетъ стѣнки равномерно тонкія и постепенно суживается кверху, переходя въ тонкую нить. На границѣ обѣихъ частей начального отдѣла сидятъ три иглы, направленные своими остриями въ сторону и нѣсколько назадъ. Отъ основанія каждой иглы (*Widerhaken*) идетъ по длинѣ дистальной части начального отдѣла, слегка закручиваясь спирально слѣва направо, рядъ короткихъ волосковъ, точно также обращенныхъ своими остриями въ сторону и назадъ. Мы имѣемъ слѣдовательно всего три спиральныхъ ряда волосковъ, совершенно также, какъ мы видѣли это у актиній, и точно также закрученныхъ. Иглы представляютъ собою не что иное, какъ увеличенные первые волоски каждаго ряда.

Рис. 88 и 90 представляютъ тѣже капсулы въ покоящемся состояніи. Ясно различается лежащій по срединѣ капсулы Ахепкѳрег, внутри котораго помѣщаются, обращенныя своими остриями впередъ, три иглы, тѣсно сложенныя другъ съ другомъ такимъ образомъ, что въ общемъ получается одинъ трехгранный шипъ. Этими и обусловлена неравнобѣрная толщина стѣнокъ проксимальной части начального отдѣла нити. Волоски дистальной части Ахепкѳрегс обращены своими остриями внутрь и впередъ и спирали ихъ сближены. Гладкая нить въ покоящихся капсулахъ различается у *Pennaria Cavolini* лишь въ рѣдкихъ случаяхъ и съ большимъ трудомъ. Когда это удается, можно видѣть (рис. 90), что гладкій отдѣлъ опоясываетъ Ахепкѳрег въ видѣ просторной спирали, какъ это прекрасно изо-

бражено у *Franz Eilhard Schultze* <sup>1)</sup> и *C. Schneider* <sup>2)</sup> для *Hydra fusca*.

Незанятое внутреннее пространство капсулы наполнено желатинозной массой, образующей комки, видимые и въ свѣжѣмъ состояніи. Эти комки и мѣшаютъ ясному различенію тонкой спиральной нити. Желатинозная масса сильно красится метиленовой синью и пикриновой кислотой, а при разряженіи превращается въ безцвѣтную жидкость, не поддающуюся окрашиванію реактивами. Словомъ мы имѣемъ здѣсь при разряженіи стрекательныхъ капсулъ совершенно то же самое, что видѣли у актиній, съ тѣмъ различіемъ, что здѣсь капсула при разряженіи дѣйствительно нѣсколько сокращается въ своихъ размѣрахъ, на что указываетъ и утолщеніе ея стѣнокъ. Однако, насколько я могъ убѣдиться, такое сокращеніе и здѣсь никогда не бываетъ настолько значительно, чтобъ оно одно могло служить причиной выбрасыванія нити. Разбуханіе желатинозной массы и здѣсь играетъ главную роль. Сокращеніе капсулы можетъ имѣть значеніе при началѣ выпячиванія нити, черезъ что дается возможность къ дальнѣйшей диффузіи жидкости черезъ способныя къ осмосу стѣнки нити. Замѣтимъ, что въ начальномъ отдѣлѣ нити стѣнки являются сравнительно толстыми, а потому первоначальное выпячиваніе должно быть больше, въ связи съ чѣмъ и капсула сокращается сильнѣе.

Рис. 91 и 92 представляютъ тѣ же капсулы въ процессѣ выпячиванія нити. На рис. 91 выпятилась проксимальная часть начальнаго отдѣла; иглы пока еще сложены другъ съ другомъ въ одинъ шинъ. На рис. 92 выпятился весь проксимальный отдѣлъ, и началось выбрасываніе гладкой тонкой нити, которая въ выпяченной части является ясно двойною. Иглы начали расходиться въ стороны, но пока еще направлены впередъ.

Отверстіе наружной капсулы закрыто особой крышечкой трехугольной формы (рис. 89), соотвѣтственно внутреннему просвѣту начала нити. Эта крышечка на одномъ концѣ прикрѣплена къ наружной капсулѣ, на остальномъ протяженіи налегаетъ на края отвер-

<sup>1)</sup> *Franz Eilhard Schultze*. Ueber den Bau und die Entwicklung von *Cordylophora lacustris*. 1871. Taf. VI. Abb. 1 u. 5.

<sup>2)</sup> *C. Schneider*. Histologie von *Hydra fusca*. Archiv f. mikr. Anat. Bd. XXXV. Taf. XVII. Abb. 10.

стія, образуемого послѣдней, такъ что въ оптическомъ разрѣзѣ получается фигура напоминающая лантермановскую насѣчку. При разряженіи эта крышечка сбрасывается на сторону и сидитъ обыкновенно при началѣ выброшенной нити, какъ было упомянуто выше, рѣже отпадаетъ совершенно. Такимъ образомъ эта крышечка не гомологична колпачку актиній, представляющему собою измѣненный рубчикъ эпителіальной кѣтки, хотя и имѣеть, надо полагать, то же самое назначеніе въ смыслѣ препятствія къ самопроизвольному разряженію, закрывая внутрь капсулы доступъ жидкости, заставляющей разбухать желатинозную массу.

На рис. 97 и 98 изображены въ покоящемся и разряженномъ состояніи капсулы совершенно подобнаго же устройства, но значительно меньшей величины, какъ это можно видѣть на рисункѣ, гдѣ они представлены при томъ же увеличеніи.

Кромѣ описанныхъ стрекательныхъ капсулъ у *Pennaria Cavolini* встрѣчается еще третій родъ болѣе прѣстаго устройства. На рис. 99 и 100 изображены подобныя капсулы съ выкинутой нитью. Капсула имѣеть грушевидную форму, нить гладкая, нѣсколько расширенная въ начальномъ отдѣлѣ. Въ покоящейся капсулѣ (рис. 101), этотъ отдѣлъ лежитъ прямо, образуя зачаточный Ахепкôгрег. Что отличаетъ подобныя капсулы отъ всѣхъ ранѣе описанныхъ, это присутствіе въ нихъ сильно преломляющаго свѣтъ круглаго тѣльца, красящагося метиленовой синью не такъ интенсивно, какъ навожняющая капсулу желатинозная масса. При разряженіи это тѣльце или остается безъ измѣненія, или принимаетъ неправильную форму (рис. 100), растрескивается или покрывается выемками. Повидимому мы имѣемъ здѣсь дальнѣйшее превращеніе желатинозной массы.

Переходимъ теперь къ описанію тѣхъ кѣтокъ или, какъ ихъ называютъ, книдобластовъ, въ которыхъ заключены стрекательныя капсулы.

Эти кѣтки облекаютъ стрекательныя капсулы въ видѣ тонкаго плазматическаго слоя, наружная часть котораго принимаетъ кожистый характеръ. Внутри кѣтки подъ стрекательной капсулой или сбоку ея помѣщается ядро. На верхнемъ концѣ кѣтки сидитъ обыкновенно книдоциль, а нижній продолжается въ тонкій отростокъ, котораго въ рѣдкихъ случаяхъ можетъ и не быть. Таково въ существенныхъ чертахъ строеніе стрекательныхъ кѣтокъ или книдо-

бластовъ. Но имѣются и еще нѣкоторыя болѣе мелкія не лишенныя интереса подробности.

Мы видѣли, что у актиній книдобласть во взросломъ состояніи представляетъ нѣсколько измѣненную клѣтку мерцательнаго эпителія. Одна изъ рѣсничекъ превращается въ книдоциль, между тѣмъ какъ другія редуцируются, рубчикъ становится колпачкомъ, закрывающимъ отверстіе наружной капсулы, проксимальный отростокъ становится болѣе толкимъ, варикознымъ и иногда вѣтвистымъ.

Съ подобными же измѣненіями мы встрѣчаемся и у гидродныхъ моллюсковъ.

Соотвѣтственно колпачку актиній, верхній конецъ книдобласта у *Planaria* образуетъ небольшое вздутіе, наполненное прозрачною, безструктурной массой, быть можетъ жидкостью, разрывающееся при раздраженіи. Къ этому вздутію сбоку прилежитъ короткій книдоциль (рис. 88, 90, 94, 95), который иногда впрочемъ можетъ повидимому отсутствовать (рис. 93). Быть-можетъ, мы имѣемъ въ этихъ случаяхъ дѣло съ книдобластами болѣе молодыми. Въ рѣдкихъ случаяхъ попадаются клѣтки, у которыхъ означенное вздутіе на верху книдобласта имѣетъ вполне форму рубчика клѣтки мерцательнаго эпителія, а сидящій на ней книдоциль соотвѣтствуетъ одному изъ волосковъ (рис. 96), или вѣрнѣе нѣсколькимъ волоскамъ, спаявшимся другъ съ другомъ, такъ какъ часто можно различить двѣ тонкія линіи, идущихъ вдоль его, а въ рѣдкихъ случаяхъ, вѣроятно отъ дѣйствія реактивовъ, конецъ книдоциля расщепляется на три части.

Проксимальный конецъ клѣтки, какъ въ книдобластахъ съ большими стрекательными капсулами (на рисункахъ не представлено), такъ и съ малыми (рис. 94, 95 и 96) въ огромномъ большинствѣ случаевъ вытянутъ въ длинный отростокъ, построенный изъ гомогенной массы, кончающійся обыкновенно небольшимъ вздутіемъ или расширеніемъ, которымъ онъ сидитъ на опорной пластинкѣ, въ чемъ я неоднократно могъ убѣдиться. (На рисункахъ представлены остатки послѣдней, оставшіяся въ связи съ означеннымъ отросткомъ). У клѣтокъ съ большими нематоцистами этотъ отростокъ бываетъ короче и отсутствуетъ чаще. Сравнительно съ актиніями этотъ отростокъ у гидродовъ значительно толще и у изслѣдованныхъ мною формъ не вѣтвится.

Что касается до значенія этого отростка, то въ этомъ отно-

шеніи существуютъ различныя мѣбнія. Братья *Hertwig* и видятъ въ соотвѣтствующихъ отросткахъ актиній нервный характеръ и полагаютъ, что они стоятъ въ связи съ нервной системой. Подобнаго же мѣбнія держатся нѣкоторые другіе авторы. *Hamann*, изслѣдовавъ по отношенію къ этому отростку стрекательныя капсулы различныхъ *Coleenterata*, убѣдился, что онъ представляетъ просто поддерживающій отростокъ (*Stützfaser*), помощью котораго кишечнобрюшко сидитъ на *Stützlamelle*, и не имѣетъ никакого нервнаго характера <sup>1)</sup>. *C. Schneider*, *Chun*, *Murbach*, *Bedot*, и др. приписываютъ ему мускульный характеръ, и у *Siphonophora* *Chun* и *Bedot* находятъ въ немъ поперечную исчерченность, а *Murbach* спирально завитой тяжъ; къ этому мы возвратимся, когда будемъ говорить о *Siphonophora*. Въ связи съ этимъ *C. Schneider* описываетъ у гидроидныхъ полиповъ особую мускульную обилддку вокругъ капсулъ нематоцисты. «Капсулы окружаетъ протоплазматическая обилддка, самый внутренній слой которой въ очень многихъ случаяхъ (однако не во всѣхъ, какъ я нашелъ) вплоть до отверстія на переднемъ концѣ, превращенъ въ мускульное вещество» <sup>2)</sup>. Такимъ образомъ эта мускульная обилддка (*Muskelhülle*) также имѣетъ на своемъ переднемъ концѣ отверстіе, черезъ которое выбрасывается нить при разряженіи. Сокращеніе этой мускульной обилддки и есть по *Schneider* у непосредственная причина выбрасыванія нити. Въ томъ же смыслѣ дѣйствуетъ согласно *Schneider* у и мускульный стѣнокъ. «Этому стилю должно приписать ту функцію, что онъ содѣйствуетъ при разряженіи капсулъ и именно такимъ образомъ, что сокращается подъ стимуломъ внѣшняго или внутренняго раздраженія, прижимаетъ черезъ это капсулу къ нижележащей протоплазмѣ окружающихъ эпителиально-мускульныхъ клѣтокъ и такимъ образомъ, вмѣстѣ съ давленіемъ мускульной обилддки и, быть-можетъ, также сократительной способностью, присущей самимъ стѣнкамъ капсулы, выжимаетъ нить и секретъ наружу» <sup>3)</sup>. «Что мы дѣйствительно имѣемъ дѣло съ мускульными образованіями, это слѣдуетъ изъ сходства въ оптическомъ отно-

<sup>1)</sup> *Otto Hamann* l. c. Также *Der Organismus der Hydroidpolypen*. Jen. Zeitschr. Bd. XV. N. F. VIII. 1862.

<sup>2)</sup> L. c. 382.

<sup>3)</sup> L. c. S. 386.

шеніи съ мускульными волокнами эпителиально-мускульныхъ клѣтокъ» <sup>1)</sup>. Часто, по описанію *Schneider*'а мускульный стиль непосредственно переходитъ въ мускульную обкладку нематоцисты.

По моимъ наблюденіемъ надъ *Pennaria Cavolini* вокругъ нематоцисты дѣйствительно нерѣдко (но не всегда) обособляется родъ внутренней оболочки, обыкновенно отдѣленной отъ самой капсулы узкимъ свѣтлымъ промежуткомъ, быть-можетъ образующимся подъ вліяніемъ дѣйствія реактивовъ, какъ это предполагаетъ и *Schneider*. Но, насколько я могъ убѣдиться, на верхнемъ концѣ такой оболочки отверстія не существуетъ. Отростокъ, отходящій снизу отъ книдобласта, является слегка зернистымъ, подобно остальной плазмѣ клѣтки, при своемъ началѣ, безструктурнымъ на остальномъ протяженіи. Въ этомъ отношеніи онъ дѣйствительно напоминаетъ, если угодно, мускульное волокно эпителиально-мускульной клѣтки. Я уже указывалъ, что такой отростокъ оканчивается обыкновенно небольшимъ вздутіемъ или расширеніемъ, которымъ сидитъ на опорной пластинкѣ. Длина его бываетъ различна; нерѣдко онъ совершенно отсутствуетъ. Равнымъ образомъ попадаютъ клѣтки безъ стилиа и безъ внутренней оболочки (рис. 88 и 93) или съ внутренней оболочкой, но безъ стилиа (рис. 87 и 90). Стилъ, когда онъ существуетъ, отходитъ обыкновенно сбоку клѣтки, такъ что при извѣстномъ положеніи можетъ казаться (рис. 94), что онъ непосредственно переходитъ во внутреннюю обкладку, въ чемъ въ дѣйствительности я убѣдиться не могъ.

Что касается до мускульнаго характера этихъ образований, то для гидрондныхъ полиповъ, а равно, какъ увидимъ далѣе, и для другихъ формъ онъ представляется мнѣ весьма сомнительнымъ. Внутреннюю оболочку можно сравнить скорѣе съ внутренней клѣточной оболочкой, образующейся вокругъ ядра. Это просто слой плазмы, болѣе плотный, кожистаго характера. Наружный слой плазмы книдобласта имѣетъ подобный же характеръ. Что касается до отростка, то здѣсь сходство съ гладкимъ мускульнымъ волокномъ повидному чисто внѣшнее. По своимъ оптическимъ свойствамъ и своему отношенію къ краскамъ этотъ отростокъ столь же похожъ на *Stützlamelle*, какъ указываетъ на это *Hann* <sup>2)</sup>. Въ его спо-

---

<sup>1)</sup> Ibid. S. 385.

<sup>2)</sup> L. c. S. 550.

способности къ сокращенію я убѣдиться не могъ. Наоборотъ я не рѣдко могъ видѣть, что стебель при разряженіи нематоцисты не сокращается, а вылѣзаетъ изъ эпителія, вынося на себѣ стрекательную капсулу.

*Lendenfeld* <sup>1)</sup> описываетъ у нѣкоторыхъ стрекательныхъ клѣтокъ еще второй проксимальный отростокъ, зернистый, стоящій по его мнѣнію въ связи съ гангліозными клѣтками, но мнѣ ничего подобнаго наблюдать не приходилось. Равнымъ образомъ мнѣ не удавалось видѣть связи нервныхъ волоконъ съ стрекательными клѣтками, хотя я и былъ бы вполне готовъ допустить ее а priori <sup>2)</sup>.

Ядро книдообласта, какъ было упомянуто, помѣщается или сбоку нематоцисты или подъ нею.

При разряженіи книдообласть разрывается на верхнемъ концѣ и сползаетъ съ нематоцисты.

Въ общемъ книдообласты *Pennaria Cavolini* представляютъ сходство съ соответствующими образованиями у актиній, а черезъ нихъ съ клѣтками мерцательнаго эпителія этихъ послѣднихъ. Послѣднія также являются расширенными въ верхней части и суживаются книзу, оканчиваясь здѣсь небольшимъ расширеніемъ, которымъ они сидятъ на *Stützlamelle*. Верхній край клѣтки несетъ рубчикъ изъ вещества сильнѣе преломляющаго свѣтъ, соответствующій колпачку книдообласта актиній или стѣнкѣ вздутія на верхнемъ концѣ его у гидроидовъ; на рубчикѣ сидятъ мерцательные волоски, изъ которыхъ въ книдообластахъ остается въ измѣненной формѣ только одинъ или болѣе, спаявшихся вмѣстѣ. Между тѣмъ сходство между книдообластами и эпителіальными клѣтками гидроидовъ незначительно. Развѣ что проксимальный отростокъ первыхъ становится такимъ же безструктурнымъ, какъ мускульное волокно послѣднихъ, не приобретаая однако ясныхъ физиологическихъ свойствъ гладкаго мускульнаго волокна. Какъ объяснить такое странное сходство?

Я уже указывалъ, говоря о стрекательныхъ капсулахъ актиній,

---

<sup>1)</sup> *Lendenfeld*. The Function of Nettecells. Quart. Journ. of micr. Sc. Vol. XXVII. 1887.

<sup>2)</sup> Сравн *C. Jickeli*. Der Bau der Hydroidpolypen. Morph. Jahrb. Bd. VIII. 1883.



что эпителиальные клетки со многими мерцательными ресничками являются для этих животных, как надо думать, болѣе первоначальной формой сравнительно съ клетками съ однимъ волоскомъ или безъ нихъ. Если мы распространимъ то же обобщеніе и на гидридовъ, (а никто не станетъ отрицать, что ихъ эпителиально-мускульныя клетки являются уже весьма дифференцированными), то объясненіе для указаннаго факта найти нетрудно. Нематоцисты развиваются въ такъ называемыхъ интерстиціальныхъ или субэпителиальныхъ клеткахъ, представляющихъ собою просто молодыя клетки эпителия. Съ развитіемъ нематоцисты субэпителиальная клетка превращается въ эпителиальную. Вѣроятно было время, когда такая клетка, содержащая нематоцисту, не отличалась отъ прочихъ эпителиальныхъ клетокъ и подобно имъ несла на своемъ верхнемъ концѣ рубчикъ усаженный мерцательными волосками. Затѣмъ дифференціация шла по различнымъ направленіямъ, и настоящія эпителиальныя клетки измѣнялись иначе, чѣмъ кишечноблесты. У *Anthozoa* вся разница заключается существеннымъ образомъ въ томъ, что рубчикъ превратился въ колпачекъ а изъ волосковъ остался всего одинъ, измѣнившись въ кишечноблесты. Надо полагать, что у предковъ нынѣшнихъ гидридовъ, общихъ имъ съ *Anthozoa*, было приблизительно то же самое, такъ что въ этомъ отношеніи послѣднія стоятъ ближе къ первоначальной формѣ. Но затѣмъ у гидридовъ кишечноблесты остались почти безъ измѣненія, только ихъ проксимальный отростокъ сталъ гомогеннымъ, между тѣмъ какъ настоящія эпителиальныя клетки весьма измѣнились, утративъ свои волоски, выработавъ гладкія мускульныя волокна и превратившись такимъ образомъ въ эпителиально-мускульныя клетки. Такимъ образомъ въ результатѣ получился тотъ на первый взглядъ странный фактъ, что кишечноблесты гидридовъ имѣютъ болѣе сходство съ эпителиальными клетками *Anthozoa*, чѣмъ самихъ гидридовъ.

Какъ было упомянуто нематоцисты развиваются въ субэпителиальныхъ или интерстиціальныхъ клеткахъ, но эмбриональныя формы ихъ у гидридовъ настолько малы, что, особенно въ виду сложности строенія взрослыхъ нематоцистъ, представляютъ крайне неудобный объектъ для изслѣдованія. И дѣйствительно въ этомъ отношеніи въ литературѣ существуютъ весьма большія разногласія, о которыхъ я упоминалъ уже въ первой части. Желаящихъ подробно ознакомиться

съ ними отсылаю къ статьямъ *C. Schneider'a* <sup>1)</sup> и *Murbach'a* <sup>2)</sup>, въ которыхъ приведена подробная литература по данному вопросу.

Я съ своей стороны не имѣлъ случая изслѣдовать развитіе нематоцисты у гидроидовъ, но такъ какъ у другихъ формъ оно идетъ, какъ увидимъ далѣе, довольно сходно, то полагаю, что у гидроидныхъ полиповъ оно совершается такимъ же образомъ.

Теперь нѣсколько словъ о способѣ дѣйствія нематоцисты.

Мы видѣли у активнѣй, что ихъ нематоцисты дѣйствуютъ главнымъ образомъ такъ, что ихъ выкинутыя нити прилипаютъ къ постороннему тѣлу, опутывая его и разливая по нему жгучую жидкость. На гидроидныхъ полипахъ легко убѣдиться, что нити способны также проникать въ постороннія тѣла, относительно весьма плотныя. Прониканіе стрекательныхъ нитей въ постороннія тѣла описываетъ *H. Grenacher* <sup>3)</sup> и нѣкоторые спеціалисты, въ числѣ которыхъ назову проф. *C. Nutting'a* въ State University of Iowa, также сообщали мнѣ, что имъ приходилось находить во внутренней полости гидры ракообразныхъ, хитинъ которыхъ былъ пронизанъ нитями ея стрекательныхъ капсулъ. Я не имѣлъ времени расширить свои наблюденія въ этомъ направленіи, но способность нитей нематоцисты проникать внутрь постороннихъ тѣлъ является для меня несомнѣнной по слѣдующимъ основаніямъ. Во-первыхъ съ этой точки зрѣнія дѣйствіе яда, заключеннаго въ стрекательныхъ капсулахъ, является болѣе понятнымъ. Во-вторыхъ стрекательныя капсулы (я имѣю въ виду главнымъ образомъ капсулы съ иглами или волосками) имѣютъ всѣ нужныя для того приспособленія. Обратимся къ рисункамъ 90, 91 и 92, изображающимъ капсулы *Pennaria Cavolini* въ покойномъ состояніи и при началѣ выбрасыванія нити. Въ покойномъ состояніи три иглы сложены внутри капсулы такимъ образомъ, что образуютъ какъ бы одинъ стилетъ, направленный остриемъ впередъ. Въ такомъ видѣ это острие и выбрасывается. Такъ какъ вначалѣ выбрасываніе совершается съ особенною силою, то очевидно ничто не мѣшаетъ этому хитиновому стилету проникать въ тѣло нѣсколько меньшей твердости.

---

<sup>1)</sup> *C. Schneider*. Histologie von Hydra. L. c. S. 345. Также Mittheilungen über Siphonophoren I. Nesselzellen. Zool. Anz. 1894. № 464.

<sup>2)</sup> *L. Murbach* Beiträge zur Kenntniss der Anatomie und Entwicklung der Nesselorgane der Hydroiden. Arch. Naturgesch. 60 Jahrg.

<sup>3)</sup> Zoolog. Anz. № 482.

Какъ было указано, у гидроидовъ капсула при разряженіи сокращается, и черезъ это поступательное движеніе острія усиливается еще болѣе, чѣмъ если бы выбрасываніе нити совершалось только въ силу набуханія желатинозной массы. Затѣмъ подь дальнѣйшимъ напоромъ концы иглъ начинаютъ расходиться, разворачивая такимъ образомъ края ранки, въ глубину которой выталкивается далѣе и вся нить и выливается ядовитая жидкость. Въ силу противодѣйствія иглы должны при этомъ вновь выйти изъ ранки, и такимъ образомъ въ результатъ оказывается вѣдренной въ постороннее тѣло одна нить. Маленькіе волоски при этомъ не играютъ повидному никакой роли. Это не болѣе какъ остаточная структура и у нѣкоторыхъ гидроидовъ, какъ наприм., у *Tubularia larynx*, они совершенно отсутствуютъ. Нѣкоторые авторы высказываютъ сомнѣніе, чтобы тонкая и слабая нить стрекательной капсулы могла проникать въ постороннія тѣла. Но изъ сказаннаго ясно, что вонзается первоначально крѣпкое хитиновое остріе, а нить выбрасывается въ уже образовавшуюся рану. Такимъ образомъ означенныя стрекательныя капсулы гидроидовъ представляютъ собою орудіе, устроенное съ необыкновенной цѣлесобразностью, и трудно себѣ представить, какъ могли бы они быть усовершенствованы еще болѣе. Присутствіе органа до такой степени выработаннаго у тварей столь простыхъ по своей организаціи есть явленіе въ высшей степени интересное и могло бы показаться загадочнымъ, если бы мы не имѣли передъ собой почти всѣхъ ступеней, черезъ которыя прошло совершенствованіе этихъ удивительныхъ органовъ. Главнѣйшія изъ этихъ промежуточныхъ стадій мы имѣемъ уже среди тѣхъ же гидроидовъ и коралловыхъ полиповъ. Пробѣжимъ еще разъ эти формы съ указанной точки зрѣнія, на этотъ разъ идя отъ болѣе совершеннаго къ менѣе совершенному.

Непосредственно ниже описанныхъ стрекательныхъ капсулъ съ тремя большими иглами слѣдуетъ поставить такія, у которыхъ начальный отдѣлъ усаженъ волосками, а дистальная часть нити гладкая или покрыта точечными возвышеніями. Въ покоящейся капсулѣ или не выкинутой еще части нити волоски направлены внутрь и впередъ, складываясь на переднемъ концѣ нити въ небольшое остріе, нѣсколько выступающее изъ нити впередъ. Остріе это дѣйствуетъ очевидно сходно съ тѣмъ, какъ дѣйствуетъ тройной стилетъ гид-

роидныхъ полиповъ, но соотвѣтственно болѣе слабымъ образомъ. Этотъ недостатокъ пополняется до извѣстной степени многочисленностью волосковъ. Въ то время какъ волоски, вонзившіеся въ постороннее тѣло, расходятся въ произведенной ими ранкѣ, на смѣну ихъ въ глубь раны вонзаются слѣдующіе, также сложенные въ одно общее остріе, и т. д. Кромѣ того вся нить имѣетъ вращательное движеніе, черезъ что ея дѣйствіе еще болѣе усиливается. Прониканіе нити вглубь раны будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока она не выкинется вся или не разорвется, и содержащійся въ ней ядъ не вылетитъ въ рану. Очевидно и въ этомъ случаѣ мы имѣемъ оружіе весьма страшное, но уступающее по своему совершенству ранѣе разсмотрѣннымъ капсуламъ въ томъ отношеніи, что здѣсь волоски вообще довольно слабы и ломки, и нить едва-ли можетъ проникать въ тѣла болѣе или менѣе значительной твердости. Капсулы перваго рода произошли изъ послѣднихъ черезъ увеличеніе проксимальныхъ волосковъ и болѣе или менѣе полную утрату всѣхъ прочихъ. На стрѣлку, сидящую въ началѣ свернутой нити у *Aiptasia*, можно смотрѣть, какъ на сросшіеся волоски. Въ связи съ превращеніемъ проксимальныхъ волосковъ въ стилеты стоитъ и увеличившаяся способность самой капсулы къ сокращенію, ибо для глубокаго вонзанія большаго острія требуется большая сила, чѣмъ для маленькихъ иглочекъ.

Зная способъ дѣйствія этихъ стрекательныхъ капсулъ, легко понять, почему волоски сидятъ только на проксимальной части. А именно потому, что дѣйствіе ихъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ ближе къ основанію нити они помѣщаются. Чѣмъ менѣе нить выкинута, тѣмъ сильнѣе давленіе внутри капсулы, и съ тѣмъ большимъ напоромъ вонзаются волоски въ постороннее тѣло. Чѣмъ дальше отъ основанія нити, тѣмъ дѣйствіе ихъ слабѣе и на извѣстномъ разстояніи отъ капсулы можетъ быть совершенно бесполезнымъ, такъ какъ эти волоски выбрасываются съ силой уже значительно ослабѣвшей.

Еще менѣе совершенными являются капсулы съ нитями, усаженными на всемъ протяженіи точечными утолщеніями. Дѣйствіе послѣднихъ очевидно то же самое, что и дѣйствіе волосковъ, но несравненно болѣе слабое. Они сидятъ по всей нити, хотя полезны могутъ быть только въ ея началѣ. Такое распространеніе ихъ очевидно обуславливается тѣмъ же закономъ, по которому у членистыхъ живот-

ныхъ появляются первоначально придатки на всѣхъ сегментахъ тѣла, почему волосы или кожные зубы распространены первоначально по всей кожной поверхности и т. д. Лишь впоследствии нѣкоторые придатки достигаютъ болѣе дифференцированнаго состоянія, между тѣмъ какъ другіе утрачиваются совершенно. Такъ и здѣсь съ одной стороны мы имѣемъ нить равномерно покрытую точечными выростами на всемъ своемъ протяженіи, съ другой нить, несущую иглы въ своей проксимальной части.

Наконецъ мы имѣемъ капсулы съ нитью совершенно гладкой, способной проникать развѣ въ тѣла самыя мягкія. Еще менѣе совершенной представляется нить, выбрасывающаяся безъ выворачиванія; послѣдняя, надо полагать, не содержитъ въ себѣ яда, и такого рода капсулы, быть можетъ, отклоняются нѣсколько отъ общаго ряда, представляя неудачную попытку специализоваться въ другомъ направленіи и выработать изъ своего колпачка родъ гарпунчика.

Если бы мы захотѣли спускаться еще ниже, намъ останется вообразить капсулы все съ болѣе и болѣе короткой нитью, пока не дойдемъ до простыхъ пузырьковъ, содержащихъ раздражающую жидкость, лопающихся по мѣрѣ выбрасыванія изъ эпителия. Я не увѣренъ однако, что подобныя тѣльца, описанныя мною въ эпителиальныхъ клѣткахъ актиній, не суть бактеріи. Но съ другой стороны мы имѣемъ это у *Turbellaria*.

Такимъ образомъ нематоцисты по увеличенію своей полезности или силы своего дѣйствія съ каждымъ новымъ шагомъ въ осложненіи своего стрессія представляютъ собою одну изъ самыхъ блестящихъ иллюстрацій естественнаго отбора.

Интереснымъ является также тотъ фактъ, что у одной и той же формы существуютъ нематоцисты различныхъ родовъ и различной степени совершенства, причемъ одни какъ бы повторяютъ родоначальныя формы другихъ. Съ подобныхъ фактомъ мы встрѣчаемся однако въ области зоологіи нерѣдко. У членистыхъ животныхъ одни придатки тѣла являются часто весьма дифференцированными, между тѣмъ какъ другіе сохраняютъ болѣе или менѣе первоначальную форму; тоже мы видимъ на конечностяхъ позвоночныхъ, на волосахъ и перьяхъ различныхъ животныхъ, на кожныхъ зубахъ, на позвоночникѣ и черепѣ и т. д.

## Т р а с х и м е д у с а е.

Въ качествѣ мацерирующаго реактива для медузъ и сифонофоръ, которымъ посвящена дальнѣйшая часть моей работы, я употреблялъ или *Hertwig*'овскую смѣсь изъ равныхъ объемовъ 0.2° ледяной уксусной кислоты и 0.5° осміевой въ дистиллированной водѣ отъ 2—3 минутъ съ послѣдующей промывкой и мацерацией въ продолженіе однихъ или двухъ сутокъ въ 0.1° ледяной уксусной кислотѣ, или способъ *Schneider*'а, рекомендуемый имъ вообще для всѣхъ *Coelenterata* и состоящій въ томъ, что къ 22 частямъ морской воды приливается 2 части 1° осміевой кислоты и 1 часть ледяной уксусной, и въ этой жидкости животное или его части остаются отъ 1½—10 минутъ (до легкаго потемнѣнія). Такъ какъ одного этого обыкновенно было недостаточно, то приходилось домацерировать въ слабомъ растворѣ уксусной кислоты въ морской или дистиллированной водѣ. Съ *Hertwig*'овской смѣсью я получалъ лучшіе результаты. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ удобнѣе брать *Hertwig*'овскую смѣсь, предложенную ими для актиній, т.-е. растворъ осміевой и уксусной кислоты въ морской водѣ.

Для изученія развитія нематоцистъ *Schneider* рекомендуетъ обработку 50° растворомъ ледяной уксусной кислоты, такъ какъ осміева кислота, по его словамъ, оказываетъ на эмбриональные стадіи нематоцистъ вредное вліяніе. Я не нашелъ этого по отношенію къ *Hertwig*'овской смѣси. Наоборотъ 50° ледяная уксусная кислота по моимъ наблюденіямъ сильно измѣняетъ форму молодыхъ стрекательныхъ клѣтокъ. Можно фиксировать также отпрепарированный маленький кусочекъ соответствующаго органа въ паряхъ осміевой кислоты, или приливать въ воду, въ которой находится животное, нѣсколько капель осміевой кислоты и затѣмъ черезъ 2—3 минуты промывать дистиллированной водою. Такъ какъ индифферентныя клѣтки, дающія начало нематоцистамъ, равно какъ и молодыя стрекательныя клѣтки, обыкновенно соединены между собою очень слабо, то мацерация часто является излишней; достаточно бываетъ расщипыванія препарата иглками и разбиванія его ударами по покровному стеклышку. Чѣмъ скорѣе изслѣдуется убитая ткань, тѣмъ болѣе ясныя картины мы получаемъ.

Для окрашивания, какъ и прежде, я пользовался во-первыхъ метиленовой синью или пикрокарминомъ; очень хорошія картины можно получить отъ обработки Ранвьеровскимъ пикрокарминомъ объектовъ, окрашенныхъ метиленовой синью. Однако по отношенію къ эмбриональнымъ стадіямъ ни одинъ изъ этихъ способовъ не позволяетъ различить наиболѣе тонкихъ подробностей. Для этого необходимо брать краску болѣе интенсивную. Таковыми являются въ концентрированномъ водномъ растворѣ *Dahlia*, *Methylviolett* и *Gentianaviolett*; послѣдній даетъ наилучшіе результаты. Прекрасную ядерную окраску даетъ крѣпкій водный растворъ *Methylgrün*, подкисленный уксусной кислотой, который можно комбинировать съ генціаной (одновременно въ водномъ растворѣ обоихъ красокъ или окрашивая генціаной препараты, обработанные ранѣ метиловою зеленою), и получать прекрасную двойную окраску. Къ раствору метиловой зелени или метиловой зелени и генціаны можно прибавлять также нѣсколько осмиевой кислоты и пользоваться имъ одновременно какъ фиксирующимъ и вмѣстѣ окрашивающимъ реактивомъ. Метиловая зелень въ крѣпкомъ растворѣ и сама по себѣ фиксируетъ очень удовлетворительно.

Въ качествѣ представительницы группы трахимедузъ мною была изслѣдована *Carmarina hastata* Haeck.

У *Carmarina hastata* нематоцисты двухъ родовъ: одни средней величины, другія очень маленькія. Первыя имѣютъ удлинненную эллиптическую форму съ отверстіемъ, находящимся нѣсколько сбоку и прикрытымъ маленькой крышечкой (таб. III, рис. 1—5) <sup>1)</sup>. Въ стрекательной нити различаются три отдѣла: короткій проксимальный, лишенный волосковъ; въ покоящейся капсулѣ онъ идетъ обыкновенно нѣсколько извилисто; Ахенкѳрегъ съ тремя рядами нѣжныхъ щетинокъ, отгибающихся назадъ при разряженіи и весьма легко отпадающихъ; въ покоящемся состояніи они, какъ обыкновенно, направлены остріями внутрь и впередъ, а самый Ахенкѳрегъ расположенъ прямо приблизительно по продольной оси капсулы. Этотъ отдѣлъ на своемъ дистальномъ концѣ нѣсколько расширяется булавовидно и затѣмъ, суживаясь въ формѣ короткаго конуса и теряя волоски переходитъ въ длинную тонкую нить съ тремя обнимающими ее спиральными ребрами, въ которыхъ различить отдѣльныхъ шпиковъ не удается; повидному нить просто имѣетъ трехгранную форму и скручена вокругъ оси.

<sup>1)</sup> Последующіе рисунки относятся къ табл. 3-ей и 4-ой.

Уч. Зап. Ест.-Ист. отд., вып. 18.

Въ покоящейся капсулѣ нить свернута въ продолговатый клубокъ и помещается въ большинствѣ случаевъ сбоку отъ Ахепкѳрег. Стѣнки капсулы сравнительно толсты и состоятъ какъ обыкновенно изъ двухъ слоевъ. При разряженіи сокращенія капсулы не замѣчается, или по крайней мѣрѣ оно незначительно. Объ относительныхъ размѣрахъ нематоцисты можно судить по слѣдующимъ измѣреніемъ, произведеннымъ надъ одною нематоцистой съ выкинутой нитью. Длина капсулы равнялась 25,5  $\mu$ , ширина 6  $\mu$ . Длина начального отдѣла (Ахепкѳрег's) 30  $\mu$  при ширинѣ въ 2  $\mu$ . Ширина самой нити 1.2  $\mu$  при весьма значительной длинѣ; мною измѣрено болѣе 500  $\mu$ , далѣе нить была спутана, и я не могъ производить измѣреній.

Въ тентакулахъ описанныя нематоцисты расположены кольцами, приблизительно радіально къ поверхности тентакула. Подъ этими нематоцистами лежитъ другой слой ихъ, гораздо болѣе рѣдкій, и здѣсь нематоцисты лежатъ своими длинными осями параллельно длинѣ тентакула. Можно думать, что эти нематоцисты замѣщаютъ собою стрекательныя клѣтки, лежащія болѣе поверхностно, по мѣрѣ ихъ потребленія.

Кромѣ описанныхъ нематоцистъ у *Carmarina* существуютъ еще стрекательныя капсулы гораздо меньшей величины, точно также эллиптической формы съ гладкой нитью, расширенной въ начальномъ отдѣлѣ. Если часть тентакула названной медузы окрасить метиленовой синью и затѣмъ обработать въ теченіе 24 часовъ Ранъевскимъ пикрокарминомъ, то большія капсулы принимаютъ желтую окраску, между тѣмъ какъ нематоцисты меньшей формы становятся синеvато-красными.

Строеніе стрекательной клѣтки или книдобласта (имѣются въ виду большія нематоцисты) весьма интересно. Она въ большинствѣ случаевъ представляетъ собою кожистый мѣшечекъ, въ которомъ свободно лежитъ нематоциста, такъ что между послѣдней и стѣнками мѣшечка, имѣющими, особенно въ верхней части клѣтки, характеръ оболочки, остается болѣе или менѣе широкое щелевидное пространство, выполненное жидкостью. Съ одной стороны такого мѣшечка (таб. III, рис. 1, 3 и слѣд.) иногда ближе къ его нижней части находится скопленіе плазмы, въ которомъ заключено эллипсоидальное ядро. Наверху мѣшечка сидитъ очень слабый книдоциль, иногда съ небольшими намеками на оторочку по краямъ его. Иногда книдоциля не существуетъ. Въ простѣйшемъ случаѣ (таб. III, рис. 4) стрекатель-



ная клѣтка представляет собою такимъ образомъ кожистый мѣшечекъ съ заключеннымъ въ его стѣнкѣ ядромъ. Въ большинствѣ случаевъ однако кромѣ книдоцilia существуютъ еще проксимальные отростки, представляющіе особый интересъ и въ той формѣ, какъ я ихъ нашель, до сихъ поръ не описанные (таб. III, рис. 3, 5, 6, 7, 8). Всего чаще такихъ отростковъ существуетъ семь, и они отходятъ съ боковъ и отъ нижней части книдобласта. Эти отростки часто достигаютъ сравнительно весьма значительной длины, имѣютъ плоскую лентовидную форму и сильно преломляютъ свѣтъ. Иногда посрединѣ подобнаго отростка можно различить одну или двѣ небольшихъ продолговатыхъ вакуоли или даже небольшую щель, дающія поводъ предполагать, что отростки эти могутъ дѣлиться продольно. Въ другихъ случаяхъ удается различить продольную полосатость, указывающую на ихъ волокнистое строеніе. При самыхъ сильныхъ увеличеніяхъ мнѣ не удалось различить въ нихъ никакого иного внутренняго строенія, кромѣ сѣроватаго блеска и перелива свѣта подобнаго тому, какой замѣчается на раковинахъ діатомей при увеличеніяхъ недостаточныхъ для различенія ихъ структуры. Дистальные по отношенію къ клѣткѣ концы отростковъ всегда расщеплены на отдѣльныя волоконца, и ими они сидятъ на опорной пластинкѣ. Проксимальные концы ихъ часто сливаются другъ съ другомъ попарно или по-трое и постепенно переходятъ въ зернистую плазму, заключающую въ себѣ ядро, или кожистую стѣнку книдобласта. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ проксимальный конецъ отростка при этомъ внезапно становится уже, такъ что мы получаемъ картину, напоминающую нѣсколько переходъ сокращенной части мускульнаго волокна въ несокращенную въ волнѣ сокращенія. Въ весьма рѣдкихъ случаяхъ (таб. III, рис. 8) сбоку отростка отходитъ тонкая вѣточка, но мнѣ кажется это есть просто отдѣлившійся отросточекъ, а не подходящий нервъ. Метиленовой синью эти отростки красятся въ слабый голубоватый цвѣтъ, отъ пикрокармина принимаютъ розовую окраску. Накакихъ указаній на ихъ мускульную природу я найти не могъ и скорѣе склоненъ видѣть въ нихъ родъ стебельковъ, на которыхъ держится стрекательная клѣтка. Ихъ отхожденіе съ одной стороны клѣтки, можно объяснить тѣмъ, что первоначально стрекательная клѣтка, занимая болѣе глубокое положеніе въ эпителии, лежитъ параллельно продольной оси тентакула, и отъ нижней стороны ея отходятъ при-

крѣпяющіе отростки, вытягивающіеся по мѣрѣ того, какъ клѣтка, описывая дугу въ  $90^\circ$ , принимаетъ радіальное положеніе и перемѣщается въ болѣе поверхностный слой.

Въ рѣдкихъ случаяхъ мнѣ попадались клѣтки съ восемью подобными отростками; довольно часто встрѣчаются клѣтки съ числомъ отростковъ меньшимъ семи, но должно замѣтить, что эти отростки при мацерации легко отпадаютъ. Тѣмъ не менѣе существованіе книдобластовъ совершенно лишенныхъ подобныхъ отростковъ не можетъ подлежать сомнѣнію, и подобныя клѣтки, встрѣчающіяся на препаратахъ, не могутъ быть объяснены простой утратой отростковъ при мацерации, такъ какъ эти отростки, равно какъ и книдоциль, развиваются впоследствии, а эмбриональныя клѣтки, въ которыхъ возникаютъ нематоцисты, ихъ не имѣютъ.

Развитіе нематоциствъ у *Carmarina hastata* происходитъ въ такъ называемомъ стрекательномъ валикѣ—Nesselwulst. *Hertwig*'и приписали этому образованію родъ поддерживающаго аппарата, образованнаго изъ охрящевѣвшихъ стрекательныхъ капсулъ, не достигшихъ полнаго развитія. *C. Schneider* <sup>1)</sup> нашель, что здѣсь мы имѣемъ не какія-либо вторично измѣненныя стрекательныя капсулы или специфически приспособленныя молодыя формы ихъ, но совершенно нормальныя эмбриональныя стадіи. Такимъ образомъ стрекательный валикъ долженъ, по его мнѣнію, представлять родъ магазина, изъ котораго пополняется по мѣрѣ потребленія запасъ нематоциствъ въ тентакулахъ. Однако непосредственно наблюдать эмиграцію молодыхъ книдобластовъ изъ стрекательнаго валика въ тентакулы медузы не удается. Различными авторами было высказываемо предположеніе, что и у другихъ Coelenterata части, соответствующія стрекательному валику трахимедузъ, а именно мѣста при основаніи щупалець полиповъ, при основаніи хватательныхъ нитей у сифонофоръ, изобилующія эмбриональными стрекательными клѣтками и иногда также получающія форму кольца или бляшки (*Physophora*), представляютъ собою подобные магазины, въ которыхъ происходитъ возникновеніе и развитіе нематоциствъ, перемѣщающихся затѣмъ въ щупальцы или хватательныя нити, гдѣ происходитъ ихъ потребленіе. Никто въ дѣйствительности подобнаго перемѣщенія не видалъ, кромѣ

---

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschr. XX. S. 425.

*Murbach*'а, наблюденіе котораго еще нуждается въ провѣркѣ, такъ какъ весьма возможно, что наблюдавшееся имъ перемѣщеніе нематоцисть было обусловлено престо мѣстнымъ сокращеніемъ органа и далеко не шло. А ргіогі такая эмиграція кажется весьма сомнительною, ибо во-первыхъ у многихъ сифонофоръ на всемъ протяженіи хватательныхъ нитей вплоть до стрекательныхъ головокъ стрекательныя капсулы вообще не попадаютъ или встрѣчаются лишь въ весьма ограниченномъ количествѣ, такъ что эмиграція, если бы она и существовала, была бы недостаточна для пополненія огромнаго количества потребляемыхъ нематоцисть. Далѣе, въ указанныхъ частяхъ стрекательныя капсулы нерѣдко достигаютъ такой величины, что ихъ путешествіе между тѣсно-сплоченными эпителиальными клѣтками является неправдоподобнымъ. Такъ стрекательныя капсулы, сидяція на хватательныхъ нитяхъ сифонофоръ, часто и по длинѣ и по ширинѣ больше ширины самой нити. Должно замѣтить также, что по мѣрѣ развитія нематоцисты, слой облекающей ее плазмы становится все тоньше и тоньше и принимаетъ характеръ оболочки, такъ что объяснять перемѣщеніе нематоцисть амѣбообразными движеніями заключающихъ ихъ клѣтокъ по меньшей мѣрѣ сомнительно, а никакихъ другихъ приспособленій для подобнаго перемѣщенія мы не знаемъ.

Мнѣ кажется, что подобные магазины эмбриональныхъ нематоцисть могутъ имѣть другое значеніе.

Они помѣщаются въ томъ мѣстѣ, изъ котораго беретъ свое начало длинный хватательный органъ, вооруженный нематоцистами — щупальце полипа или медузы, хватательная нить сифонофоръ. Эти органы на концѣ своемъ часто обрываются, и возможно, что они растутъ съ основанія насчетъ стрекательнаго валика или соотвѣтствующаго ему образованія, заключающаго эмбриональныя клѣтки.

Развитіе нематоцисть у *Carmarina hastata* весьма сходно съ тѣмъ, какъ оно найдено мною для *Aiptasia diaphana*, съ тѣмъ различіемъ, что у *Carmarina* нѣкоторыя подробности выступаютъ яснѣе, быть можетъ благодаря болѣе удобному способу окрашиванія (генціаной), примѣнить который мнѣ не пришло въ голову въ томъ случаѣ.

Развитіе начинается съ того, что въ непосредственной близости ядра маленькой интерстиціальной клѣтки появляется свѣтлая вакуоль (таб. IV, рис. 52). Если вслѣдствіе извѣстнаго положенія клѣтки на пред-

метномъ стеклѣ вакуоль приходится падъ ядромъ или подъ нимъ, тогда при недостаточно тщательномъ наблюденіи можетъ показаться, что она заключена въ самомъ ядрѣ. Но стоитъ только, ударяя иглой по покровному стеклу, привести клѣтку въ иное положеніе, чтобы убѣдиться, что вакуоль лежитъ около ядра, а не въ немъ.

Клѣтка по мѣрѣ развитія растетъ; увеличивается въ размѣрѣ и зачатокъ нематоцисты, и скоро его стѣнка принимаетъ характеръ явственной оболочки. По мѣрѣ увеличенія въ объемѣ нематоциста принимаетъ форму боба, на вогнутой сторонѣ котораго помѣщается ядро клѣтки. (таб. IV, рис. 53—56).

До сихъ поръ внутренность ея оставалась совершенно прозрачной и при обработкѣ генціаной неокрашенной. Теперь въ ней замѣчается слабо окрашенный удлинненный клубочекъ, однимъ своимъ концомъ приросшій къ узкому концу капсулы, на которомъ иногда удается различить маленькое округлое отверстіе (таб. IV, рис. 57). Этотъ клубочекъ представляетъ собою ничто иное, какъ спиральную нить, которая до такой степени нѣжна, что различается лишь въ массѣ и то при сильной окраскѣ; отдѣльныхъ оборотовъ ея на этой стадіи различить невозможно. Равнымъ образомъ нѣтъ возможности подмѣтить первыхъ стадій ея возникновенія, частію вслѣдствіе ея нѣжности, частію вслѣдствіе того, что чѣмъ меньше нематоциста, тѣмъ толще покрывающій ее слой плазмы, которая также интенсивно красится и не позволяетъ съ ясностью различить, что происходитъ внутри нематоцисты. Во всякомъ случаѣ клубочекъ внутри капсулы, появляется и достигаетъ значительной величины, когда снаружи капсулы еще никакой нити не существуетъ. Такимъ образомъ здѣсь первый зачатокъ нити образуется путемъ впячиванія или вростанія внутрь капсулы. Весьма возможно, что тоже самое имѣемъ мы и у *Aiptasia*, если принять во вниманіе, что дистальная часть нити здѣсь настолько тонка, что въ покоящейся капсулѣ едва различается даже и во вполне развитой капсулѣ, а наружная нить во всѣхъ стадіяхъ своего развитія является двойною. Къ тому же здѣсь нить настолько коротка, что не образуетъ клубка, и слѣдовательно не дѣлается замѣтнѣе и въ массѣ. Такіе клубки внутри молодыхъ капсулъ у *Carmarina hastata* замѣтны даже въ свѣжемъ состояніи безо всякой окраски.

На рис. 58, таб. IV, капсула еще болѣе увеличилась въ объемѣ и

значительно загнулась кругомъ ядра, что бываетъ однако не во всѣхъ случаяхъ. Клубочекъ внутри капсулы также сильно увеличился въ объемѣ, ясно очерченъ и интенсивно красится анилиновыми красками, хотя отдѣльныхъ оборотовъ нити различить еще невозможно. Наружной нити также еще нѣтъ. На этой стадіи внутреннее содержимое капсулы вокругъ клубка принимаетъ отъ генціаны легкую фіолетовую окраску, исчезающую постепенно по направленію къ периферіи.

На рис. 59, таб. IV, такое окрашивание содержимаго вокругъ клубочка становится болѣе интенсивнымъ и отдѣляется болѣе или менѣе ясной границей отъ безцвѣтнаго периферическаго слоя. На этой же стадіи замѣтенъ небольшой зачатокъ наружной двойной нити въ непосредственной близости ядра. До сихъ поръ образованіе нити шло такимъ образомъ, что она какъ бы выростала наружу, но сейчасъ же впячивалась внутрь по мѣрѣ своего роста. Теперь ростъ нити идетъ быстрѣе, чѣмъ ея впячиваніе, и вслѣдствіе этого все большая и большая часть нити лежитъ внѣ капсулы. Эта часть нити при надлежащей окраскѣ ясно является двойною, и внутренняя нить продолжается непосредственно въ клубочекъ, лежащій внутри капсулы, причѣмъ въ началѣ его удается уже различить одинъ или два оборота. Самый клубочекъ красится все интенсивнѣе и интенсивнѣе.

На рис. 60, таб. IV, и слѣд. содержимое капсулы вокругъ клубочка ясно дифференцировалось на два слоя—внутренній, красящійся генціаной въ слабый фіолетовый цвѣтъ, и наружный, остающійся безцвѣтнымъ. Развитіе наружной нити подвигается все болѣе и болѣе впередъ, и она начинаетъ загибаться вокругъ капсулы, или всего чаще вокругъ ядра. Конецъ нити во всѣхъ случаяхъ ясно различается и соответственно положенію его на препаратѣ является или округлымъ, или же на вершинѣ его замѣтно легкое воронкообразное углубленіе, отъ дна котораго начинается внутренняя нить, переходящая въ клубочекъ внутри капсулы.

На рис. 64, таб. IV, нить уже длиннѣе самой касулы. Внутренній клубочекъ на этомъ рисункѣ раздѣленъ на двѣ части, а именно внизу отъ него отдѣлилась небольшая порція округлой формы. Такія картины нерѣдко попадаютъ на различныхъ стадіяхъ развитія, кромѣ познѣйшихъ, когда нить ясно различается по всей длинѣ;

онѣ возникаютъ вслѣдствіе того, что клубочекъ вслѣдствіе своей нѣжности легко разрывается при неосторожномъ приготовленіи препарата; равнымъ образомъ внутренняя часть нити легко отрывается въ томъ мѣстѣ, гдѣ она переходитъ въ клубочекъ.

На рис. 65, таб. IV, наружная часть нити достигла уже столь значительной величины, что образовала три оборота вокругъ ядра, не представленныхъ на рисункѣ; на препаратѣ они лежали снизу капсулы.

На рис. 66, таб. IV, молодая нематоциста изображена съ оболочкающей ее плазмой и четырьмя оборотами наружной нити, часть которыхъ, огибая ядро лежитъ на нижней сторонѣ капсулы и на рисункѣ незамѣтна. Въ оптическихъ разрѣзахъ нить является въ видѣ свѣтлыхъ кружковъ съ темной серединой. Число оборотовъ наружной нити возрастаетъ до 5 или 6. Разбивая препаратъ ударами по покровному стеклу не трудно отдѣлить ядро съ окружающими его оборотами наружной нити отъ капсулы съ клубочкомъ. Такія картины, подобныя изображенной на рис. 67, таб. IV, являются особенно демонстративными. На этомъ рисункѣ обрывки протоплазмы, оболочкававшей ядро и капсулу и связывавшей обороты нити, не представлены.

Дальнѣйшее развитіе сводится къ тому, что наружная нить начинаетъ уменьшаться въ своей длинѣ, переползая внутрь капсулы. Этотъ процессъ, надо думать, совершается очень быстро, такъ какъ соответствующія стадіи на препаратахъ попадаются очень рѣдко. Оболочка капсулы становится болѣе плотной и сама она выпрямляется и принимаетъ болѣе округлую форму. Внутреннее содержимое, окружающее клубочекъ, все яснѣе дифференцируется на два слоя, причѣмъ наружный слой становится все тоньше и тоньше.

На рис. 68, таб. IV, нить впятилась окончательно; обороты ея различаются довольно ясно и внутри нити появляются волоски въ начальномъ отдѣлѣ и бугорки на остальномъ протяженіи, которыхъ ранѣе совершенно не было замѣтно. Начальный отдѣлъ однако не ясно отличается отъ спиральной нити, и послѣдняя образуетъ еще плотный клубочекъ. На слѣдующихъ стадіяхъ (рис. 69) дифференцируется начальный отдѣлъ (Axenkörper), и обороты спиральной нити разъединяются другъ отъ друга. Внутренняя часть содержимаго капсулы красится очень интенсивно и рѣзкой линіей отграничивается отъ остающагося безцвѣтнымъ, но сильнѣе преломляющаго свѣтъ

периферического слоя, который становится очень тонкимъ и образуетъ внутреннюю оболочку капсулы.

Такимъ образомъ исторія развитія нематоцисть показываетъ, что отношеніе слоевъ капсулы какъ разъ обратно тому, какъ оно до сихъ поръ описывалось. Наружный слой есть первичная оболочка нематоцисты, и онъ непосредственно переходитъ въ стѣнки нити, между тѣмъ какъ внутренній слой есть образование вторичное. По поводу къ тому, что описывалось совершенно наоборотъ, подали картины, представляемыя нематоцистами съ выброшенной нитью. Такъ какъ стѣнка нити является одноконтурной при самыхъ сильныхъ увеличеніяхъ, то въ сущности, не зная исторіи развитія, съ одинаковымъ правомъ можно сказать, что она является продолженіемъ какъ наружнаго, такъ и внутренняго слоя стѣнки капсулы. Но такъ какъ въ выброшенной нити основаніе ея обыкновенно нѣсколько впячено въ отверстіе капсулы, то и кажется, что нить является непосредственнымъ продолженіемъ внутренняго слоя.

Такъ какъ разряженіе капсулы происходитъ по всей вѣроятности въ силу диффузіи воды черезъ стѣнки нити, часть которой выпячивается первоначально подъ вліяніемъ другихъ причинъ, или же внутрь которой открывается доступъ водѣ сбрасываніемъ крышечки, то приходится заключить, что именно внутренній слой стѣнки капсулы является неспособнымъ къ диффузіи и охраняетъ нематоцисту отъ преждевременнаго разряженія.

Дальнѣйшія измѣненія нематоцисть настолько просты, что становятся совершенно ясны изъ сравненія рис. 30-го съ рисунками вполне сформированныхъ нематоцисть. Обращу вниманіе на значительное уменьшеніе въ объемѣ, съ которыми мы встрѣтились также и въ развитіи стрекательныхъ капсулъ у *Aiptasia*.

### S c y p h o m e d u s a e.

Изъ сцифомедузъ много изслѣдованы стрекательные органы у *Pilema (Rhisostoma) pulmo* Haeck., *Cotylorhiza tuberculata* L. Ag., *Charybdea marsupialis* Pér. и нѣкоторыхъ мелкихъ формъ.

Здѣсь нематоцисты имѣютъ приблизительно округлую форму и незначительную величину. У большинства нематоцисть (таб. III, рис. 9 и 14) нить расширена въ своемъ начальномъ отдѣлѣ, образующемъ

Ахенкёргер, несущій три спиральныхъ ряда очень нѣжныхъ волосковъ. Спиральная нить на всемъ своемъ протяженіи имѣетъ приблизительно одинаковый калибръ, лишь слегка суживаясь къ дистальному концу. Въ ней у *Rhizostoma* и *Charybdea* ясно различаются три охватывающія ее спиральныя линіи, отдѣльныхъ бугорковъ въ которыхъ различить невозможно; у *Cotylorhiza* она повидимому гладкая. Въ покоящейся капсулѣ (таб. III, рис. 10 и 15) нить просторной спиралью охватываетъ Ахенкёргер. Незанятое внутреннее пространство капсулы наполнено желатинозной массой, въ которой различаются отдѣльные комки. Отверстіе стрекательной капсулы прикрито маленькой крышечкой. При разряженіи на нѣкоторыхъ капсулахъ можно замѣтить сокращеніе объема и увеличеніе толщины стѣнокъ капсулы. Большинство однако какъ въ разряженномъ состояніи, такъ и покоящемся, имѣютъ одинъ и тотъ же размѣръ, у *Rhizostoma* са. 8  $\mu$  въ длину и 7  $\mu$  въ ширину.

Кромѣ описанныхъ нематоцистъ существуютъ еще нематоцисты другого рода, еще болѣе мелкія, съ нитью безъ Ахенкёргер, охватившей по всей длинѣ тремя едва замѣтными рубчиками. Въ покоящемся состояніи нить лежитъ внутри капсулы въ видѣ очень ясной спирали.

Книдобласты имѣютъ овальную форму и на своемъ проксимальномъ концѣ нерѣдко вытянуты въ отростокъ, иногда довольно длинный (таб. III, рис. 11, 12, 13, 16, 17), зернистый подобно остальной плазмѣ клѣтки. Согласно *Hatann*'у <sup>1)</sup> у *Pelagia perla* и *noctiluca* каждая спиральная клѣтка отсылаетъ отростки, большею частію въ числѣ трехъ. Наружный слой плазмы кожистаго характера. Ядро помещается обыкновенно подъ нематоцистой, рѣже сбоку ея. Вокругъ послѣдней часто замѣтенъ свѣтлый промежутокъ, но ясной внутренней оболочки не различается.

Дистальный конецъ книдобласта превращенъ въ колпачекъ и несетъ сидящій на немъ или около него книдоциль или книдоцили, ибо ихъ можетъ быть нѣсколько. Колпачекъ имѣетъ характеръ настоящего рубчика эпителиальной клѣтки. Разнообразіе въ его формѣ и величинѣ и количествѣ книдоцилей весьма значительно. На рис. 11 на рубчикѣ сидятъ двѣ большихъ щетинки или книдоциля по

---

<sup>1)</sup> Studien über Coelenteraten.



краямъ и три небольшихъ выроста по срединѣ. Подобное же мы имѣемъ на рис. 12 съ тѣмъ различіемъ, что одинъ изъ книдоцилей ясно образованъ изъ двухъ спаявшихся волосковъ эпителиальной клѣтки. На рис. 17—два короткихъ книдоциля; попадаются также формы съ однимъ книдоцилемъ. На рис. 13 и 16—три длинныхъ щетинки, которыя на рис. 13 наклонены другъ къ другу; попадаются формы, гдѣ три подобныхъ щетинки спаяваются вмѣстѣ въ одинъ большой книдоциль. Съ другой стороны существуютъ книдобласты безъ колпачка и книдоцилей. При разряженіи рубчикъ обыкновенно разрывается по срединѣ, въ томъ мѣстѣ, гдѣ онъ всего тоньше.

### S i p h o n o r h o g a.

Нематоцисты сифонофоръ отличаются разнообразіемъ своей величины и формы у одного и того же животного, между тѣмъ какъ у различныхъ видовъ и родовъ одни и тѣ же формы ихъ весьма сходны. Мною изслѣдованы въ этомъ отношеніи *Halistemma rubrum* Huxl., *Agalma Sarsii* R. Leuck., *Forskalia contorta* R. Leuck., *Physophora hydrostatica* Forsk., *Apolemia uvaria* Eschsch., *Praya cymbiformis* R. Leuck. (?) <sup>1)</sup>, нѣкоторыя другія *Diphyidae* и *Monophyidae* и *Velella spirans* Eschsch.. У первыхъ трехъ стрекательныя капсулы различаются только величиной и небольшими измѣненіями формы. Въ качествѣ представителя возьмемъ *Agalma*.

Здѣсь мы имѣемъ во-первыхъ весьма маленькія капсулы (таб. III, рис. 18), имѣющія въ покоящемъ состояніи округлую форму; выпуская нить, онѣ нѣсколько уменьшаются въ объемѣ и становятся эллипсоидальными, причемъ нить отходитъ не отъ узкаго конца, а нѣсколько сбоку эллипсоида. Нить ровная, усаженная тремя рядами очень маленькихъ шипиковъ. Подобное измѣненіе формы капсулы, замѣтно сокращающихся при разряженіи, причемъ изъ округлыхъ онѣ становятся болѣе продолговатыми, ясно указываетъ на значительное положительное интракапсулярное давленіе, подъ вліяніемъ котораго оболочка капсулы растягивается. Если взять тонкостѣнную каучукү-

---

<sup>1)</sup> У экземпляра, бывшаго въ моемъ распоряженіи, плавательные колокола были оторваны, и потому я не увѣренъ въ видовомъ названіи.

вую трубку, замкнутую на одномъ концѣ, и надуть ее воздухомъ, то она изъ цилиндрической становится округлой. Въ случаѣ активнѣй мы видѣли однако, что иногда, наоборотъ, нематоциста принимаетъ болѣе округлую форму при разряженіи. Такое явленіе можетъ быть объяснено двумя причинами. Во первыхъ тѣмъ, что внутреннее давленіе покоящейся капсулы здѣсь незначительно, и наоборотъ капсула раздувается при разряженіи въ силу значительнаго разбуханія желатинозной массы; дѣйствительно измѣренія показали въ одномъ случаѣ увеличеніе объема нематоцисты при разряженіи. Во вторыхъ—неодинаковой упругостью различныхъ частей стѣнки капсулы. Если взять каучуковый шаръ, полярныя части котораго имѣютъ болѣе тонкія или болѣе растяжимыя стѣнки, чѣмъ экваторіальная часть, то онъ при надуваніи приметъ удлиненную форму.

Нематоцисты, изображенныя на рис. 19-омъ, таб. III, незначительно отличаются отъ только что описанныхъ. Онѣ имѣютъ нѣсколько большую величину, грушевидную или также округлую форму, и ихъ нить нѣсколько вздута при своемъ началѣ. Когда нить выброшена, сидящіе на ней шипики легко отпадаютъ и притомъ не по одиночкѣ, а короткими рядами.

На рис. 20, таб. III, представлены нематоцисты весьма курьезной формы. Здѣсь капсула яйцеобразная съ широкимъ отверстіемъ, прикрытымъ какъ обыкновенно крышечкой, черезъ которое выбрасывается нить, имѣющая весьма странную форму. Она состоитъ изъ тонкостѣннаго Ахенкѳрег, до такой степени вздувающагося при выбрасываніи, что онъ значительно превосходитъ величину нематоцисты. Отъ закругленнаго конца его отходитъ весьма короткая гладкая, суживающаяся къ концу, нить, которой у другихъ формъ можетъ и не быть (таб. III, рис. 36). Въ покоящемся состояніи Ахенкѳрег сжатъ настолько, что стѣнки его соприкасаются.

Затѣмъ мы имѣемъ двѣ формы большихъ стрекательныхъ капсулъ, изображенныхъ на рисункахъ 21 и 22, таб. III, при увеличеніи вдвое меньшемъ, чѣмъ первыя.

Нематоцисты, представленныя на рис. 21-омъ, имѣютъ цилиндрическую форму съ закругленными концами, нѣсколько согнутую въ видѣ стручка. Нить образуетъ въ началѣ сильно вздутый гладкій Ахенкѳрег, на остальномъ протяженіи несетъ три спиральныхъ ряда шипиковъ и очень длинна. Стѣнки Ахенкѳрегъ's подобно стѣн-

камъ самой капсулы являются двуслойными, и въ этомъ случаѣ весьма не трудно убѣдиться, что стѣнка спиральной нити продолжается въ наружный слой Ахенкѡггер'а и капсулы, а не внутренней, какъ обыкновенно описывается.

Наконецъ послѣдній родъ нематоцистъ (рис. 22) превосходитъ всѣ другіе по своей величинѣ. Капсула эллиптической формы. Нить весьма длинная, дѣлится на Ахенкѡггер и собственно спиральную нить. Ахенкѡггер распадается на три отдѣла—проксимальный, гладкій съ неравномерно утолщенными стѣнками, такъ что внутренній просвѣтъ его представляетъ въ разрѣзѣ трехугольную форму; средній, несущій три спиральныхъ ряда длинныхъ щетинокъ, отгибающихся при разряженіи назадъ, и короткій дистальный, конической формы. Внутреннія утолщенія проксимальнаго отдѣла образованы на счетъ внутреннего слоя оболочки капсулы. Они начинаются постепенно и въ покоящейся нематоцистѣ образуютъ три спиральныхъ ребра. Дистальный, коническій, отдѣлъ Ахенкѡггер'а, отъ вершины котораго отходитъ спиральная нить, въ покоящейся нематоцистѣ впяченъ въ конецъ его среднего отдѣла и обращенъ своей вершиной къ отверстию нематоцисты, такъ что на незначительномъ протяженіи Ахенкѡггер покоящейся капсулы дѣйствительно, согласно описанію *Möbius*'а, состоитъ изъ трехъ трубочекъ, вложенныхъ одна въ другую, какъ мы видѣли это у *Aiptasia*. Нить очень длинна и несетъ три спиральныхъ ряда шипиковъ, которые у *Halistemma rubrum* достигаютъ значительной величины и имѣютъ форму когтей. Послѣдніе расположены здѣсь въ три прямыхъ продольныхъ ряда, какъ на выброшенной нити, такъ и на впяченной. (таб. III, рис. 23). Здѣсь и самыя капсулы очень велики.

Крышечка, закрывающая отверстіе капсулы, слегка красится гематоксилиномъ. Студень, наполняющій внутренность капсулы, легко отстаётъ отъ ея стѣнокъ.

Эти капсулы у нѣкоторыхъ формъ достигаютъ огромной величины. Такъ у *Halistemma*, къ которой относится нить, изображенная на рис. 23, онѣ имѣютъ около 1120  $\mu$  длины при ширинѣ въ 120  $\mu$ . Длина нити въ этихъ случаяхъ достигаетъ 3500  $\mu$  при ширинѣ въ 6  $\mu$ . При разряженіи замѣчается значительное сокращеніе въ объемѣ, однако недостаточное, чтобы оно одно могло служить причиной выбрасыванія нити. У *Physophora hydrostatica* длина большихъ капсулъ въ покоящемся состояніи равна 30—30,5  $\mu$  при

ширинѣ въ 7—7,5  $\mu$ , въ разряженномъ длина = 28—29  $\mu$  при ширинѣ въ 6,5—7  $\mu$ .

Стрекательныя капсулы у *Apoletia uvaria* нѣсколько отличны отъ только что описанныхъ. Здѣсь также существуетъ нѣсколько родовъ ихъ. А именно: большія округлыя капсулы (таб. III, рис. 24) съ расширеннымъ Ахепкѳрег, вздутымъ въ двухъ мѣстахъ, причеиъ верхняя часть несетъ три спиральныхъ ряда длинныхъ щетинокъ. Спиральная нить очень тонка, и шипиковъ на ней различить невозможно. Далѣе мы имѣемъ капсулы эллиптической формы съ Ахепкѳрег болѣе длиннымъ и по всей длинѣ за исключеніемъ самаго начала несущимъ щетинки болѣе короткія, чѣмъ въ первомъ случаѣ, расположенныя въ три спирали, обнимающія Ахепкѳрег нѣсколькими оборотами. Спиральная нить такая же (таб. III, рис. 25). Яйцевидныя капсулы съ очень длинной нитью, усаженной по всей длинѣ тремя спиральными рядами короткихъ шипиковъ. Въ двухъ мѣстахъ эта нить образуетъ округлыя вздутія, и здѣсь шипики становятся болѣе длинными. Въ промежуткѣ между обоими вздутіями нить шире, чѣмъ на остальномъ протяженіи (таб. III, рис. 22). Наконецъ круглыя капсулы съ нитью безъ Ахепкѳрег (таб. III, рис. 27).

У *Praga* большія капсулы достигаютъ огромной величины и имѣютъ удлинненную цилиндрическую форму (таб. III, рис. 34). Длина нити, усаженной тремя спиральными рядами шипиковъ около 3500  $\mu$ . Ахепкѳрег, не расширенный сравнительно съ нитью, усаженъ щетинками и имѣетъ видъ ламповой щетки. Остальныя капсулы имѣютъ приблизительно ту же форму, что у *Halistemma*, какъ это наглядно видно изъ рис. 35, 36 и 37.

Стрекательныя капсулы сифонофоръ въ огромномъ количествѣ скучены въ стрекательныхъ головкахъ ихъ хватательныхъ нитей или арканчиковъ. Довольно много встрѣчается ихъ на дистальныхъ концахъ полиповъ и щупиковъ, рѣже въ другихъ органахъ. Большинство стрекательныхъ капсулъ, а именно сидящія на хватательныхъ нитяхъ имѣютъ книдобласть въ формѣ простой облекающей клѣтки безъ проксимальныхъ отростковъ. Здѣсь онѣ сидятъ часто очень густо, почти не оставляя между собою свободныхъ промежутковъ. Такимъ образомъ протоплазма ихъ книдобластовъ весьма уменьшена въ своемъ количествѣ, и послѣдніе тѣсно спаиваются другъ съ другомъ, такъ что получить книдобласты изолированными удается рѣдко. При мацерации вслѣдствіе

отпаденія нематоцисть получается осевая часть хватательной нити усѣянная какъ бы гнѣздами или ячейками шестиугольной формы, расположенными подобно пчелинымъ сотамъ, съ утолщеніями въ мѣстахъ столкновенія реберъ. Перегородки бывають болѣе или мене высоки, смотря по степени сохраненія. Около самихъ нематоцисть остаются обрывки протоплазмы, иногда съ заключенными въ нихъ ядрами. Колпачки, несущіе книдоцили, въ рѣдкихъ случаяхъ остаются при нематоцистахъ, обыкновенно же также спадаютъ въ видѣ сплошнаго слоя большими или меньшими кусками. Книдобласты меньшихъ нематоцисть легко получить совершенно изолированными. Они лишены проксимальныхъ отростковъ и ничего особеннаго обыкновенно не представляютъ. Книдоциль простой или въ видѣ цѣлаго пучка щетинокъ, весьма похожихъ на рѣснички мерцательнаго эпителия, но болѣе толстыхъ, часто спаивающихся вмѣстѣ. Длина книдоциля различна. Ср. рис. 18—22, таб. III.

На рис. 28—31, таб. III, изображены книдобласты отъ *Apoletia uvaria*. Рис. 28—большая стрекательная клѣтка съ конца щупика. Ея колпачекъ несетъ цѣлый пучекъ щетинокъ; проксимальныхъ отростковъ нѣтъ; вокругъ капсулы существуетъ довольно значительный свѣтлый промежутокъ, окруженный тонкой внутренней оболочкой. Книдобласты, изображенные на рис. 29 и взятые оттуда же, заключаютъ въ себѣ капсулы, представленныя на рис. 26. Эти клѣтки интересны по своему проксимальному отростку, распадающемуся на волоконца по всей своей длинѣ или же только на концѣ, а на остальномъ протяженіи являющемуся гладкимъ и гомогеннымъ. Ядро нерѣдко принимаетъ очень удлиненную форму. У *Apoletia uvaria* стрекательныя клѣтки, сидящія на стрекательныхъ нитяхъ, часто также имѣють отростки, отходящія съ боку клѣтки и обыкновенно раздѣляющіяся на двѣ порціи (рис. 30). На хватательныхъ нитяхъ эти капсулы сидятъ бокомъ, какъ бы держась за нить такими отростками, направленными въ клѣткахъ, сидящихъ другъ противъ друга, навстрѣчу (рис. 31). У этихъ клѣтокъ и книдоциль имѣеть весьма курьезную форму. Здѣсь книдоцили, сидящія сбоку клѣтки (рис. 30 и 31) и состоящія изъ спаявшихся вмѣстѣ волосковъ, у нематоцисть, сидящихъ на хватательной нити попарво другъ противъ друга, направлены навстрѣчу другъ другу (рис. 31) и, соприкасаясь своими концами, образуютъ какъ бы перемычку. При мацерированіи они легко разъединяются.

Эти квидобласты интересны также своими ядрами (таб. III, рис. 30—33), которые помѣщаются здѣсь сбоку стрекательной клѣтки и получаютъ тогда форму полукольца, или подъ нею. Въ такихъ случаяхъ ядро имѣетъ или бисквитообразную форму, такъ что подъ нематоцистой проходитъ лишь узкій мостикъ ядерной субстанции, соединяющій два вздутія, лежащія по бокамъ капсулы, или форму чашечки съ тонкимъ дномъ и вздутыми краями. Нерѣдко, вслѣдствіе ли спаиванія концовъ полукольца или резорбціи тонкаго дна чашечки, ядро становится кольцеобразнымъ, какъ это изображено на рис. 33.

Относительно расположенія нематоцисты у *Halistemma rubrum* *Коротковъ* замѣчаетъ между прочимъ: <sup>1)</sup>.

«Прибавлю къ этому, что большія стрекательныя капсулы, образующія двѣ боковыхъ линіи стрекательной полоски, прикрѣплены совершенно иначе: а именно онѣ обращены внутрь не ихъ широкими основными частями, но ихъ концомъ, гдѣ находится отверстіе стрекательнаго органа. *Claus* <sup>2)</sup> упоминаетъ правда, что въ большихъ стрекательныхъ органахъ *Halistemma tergestinum* вмѣсто одного квидоциля возвышается нѣжный, коническій, вытянутый шипъ, но онъ не замѣтилъ, что стрекательные органы прикрѣплены непосредственно при помощи этого шипа. Такіе же шипы я находилъ всегда у *Halistemma rubrum* и *Physophora*, и при помощи этой части сидѣли нематоцисты на стрекательной полоскѣ».

Относительно большихъ стрекательныхъ капсулъ другихъ формъ, сидящихъ согласно его описанію точно такъ же своими дистальными концами, *Коротковъ* замѣчаетъ <sup>3)</sup>: «Разряженіе большихъ стрекательныхъ органовъ можетъ происходить лишь по освобожденіи послѣднихъ, ибо эти капсулы сидятъ на постаментѣ при помощи ихъ концовъ, несущихъ отверстія».

Насколько я могъ убѣдиться у упомянутыхъ мною формъ, какъ на живыхъ хватательныхъ нитяхъ, такъ и на различныхъ препаратахъ и разрѣзахъ, такое утверженіе совершенно не вѣрно. Большія капсулы сидятъ точно также какъ и всѣ другія—обращенныя своимъ отверстиемъ и квидоцилемъ наружу, а не внутрь. При этомъ ихъ продольная ось образуетъ не прямой уголъ съ продольной осью хва-

<sup>1)</sup> Mitth. aus d. zool. St. zu Neapel. Bd. V. S. 258—259.

<sup>2)</sup> *Claus*, Ueber *Halistemma tergestinum*. Wien. 1878.

<sup>3)</sup> L. c. S. 268.

тательной нити, а острый, и кромѣ того ихъ основанія значительно выдаются, выпячивая вмѣстѣ съ собою протоплазму прилежащихъ клѣтокъ въ формѣ фестоновъ. Такимъ образомъ капсулы эти по своему расположенію на хватательной нити представляютъ видъ сосисекъ, навѣшанныхъ попарно на наклонную веревку. При надавливаніи покровнымъ стекломъ основанія ихъ расходятся относительно другъ друга, и тогда дѣйствительно можетъ показаться, что они сидятъ своими дистальными концами, какъ полагаетъ *Коротневъ*.

У *Verella* нематоцисты двухъ родовъ. Во-первыхъ маленькія овальныя, сравнительно рѣдко встрѣчающіяся, съ гладкой нитью безъ Ахенкѳрег, и во-вторыхъ большія различной величины (Рис. 39), построенныя весьма сходно съ подобными же нематоцистами у *Pennaria Cavolinii*. Капсула округлая. Ахенкѳрег раздѣляется сидящими на немъ тремя большими иглами на два отдѣла—проксимальный, иногда вздутый по срединѣ, съ неравномерно утолщенными стѣнками, вслѣдствіе чего его внутренній просвѣтъ является трехугольнымъ въ разрѣзѣ, и дистальный, конической формы, гладкій или несущій по одной, по двѣ или по нѣскольку маленькихъ игolocекъ передъ каждой изъ большихъ иголъ; въ такомъ случаѣ коническій отдѣлъ въ свою очередь раздѣляется иногда перетяжкой на двѣ части—проксимальную, несущую означенныя игolocки, и дистальную—безъ нихъ. Чаше однако онъ является совершенно гладкимъ. Спиральная нить по видимому гладкая. На рис. 43, 44, 46 и 51, таб. III, представлены нематоцисты въ различныхъ стадіяхъ разряженія, а на другихъ рисункахъ въ покоящемся состояніи. Отверстіе капсулы закрыто крышечкой, отскакивающей при разряженіи на сторону.

По описанію *Bedot* <sup>1)</sup> Ахенкѳрег состоитъ изъ трехъ частей, которыя въ свернутомъ состояніи вложены одна въ другую. *Bedot* былъ введенъ въ заблужденіе описаніемъ нематоцистъ у *Möbius*'а.

Главный интересъ въ нематоцистахъ *Verellae* представляютъ содержащія ихъ клѣтки или книдобласты. Они весьма подробно, но не вполне вѣрно описаны *Bedot* и бываютъ двухъ родовъ—съ проксимальнымъ отросткомъ или безъ него. Первые представляютъ болѣе сложную форму, и наиболѣе часто встрѣчающіяся изъ нихъ изобра-

<sup>1)</sup> *M. Bedot. Recherches sur les cellules urticantes.*  
Учен. Зап. Ест.-Истор. отд., вып. 18.

жены на рис. 38 мѣ и 40-мѣ, таб. III. *Bedot* описываетъ ихъ слѣдующимъ образомъ:

«Нематоциста очень большого размѣра никогда не помѣщается въ центрѣ книдобласта но всегда сбоку такимъ образомъ, что стрекательной нити при выходѣ приходится проникать лишь черезъ оболочку клѣтки. Сбоку нематоцисты находится скопленіе зернистой протоплазмы, часто съ весьма неровной поверхностью. Это есть остатокъ протоплазмы, послужившей къ образованію нематоцисты. Ядро книдобласта часто заключено въ эту протоплазматическую массу, такъ что его трудно видѣть. Въ другихъ случаяхъ оно находится сбоку и легко замѣтно. Нематоциста не заключена въ книдобласть прямо. Она отдѣлена небольшой перепонкой, совершенно ее отдѣвляющей и часто оставляющей вокругъ нея небольшое свободное пространство... Книдоциль, довольно сильный, проникаетъ черезъ кутикулу. Основаніе книдобласта даетъ начало стеблю. У велеллиды стебель книдобластовъ непрерывно продолжается въ оболочку клѣтки. Онъ кажется совершенно гомогеннымъ и не красится карминомъ и гематоксилиномъ. Однако въ мѣстѣ своего возникновенія онъ представляетъ довольно курьезный видъ благодаря поперечной исчерченности. Эти полоски берутъ свое начало на уровнѣ середины нематоцисты и оканчиваются въ томъ мѣстѣ, гдѣ стебель получаетъ свой нормальный діаметръ. Въ одномъ случаѣ я наблюдалъ, что они простирались нѣсколько ниже. Быть можетъ здѣсь имѣло мѣсто частное состояніе сокращенія или растяженія. Полоски на самомъ книдобластѣ нѣсколько шире чѣмъ на стеблѣ, но простираются лишь на небольшую часть его объема. *Chun* <sup>1)</sup>—первый авторъ, который упоминаетъ объ этой своеобразной структурѣ. Онъ видѣлъ эти полоски на книдобластахъ у *Physalia*. Весьма вѣроятно, что они будутъ найдены также у другихъ животныхъ. Во всякомъ случаѣ это фактъ интересный, ясно указывающій на мускульную природу стебля. Другая довольно интересная особенность встрѣчается не всегда, но очень часто, на концѣ стебля. Не далеко отъ мѣста своего прикрѣпленія онъ расширяется и получаетъ форму полаго веретена. Стѣнка веретена прозрачна и образована точно

---

<sup>1)</sup> *Chun, C.* Die Natur und Wirkungsweise der Nesselzellen bei Coelenteraten. Zool. Anz. 1881. S. 646.



также, какъ и остальная часть стебля. Вещество тонко гранулёзное, сильно красящееся карминомъ и гематоксилиномъ, выполняетъ внутренность веретена, оставляя пустымъ небольшое пространство на верхнемъ концѣ. Въ срединѣ этого вещества находится длинная неокрашенная нить, свернутая безъ порядка, изгибы которой можно прослѣдить лишь съ трудомъ. Повидимому она вступаетъ, пройдя пустое пространство, находящееся на верху веретена, въ стебель, но нѣтъ возможности прослѣдить ее далѣе. Вѣроятно это веретено, точно также какъ поперечныя полоски, играетъ роль въ сокращеніи стебля».

Мнѣ остается сдѣлать нѣкоторыя поправки и дополненія къ этому обстоятельному описанію.

Книдоциль, сидящій всегда нѣсколько сбоку, при мацерациі весьма легко разъединяется на три или четыре щетинки, изъ спаиванья которыхъ онъ образованъ (таб. III, рис. 41, 42).

«Скопленіе зернистой протоплазмы» не есть остатокъ протоплазмы, на счетъ которой образовалась нематоциста, какъ думаетъ *Bedot*, а образованіе совершенно особаго рода. Оно прилежитъ къ нематоцистѣ сбоку или нѣсколько снизу и большею частію имѣетъ форму выпукловогнутой чечевицы съ закругленными краями, охватывающей нѣрѣдко болѣе половины нематоцисты, какъ въ этомъ нетрудно убѣдиться, рассматривая книдобласть сверху. Проксимальный отростокъ, «стебель» *Bedot*, является непосредственнымъ продолженіемъ этого образованія. Онъ совершенно гомогененъ и покрытъ очень тонкой оболочкой, являющейся непосредственнымъ продолженіемъ стѣнокъ книдобласта. При мацерациі эта оболочка нѣрѣдко отстаётъ, и тогда весьма легко убѣдиться въ ея присутствіи (рис. 41). На нижнемъ концѣ своемъ этотъ отростокъ расширенъ и сидитъ на опорной пластинкѣ.

Ядро помѣщается или сбоку отъ названнаго образованія или прикрыто имъ и въ такомъ случаѣ непосредственно незамѣтно; его всегда однако можно обнаружить соответствующимъ окрашиваніемъ.

На проксимальномъ отросткѣ дѣйствительно весьма часто даже на живыхъ книдобластахъ можно видѣть поперечную исчерченность, напоминающую мускульную, равно какъ и въ «гранулёзномъ скопленіи» сбоку нематоцисты (рис. 40). Ближайшее изслѣдованіе показываетъ однако, что эта исчерченность обуславливается тѣмъ, что

гомогенный тяжъ скрученъ на большемъ или меньшемъ протяженіи вокругъ своей собственной оси, образуя спираль, какъ это было замѣчено *Murbach*'омъ, а «скопленіе зернистой протоплазмы» есть ничто иное какъ продолженіе того же скрученнаго тяжа, свернутаго въ петли и образующаго клубокъ. Въ этомъ не трудно убѣдиться, расколочивая ударами по покровному стеклу мацерированные препараты. Такъ на рис. 41 отъ клубка, изъ котораго состоитъ названное образованіе, отсталъ одинъ оборотъ, а на рис. 42 оболочка, покрывающая тяжъ, разорвалась и спираль на нѣкоторомъ протяженіи растянулась. На рис. 44 этотъ тяжъ растянуть весьма сильно. Мнѣ удалось однажды совершенно изолировать тяжъ, въ которомъ въ этомъ случаѣ поперечная исчерченность была замѣтна на всемъ протяженіи, вмѣстѣ съ клубочкомъ, въ который онъ продолжается и который самымъ очевиднымъ образомъ состоялъ изъ петель того же тяжа. Этотъ препаратъ изображенъ на рис. 48.

*C. Schneider* <sup>1)</sup> описываетъ это образованіе совершенно правильно:

«Въ окружности наружной стѣнки стрекательной капсулы остается всегда кромѣ ядра, помѣщающагося позднѣе большею частію базально, болѣе или менѣе толстая протоплазматическая оболочка съ залегающими въ ней иногда весьма своеобразными образованіями; такъ у *Verella* замѣчается блестящій, красящійся, повидимому гомогенный клубочекъ, продолжающійся базально въ гладкій, гомогенный, неокрасящійся стиль, который въ свою очередь прикрѣпляется къ опорной пластинкѣ. Этотъ клубочекъ состоитъ, какъ указалъ уже *Murbach* въ противоположность *Chun*'у и *Bedot*, изъ густо свернутыхъ въ видѣ спирали нитей; вещество стилия переходитъ на верху, какъ я думаю, въ двѣ спирали, которыя на консервированномъ и испорченномъ матеріалѣ иногда оказываются на весьма длинномъ протяженіи раскрученными». Я полагаю только, что клубокъ состоитъ всего изъ одной закрученной и свернутой петлями нити, а не двухъ спиралей, какъ думаетъ *C. Schneider*.

«Имѣетъ ли стиль мускульный характеръ, замѣчаетъ далѣе *C. Schneider*, этого я сейчасъ рѣшить не могу; несомнѣнно однако, что спиральная масса мускульнаго характера не имѣетъ».

---

<sup>1)</sup> Zoolog. Anz. № 464. 1894.

Я точно также никаких указаний на способность къ сокращенію этого тяжа или его мускульный характеръ найти не могъ. По-видимому это есть просто поддерживающій отростокъ, своеобразно модифицированный и служащій для удержанія добычи, въ которую вонзились нити нематостоцисты. Надо замѣтить, что у *Velella* нематостоцисты, даже разрядившіяся, не такъ легко выпадаютъ изъ содержащихъ ихъ клѣтокъ, какъ у большинства другихъ животныхъ. Весьма не трудно получить такіе препараты, гдѣ квидобласты, вытолкнутые изъ эпителія, еще держатся на тентакулахъ при помощи своихъ тяжей. Такъ какъ у *Velella* нѣтъ хватательныхъ нитей, то быть можетъ въ этихъ тяжахъ слѣдуетъ видѣть образованіе имъ физиологически соответствующее.

На нижнемъ концѣ отростка находится согласно описанію *Bedot* расширеніе, иногда весьма значительное (таб. III, рис. 45, 46). Подобныя расширенія могутъ встрѣчаться и посрединѣ тяжа (рис. 43). Мнѣ кажется, они обусловлены тѣмъ, что оболочка, покрывающая тяжь, изъ котораго состоитъ отростокъ, вздувается, а самый тяжь распадается на тонкія нити, изъ которыхъ онъ образованъ, но которыя на остальномъ протяженіи такъ тѣсно прилежатъ другъ къ другу, что не различаются. Пространство между этими сильно спутанными нитями заполнено гомогенной массой. На мацерированныхъ препаратахъ такія расширенія значительнѣе, и иногда самое основаніе тяжа также распадается на цѣлый пучекъ тончайшихъ нитей (рис. 47).

Слѣдующее замѣчаніе *Bedot* я нахожу совершенно вѣрнымъ:

«*Korotneff* <sup>1)</sup> описалъ у люцернаріи биполярныя и мультиполярныя клѣтки, отростки которыхъ соединяются со стеблемъ квидобластовъ. Такое расположеніе существуетъ на первый взглядъ и у велеллидъ. Если диссоціировать стрекательную головку порпита, то часто изолируются квидобласты, представляющіе противъ ихъ стебля остатки другихъ клѣтокъ. Изучая болѣе тщательно строеніе стрекательной головки, я могъ убѣдиться, что эти клѣтки были ничѣмъ инымъ, какъ неизмѣненными эктодермическими клѣтками, скученными въ довольно большемъ количествѣ вокругъ стеблей квидобластовъ. Лишь случайно остаются онѣ въ соединеніи со стеблями при диссоціаціи».

<sup>1)</sup> *Korotneff*, A. Histologie de l'Hydre et de la Lucernaire. Archives de Zoologie expérimentale, 1876, T. V.

Кромѣ описанныхъ книдобластовъ существуетъ еще второй родъ ихъ, отличающійся отъ описанныхъ отсутствіемъ проксимальнаго отростка. Часто, но не всегда, какъ полагаетъ *Bedot*, отсутствуетъ также и книдоциль. Между тѣмъ клубокъ существуетъ и помѣщается сбоку нематоцисты или подъ нею. (Таб. III, рис. 49, 50, 51).

Относительно способа дѣйствія нематоцисты у сифонофоръ мнѣ пришлось бы говорить тоже самое, что было сказано относительно гидроидныхъ полиповъ. Насколько сильно оно можетъ быть, въ этомъ мнѣ пришлось убѣдиться, раздавивъ однажды неосторожно на рукѣ стрекательную головку одной *Halistemm*'ы. Я почувствовалъ жгучую боль, и еще черезъ три недѣли на рукѣ оставались красныя пятна, и при помощи лупы можно было различить отдѣльные уколы. Что касается перваго импульса къ разряженію, то и здѣсь я склоненъ видѣть его частію во внѣшнемъ давленіи на книдоциль, частію въ быстромъ сокращеніи окружающихъ клѣтокъ. Никакихъ спеціальныхъ мускульныхъ элементовъ мнѣ обнаружить не удалось, и по крайней мѣрѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ существованіе ихъ крайне сомнительно. Такъ нематоцисты часто сидятъ на покровныхъ пластинкахъ или плавательныхъ колоколахъ, со всѣхъ сторонъ окруженныя плоскими клѣтками мостовиднаго эпителия, среди которыхъ не встрѣчается никакихъ другихъ элементовъ. Стѣнка же самаго книдобласта не обнаруживаетъ никакихъ указаній на ея мускульный характеръ.

Въ стѣнкахъ полиповъ или щупиковъ, отъ основанія которыхъ отходятъ хватательныя нити, всегда находится большое количество эмбриональных стадій стрекательныхъ клѣтокъ. У *Physophora* они скучиваются вмѣстѣ, образуя бляшку при основаніи хватательной нити, которую считаютъ гомологичной стрекательному валыку медузъ. У *Forskalia* нижняя, свѣтлая, часть полипа заключаетъ въ своемъ эпителии такое огромное количество эмбриональных нематоцистъ, что удается получить на одномъ предметномъ стеклѣ полный циклъ развитія.

Я изслѣдовалъ развитіе стрекательныхъ капсулъ у *Halistemma*, *Apoletmia*, *Forskalia*, *Physophora*, *Praja* и нѣкоторыхъ мелкихъ *Diphyidae* и нашелъ, что въ существенныхъ чертахъ, за немногими второстепенными отклоненіями, оно идетъ у всѣхъ одинаково и сходно съ тѣмъ, какъ описано мною для *Aiptasia* и *Carmarina*. Особенно удобны для изученія стрекательныя капсулы *Forskalia contracta*,

имѣющія форму, изображенную на рис. 21. Эмбриональныя стадіи большихъ капсулъ настолько велики, что не допускаютъ употребленія иммерзійныхъ системъ и, окрашиваясь черезчуръ интенсивно, не позволяютъ различить съ ясностью, что происходитъ внутри ихъ.

Какъ обыкновенно, развитіе начинается съ того, что въ непосредственной близости ядра интерстиціальной кѣтки появляется небольшая вакуоль, иногда лежащая въ небольшомъ углубленіи ядра (таб. IV, рис. 70 и 84). Вакуоль растетъ и стѣнки ея принимаютъ характеръ ясной оболочки (таб. IV, рис. 84 и 71). Далѣе содержимое молодой капсулы начинаетъ дифференцироваться на периферической слой и внутреннюю массу, сильнѣе окрашивающуюся анилиновыми красками, но слабѣе преломляющую свѣтъ (таб. IV, рис. 72). вмѣстѣ съ тѣмъ капсула, сильно увеличиваясь въ размѣрахъ, становится овальной и часто погибаетъ кругомъ ядра. Впослѣдствіи она снова принимаетъ болѣе округлую форму и выпрямляется. Внутри капсулы появляется клубочекъ—первый зачатокъ будущей нити, образующійся какъ впячиваніе стѣнки капсулы (таб. IV, рис. 85, 86, 73), постепенно увеличивающійся въ своихъ размѣрахъ; отдѣльныхъ оборотовъ въ немъ различить пока невозможно. Далѣе, когда внутренней клубочекъ имѣетъ еще незначительную величину, начинается образованіе наружной нити путемъ выпячиванія; послѣдняя является такимъ образомъ съ самаго начала двойною (таб. IV, рис. 74, 75, 76). На рис. 87 и 88, таб. IV представлены молодыя стадіи большихъ нематоцистъ у *Physophora hydrostatica*. Здѣсь внутренней клубочка не существуетъ, но наружная нить на значительномъ протяженіи является двойною; конецъ внутренней нити различается совершенно ясно. Можно было бы думать, что здѣсь первоначально закладывается наружная нить путемъ выпячиванія, а затѣмъ, когда она достигла уже нѣкоторой длины, начинается образованіе внутренней нити путемъ впячиванія съ ея конца, но то обстоятельство, что въ болѣе молодой капсулѣ, изображенной на рис. 87, внутренняя нить концомъ своимъ ближе подходит къ отверстию капсулы, чѣмъ на рис. 88, гдѣ мы имѣемъ капсулы уже съ болѣе развитой наружной нитью, а также картины еще болѣе молодыхъ капсулъ (рис. 86), свидѣтельствующія, что нить закладывается первоначально путемъ впячиванія, заставляетъ думать, что въ этомъ случаѣ процессъ роста наружной нити настолько превѣшиваетъ съ извѣстнаго момента процессъ впячиванія, что перво-

начально образовавшийся внутренний клубочек вытаскивается въ полость наружной нити. Нѣтъ ничего невозможнаго впрочемъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ сначала образуется небольшой зачатокъ наружной нити, и уже затѣмъ начинается впячиваніе. Наружная нить при своемъ началѣ весьма широка, но затѣмъ, достигнувъ извѣстной длины, дѣлается уже (таб. IV, рис. 77, 78). Такимъ образомъ происходитъ раздѣленіе на Ахенкѳрег и собственно спиральную нить. Оставаясь все время двойною, спиральная нить образуетъ нѣсколько оборотовъ, до семи или восьми, снаружи капсулы, не всегда располагающихся вокругъ ядра. (Таб. IV, рис. 79, 81 и 82). На рис. 80, таб. IV, изображена при иной установкѣ микрометрическаго винта таже самая нематоциста, что на рис. 81. Здѣсь уже значительная часть нити переползла внутрь капсулы и расположилась въ видѣ спирали. Оптическіе разрѣзы наружной нити представляютъ свѣтлые кружки, окруженныя темнымъ контуромъ и съ темнымъ центромъ внутри. Содержимое капсулы ясно дифференцировано на внутреннюю желатинозную массу и свѣтлый периферическій слой, который все болѣе и болѣе уплотняется, становится вмѣстѣ съ тѣмъ тоньше и наконецъ превращается во внутреннюю оболочку капсулы, которая на молодыхъ нематоцистахъ легко спадаетъ съ внутренней желатинозной массы. На рис. 83, таб. IV, уже вся нить переползла внутрь капсулы. Далѣе образуются щетинки Ахенкѳрег's и бугорки спиральной нити, и слѣдуетъ окончательное формированіе нематоцисты вмѣстѣ съ уменьшеніемъ объема. Крышечка, закрывающая отверстіе капсулы образуется повидимому на счетъ протоплазматическаго стержня, который въ эмбриональныхъ нематоцистахъ проходитъ внутри впяченной нити, на счетъ котораго образуются далѣе бугорки, шипы и иглы, и послѣдній остатокъ котораго превращается въ названное образование. На рис. 89 представлена не вполне зрѣлая большая стрекательная капсула *Physophorae hydrostaticae*. Здѣсь на внутренней сторонѣ внутренней оболочки капсулы противъ отверстія послѣдней находится небольшое углубленіе, нерѣдко замѣтное и въ зрѣлыхъ капсулахъ. На рис. 90 изображена при томъ же увеличеніи точно такая же вполне зрѣлая капсула для показанія значительнаго уменьшенія въ объемѣ.

## Общие выводы.

Суммирую въ краткихъ словахъ тѣ общіе выводы, къ которымъ привело меня сравнительное изученіе стрекательныхъ органовъ у различныхъ Coelenterata, а именно коралловыхъ и гидроидныхъ полиповъ, медузъ и сифонофоръ.

Несмотря на весьма значительное разнообразіе въ формѣ и отдѣльныхъ подробностяхъ, стрекательные органы всѣхъ Coelenterata представляютъ собою своеобразно измѣненныя эпителиальныя клѣтки (книдобласты), въ которыхъ заключены стрекательныя капсулы или нематоциты, по одной въ каждой.

Стрекательныя капсулы могутъ быть разнообразной величины и формы—круглыя, овальныя, яйцевидныя, цилиндрическія—и заключаютъ внутри свернутую въ клубокъ или спираль полу ю нить, представляющую собою трубкообразное впячиваніе стѣнки капсулы. Эта нить можетъ выбрасываться наружу, путемъ выворачиванія ея на изнанку, начиная съ мѣста ея прикрѣпленія къ стѣнкѣ капсулы. Только у коралловыхъ полиповъ существуетъ родъ капсулъ, нить которыхъ, имѣющая сравнительно весьма толстыя стѣнки, выбрасывается наружу безъ выворачиванія черезъ разрывъ капсулы на ея переднемъ концѣ. У одного и того же животнаго всегда находятся капсулы по меньшей мѣрѣ двухъ родовъ, иногда же, какъ у большинства сифонофоръ, онѣ существуютъ у одного и того же животнаго въ четырехъ или пяти формахъ.

Стѣнка капсулы состоитъ изъ двухъ слоевъ, изъ которыхъ внутренній обыкновенно толще наружнаго. Стѣнка нити продолжается непосредственно въ наружный слой капсулы, а не внутренній, какъ до сихъ поръ описывалось.

Отверстіе капсулы въ большинствѣ случаевъ, если не всегда, закрыто крышечкой, повидимому плазматическаго характера, и воегда обращенно наружу.

Внутренность капсулы, незанятая нитью, наполнена желатинообразной массой, интенсивно окрашивающейся анилиновыми красками, обладающей способностью весьма сильно разбухать въ водѣ и ядовитыми свойствами. Разбуханіе этой массы и является причиной выбрасыванія нити. Доступъ водѣ открывается черезъ стѣнки

нити путемъ сбрасыванія крышечки или выпячиванія начала ея наружу подъ вліяніемъ давленія со стороны окружающихъ частей. Стѣнки капсулы и именно по всей вѣроятности внутренней слой ихъ непроницаемъ для воды и предохраняетъ капсулу отъ преждевременнаго разряженія. Никакихъ специальныхъ приспособленій къ сжатію капсулъ замѣтить не удается. Такимъ образомъ перваго толчка къ разряженію должно искать въ окружающихъ элементахъ или виѣшнемъ давленіи.

При разряженіи замѣчается иногда нѣкоторое уменьшеніе объема капсулы, но во всякомъ случаѣ недостаточное, чтобы сокращеніе капсулы одно могло служить причиной выбрасыванія нити, такъ какъ объемъ выброшенной нити нерѣдко значительно превосходитъ объемъ покоящейся капсулы, которая при разряженіи часто сохраняетъ свою первоначальную величину.

Нить при выбрасываніи сильно раздувается, такъ что еще невыкинутая часть нити совершенно свободно скользитъ въ выкинутой части.

Нить бываетъ самой разнообразной длины и формы. Нерѣдко проксимальная часть ея, болѣе или менѣе короткая, превосходитъ по своей ширинѣ и вооруженію, или только въ какомъ либо одномъ отношеніи, дистальную часть нити и отличается какъ *Axenköpfer*.

Въ покоящейся капсулѣ *Axenköpfer*, сжатый, точно также какъ и нить, настолько, что стѣнки его соприкасаются, и сокращенный въ длину, лежитъ прямо по длинѣ капсулы; нить свернута въ клубокъ или спираль вокругъ или сбоку *Axenköpfer's*, начинающуюся отъ конца послѣдняго.

Какъ нить, такъ и *Axenköpfer*, могутъ быть или совершенно гладкіе или усажены бугорками, щетинками или иглами. Эти выросты всегда расположены тремя спиральными рядами закрученными по часовой стрѣлкѣ, если смотрѣть отъ капсулы, т. е. слѣва направо и снизу вверхъ. Только въ рѣдкихъ случаяхъ (большія нематоцисты у *Halistemma tubrum*) эти три ряда идутъ прямо вдоль нити.

Сама нить никогда не несетъ длинныхъ щетинокъ, а можетъ быть или гладкая или нести три спиральныхъ ряда маленькихъ бугорковъ. Только въ нѣкоторыхъ нематоцистахъ сифонофоръ (большія капсулы у *Halistemma tubrum*) бугорки получаютъ форму когтей.

*Axenköpfer* можетъ быть или гладкій или быть усаженъ бугор-



ками или щетинками и притомъ или по всей длинѣ, или же проксимальная часть его и короткій коническій отдѣлъ, которымъ онъ переходитъ въ спиральную нить, бываютъ голыми, или же на проксимальной части его сидятъ щетинки укороченныя. Нерѣдко также онъ несетъ три большихъ иглы на среднемъ своемъ отдѣлѣ, передъ которыми можетъ сидѣть еще по одной, по двѣ или по нѣскольку болѣе короткихъ иглочекъ. Всѣ эти разнообразныя формы могутъ быть произведены отъ одной, а именно такой, гдѣ нить на всемъ своемъ протяженіи усажена одинаковыми бугорчатыми выростами, черезъ удлиненіе однихъ изъ нихъ и исчезновеніе другихъ и расширение равномерной нити въ начальномъ отдѣлѣ. Гладкая нить является еще болѣе простою и первоначальной формой.

Стѣнка Ахепкѳрег'а иногда является двуслойной и состоитъ изъ тѣхъ же слоевъ, что и стѣнка капсулы.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда въ Ахепкѳрегъ различается голая проксимальная часть, ея стѣнки, и именно внутренней слой ихъ, можетъ быть неравномерно утолщенъ, такъ что внутренней просвѣтъ нити получаетъ въ разрѣзѣ трехугольную форму.

Въ покоящейся капсулѣ щетинки и иглы сложены вмѣстѣ и направлены своими остриями впередъ. При раздраженіи онѣ отгибаются въ стороны или назадъ и легко отпадаютъ. Иглы и щетинки Ахепкѳрег'а, складываясь вмѣстѣ, образуютъ трехгранный стилетъ, какъ разъ приходящійся во внутренней просвѣтъ проксимальнаго отдѣла Ахепкѳрег'а.

Дѣйствіе нематоциствъ двоякаго рода—механическое и химическое.

Механическое дѣйствіе состоитъ въ томъ, что нематоцисты оплетаютъ добычу своими нитями или пронзаютъ ее послѣдними, что происходитъ слѣдующимъ образомъ. При раздраженіи капсулы, Ахепкѳрегъ которой вооруженъ длинными щетинками или иглами, стилетъ, въ который складываются эти иглы, съ силой выталкивается наружу и вонзается въ добычу. При дальѣйшемъ выбрасываніи нити первыя иглы расходятся въ стороны, разворачивая края раны; за смѣну ихъ слѣдуютъ другія, и наконецъ вся нить выбрасывается въ рану. При этомъ въ силу противоѣйствія начальная часть ея вмѣстѣ съ иглами выступаетъ вонъ, и въ результатѣ кажется, что только конецъ весьма мягкой и гибкой нити вонзился въ постороннее тѣло, иногда весьма плотное. При этомъ часто нить при вы-

брасываніи вращается вокруг своей оси, чѣмъ еще болѣе облегчается ея прониканіе. Какъ общее правило—чѣмъ сильнѣе развиты щетинки и иглы на Ахепкѳрег, тѣмъ значительнѣе бываетъ сокращеніе капсулы при разряженіи. Сокращеніе капсулы ускоряетъ выбрасываніе нити и черезъ это помогаетъ ей легче вонзаться въ постѳроннія тѣла. Нити, Ахепкѳрег которыхъ лишены иголъ, гладкія или усаженныя бугорками, способны вѳроятно проникать развѣ лишь въ весьма мягкія тѣла.

Химическое дѣйствіе состоитъ въ томъ, что внутрь произведенной такимъ образомъ раны выливается черезъ разрывъ нити разбухшая до степени слизи желатинозная масса, выполняющая внутренность капсулы и обладающая ядовитыми свойствами.

Клѣтки, въ которыхъ заключены нематоцисты, или книдобласты бываютъ весьма различны. Въ простѣйшемъ случаѣ это простая клѣтка, облекающая нематоцисту, округлой или неправильной формы, съ ядромъ, помѣщающимся сбоку нематоцисты или подъ нею. Обыкновенно же происходитъ болѣе или менѣе сложная дифференцировка въ трехъ направленіяхъ—по отношенію къ тѣлу клѣтки, ея свободному дистальному концу и проксимальному, которымъ она сидитъ на опорной пластинкѣ.

Дифференцировка тѣла клѣтки заключается въ томъ, что ея периферическій слой получаетъ характеръ оболочки; кромѣ того вокругъ нематоцисты весьма часто возникаетъ свѣтлое пространство, нерѣдко окруженное особой внутренней, повидимому безструктурной, оболочкой различной толщины.

Дистальный конецъ клѣтки имѣетъ разнообразную форму. Въ общемъ его можно разсматривать, какъ измѣненный дистальный конецъ мерцательной эпителиальной клѣтки. Въ простѣйшемъ случаѣ мы имѣемъ рубчикъ сильно преломляющаго свѣтъ вещества, подобный рубчику эпителиальной клѣтки, на которомъ сидитъ пучекъ щетинокъ, потерявшихъ способность вибраціи. Рубчикъ нерѣдко принимаетъ форму колпачка или исчезаетъ вовсе, и тогда дистальный конецъ клѣтки получаетъ форму вздутія, наполненнаго прозрачнымъ веществомъ. Изъ многочисленныхъ щетинокъ остается одна, увеличивающаяся въ длину и толщину и становящаяся книдоцилемъ, а остальные болѣе или менѣе редуцируются или исчезаютъ совершенно. Или же щетинокъ остается нѣсколько (3, 4 и болѣе), и въ та-

комъ случаѣ онѣ, становясь болѣе сильными, спаиваются вмѣстѣ, образуя одинъ сложный киндоциль. Въ обоихъ случаяхъ киндоциль помещается обыкновенно сбоку.

Проксимальный конецъ клѣтки или остается ровнымъ или преобразуется въ отростокъ или отростки различной длины. Въ простѣйшемъ случаѣ это просто плазматическій отростокъ нитевидной или клинообразной формы. Въ другихъ случаяхъ отростокъ становится гомогеннымъ и иногда состоитъ повидимому изъ тончайшихъ нитей соединенныхъ вмѣстѣ и можетъ быть покрытъ оболочкой, представляющей собою продолженіе оболочки клѣтки. Своимъ проксимальнымъ концомъ подобный отростокъ сидитъ на опорной пластинкѣ, а дистальнымъ продолжается въ протоплазму клѣтки, облегающей нематоцисту. Иногда такихъ отростковъ можетъ существовать нѣсколько. У *Caerogaster hastata* число ихъ доходитъ до семи, и они отходятъ частію отъ нижняго конца, частію сбоку киндобласта. У *Velevella* такой отростокъ достигаетъ чрезвычайнаго развитія. Онъ состоитъ изъ гомогеннаго стержня, образованнаго изъ сліянія тончайшихъ нитей, спирально закрученнаго и покрытаго оболочкой, продолжающейся въ оболочку клѣтки. Проксимальнымъ концомъ своимъ этотъ отростокъ, какъ обыкновенно, сидитъ на опорной пластинкѣ, а дистальнымъ продолжается въ клубокъ, состоящій изъ петель того же спирально скрученнаго стержня и лежащій въ видѣ чечевице-образнаго тѣла сбоку нематоцисты. Вслѣдствіе своей скрученности отростокъ получаетъ поперечноисчерченный видъ.

Никакихъ указаній на мускульный характеръ означенныхъ отростковъ я найти не могъ. Повидимому это суть просто поддерживающіе отростки клѣтки.

Развитіе нематоцисты у всѣхъ *Coelenterata* совершается сходнымъ образомъ.

Оно начинается съ того, что около ядра интерстиціальной клѣтки эпителия появляется небольшая вакуоль, постепенно увеличивающаяся въ размѣрахъ и покрывающаяся оболочкой, которая образуетъ впоследствии наружный слой капсулы.

Содержимое капсулы въ скоромъ времени дифференцируется на внутреннюю желатинозную массу и свѣтлый периферическій слой, который постепенно уплотняется, становится тоньше и превращается во внутренній слой стѣнокъ капсулы.

Вмѣстѣ съ тѣмъ идетъ образованіе нити, въ которомъ можно различить два процесса—выростаніе наружу и впячиваніе внутрь, идущіе приблизительно равномѣрно и одновременно. Первый зачатокъ нити вѣроятно всегда образуется какъ впячиваніе стѣнки капсулы, въ которое проникаетъ снаружи плазматическій стержень. Это впячиваніе удлиняется и образуетъ клубочекъ внутри капсулы. Такой процессъ образованія нити можно представить себѣ такъ, какъ если бы она выростала наружу, но немедленно впячивалась внутрь. Съ извѣстнаго момента процессъ выростанія наружу береть перевѣсъ надъ процессомъ впячиванія внутрь, и образуется нить, лежащая снаружи молодой нематоцисты и всегда состоящая изъ двухъ вложенныхъ другъ въ друга трубокъ—внутренней нити, продолжающейся въ клубокъ внутри капсулы, и наружной, заворачивающейся на своемъ концѣ и переходящей во внутреннюю нить. Такая нить вмѣстѣ съ ростомъ капсулы значительно удлиняется и образуетъ петли или спираль изъ многочисленныхъ оборотовъ снаружи капсулы. Затѣмъ ростъ нити прекращается, и она вся переползаетъ внутрь капсулы. Бугорки, щетинки и иглы развиваются уже во впяченной нити, какъ надо думать, на счетъ протоплазматическаго стержня, проходящаго по срединѣ ея, остатокъ котораго превращается въ крышечку, закрывающую отверстіе капсулы. Послѣ остановки въ ростѣ наружной нити происходитъ значительное уменьшеніе размѣровъ капсулы, такъ что вполне сформировавшаяся нематоциста всегда значительно меньше молодыхъ нематоцистъ.

Мѣсто развитія нематоцистъ находится при основаніи тентакулъ или хватательныхъ нитей. Эмиграція нематоцистъ на мѣста ихъ потребленія по длинѣ соответствующаго органа, которое предполагаютъ различные авторы, не доказано и является сомнительнымъ. Возможно, что длинный органъ, вооруженный стрекательными клѣтками, просто растетъ съ своего основанія по мѣрѣ того, какъ конецъ его обрывается.

Я изслѣдовалъ также стрекательныя клѣтки другихъ животныхъ, но за недостаткомъ матеріала не могу сообщить въ этомъ отношеніи чего либо новаго.

*Eimer*'омъ были описаны нематоцисты у нѣкоторыхъ губокъ. Я изслѣдовалъ нѣкоторыя формы изъ указываемыхъ *Eimer*'омъ, но найти нематоцистъ не могъ. Весьма возможно, что *Eimer* былъ

введенъ въ заблужденіе маленькими гидрондами, паразитирующими въ тѣлѣ губокъ. Того же мнѣнія держится, какъ я узналъ изъ личнаго разговора, и проф. *Vosmaer*.

У *Stenophora* плохо развитыя нематоцисты были найдены до сихъ поръ только у *Euchlora rubra*. Родство съ стрекательными клѣтками ихъ *Klebzellen* или *Greifzellen* сомнительно.

У червей (*Turbellaria*) описаны нематоцисты частію сходныя съ нематоцистами *Coelenterata*, частію весьма редуцированныя иногда до степени простыхъ палочекъ. Здѣсь они развиваются массами въ грушевидныхъ клѣткахъ паренхимы, но затѣмъ перемѣщаются въ эпителиальный слой кожи.

У нѣкоторыхъ моллюсковъ изъ *Opisthobranchia* (*Aeolididae*) существуютъ нематоцисты на верхушкѣ спинныхъ сосочковъ, какъ я и самъ могъ убѣдиться, вполне сходныя по своему строенію съ нематоцистами *Coelenterata*, но, какъ полагаютъ, возникающія по нѣскольку въ одной клѣткѣ.

Вилла-Франка  
1885. XII. 2/14

## Перечень литературы.

- Agassiz, L.* Contributions to the Natural History of the U. S. A. Vol. III. 1860.
- Allman, G.* A monograph of Gymnoblastic Hydroids. 1871.
- Bedot.* Recherches sur l'organ central etc. des Velelles. Recueil zoolog. suisse. T. I. 1884.
- › Recherches sur les cellules urticantes. Recueil zoolog. suisse. T. IV. 1888.
- Brodrick.* On the urticating powers of the Actiniae towards each others. Ann. and. Mag. of nat. hist. 1859.
- Chun, C.* Die Greifzellen der Rippenquallen. Zool. Anz. I. 1878.
- › Die Ctenophoren des Golfes von Neapel. 1880.
  - › Die Natur und Wirkungsweise der Nesselzellen bei Coelenteraten. Zool. Anz. IV. 1881.
  - › Die mikroskopischen Waffen der Coelenteraten. Zschr. Humboldt. Bd. I.
  - › Die canarischen Siphonophoren. Senkenbergische naturforschende Gesellschaft. I. Stephanophyes superba. 1891. II. Monophyiden. 1893.
- Ciamician.* Ueber den feineren Bau und die Entwicklung von Tubularia mesembryanthemum Allman. Zschr. f. wiss. Zool. Bd. XXXII. 1879.
- Claus, C.* Physophora hydrostatica. Zschr. f. wiss. Zool. Bd. X. 1860.
- › Halistemma tergestinum. Arb. a. d. Zool. Inst. zu Wien. 1878.
- Davenport.* On the development of Cerata in Aeolis. Bull. of the Mus. of Comp. Zool. Harvard Coll. Cambridge. Vol. 24. № 6. 1893.

- Dujardin, F.* Mémoires sur le développement des meduses et des polypes. Ann. des sc. nat. Zool. 3 Sér. T. IV. 1845.
- Eimer, Th.* Nesselzellen und Samen bei Seeschwämmen. Archiv für mikr. Anat. Bd. VIII. 1892.
- Erdl, P.* Ueber Organisation der Fangarme der Polypen. Müller's Archiv. 1841.
- Frey, H.* Ueber die Bedeckungen der wirbellosen Thiere. Götting. Studien. 1847.
- Gegenbaur, C.* Beiträge zur näheren Kenntniss der Siphonophoren. Zschr. f. w. Zool. Bd. V. 1854.
- › Vergleichende Anatomie. 1859.
- Gosse.* Actinologia Britannica. A history of the British Sea-Anemones and Corals. 1860.
- Gräffe, E.* Beobachtungen über Radiaten und Würmer in Nizza. Denkschrift d. schweiz. naturforsch. Geselsch. Bd. XVII. 1858.
- Greef, R.* Protohydra Leuckartii. Zschr. f. Zool. Bd. XX. 1870.
- Grenacher H.* Ueber die Nesselkapseln von Hydra. Zool. Anz. № 482. 1895.
- Haeckel, E.* Familie der Rüsselquallen. 1865.
- › Report Challenger. Siphonophora. 1888.
- Haime, J.* Mém. sur le Cerianthe. Ann. d. sc. 4 sér. T. I. 1854.
- Hamann, O.* Studien über Coelenteraten: I. Zur Anatomie der Nesselkapseln. Jen. Zeitschr. Bd. XV. N. F. VIII. 1882.
- › Der Organismus der Hydroidpolypen. Jen. Zeitschr. Bd. XV № N. F. VIII. 1862.
- Heider, A.* Cerianthus membranaceus Haime. Sitzb. d. k. Akad. Wiss. Bd. LXXIX. I. Abth. März-Heft. 1879.
- Hertwig, O. u. R.* Das Nervensystem und die Sinnesorgane der Medusen. 1878.
- › Die Actinien. 1879.
- Hollard.* Monographie anat. du genre Actinia. Ann. des sc. nat. Zool. XV. 1851.
- Jickeli.* Der Bau der Hydropolypen Morph. Jahrb. Bd. VIII. 1882.
- Jourdan, Et.* Recherches zoologiques et histologiques sur les Zoanthaires du golfe de Marseille. 1880.

- Keferstein u. Ehlers.** Zoologische Beiträge, gesammelt im Winter 1859—60 in Neapel und Messina. 1860.
- Kleinenberg.** Hydra, eine anatomisch - entwicklungsgeschichtliche Untersuchung. 1872.
- Kölliker.** Beiträge zur Kenntniss der Geschlechtsverhältnisse und der Samenflüssigkeit wirbelloser Thiere. 1841.
- › Die Schwimmpolypen von Messina. 1853.
- Korotneff, A.** Zur Histologie der Siphonophora. Mitheil. a. d. Zool. Stat. Neapel. Bd. V. 1884.
- › Histologie de l'Hydre et de la Lucernaire. Archives de Zoologie expérimentale. 1876. T. V.
- Коротневъ А.** Опытъ сравнительнаго изученія Coelenterata. Москва. 1876. Извѣстия Имп. Общ. Люб. Ест. XVIII, 3.
- Lacaze-Duthiers.** Histoire natur. du Corail. 1864.
- Lendenfeld, R.** Ueber Wehrpolypen und Nesselzellen. Zschr. f. Zool. Bd. XXXVIII.
- Leuckart, R.** Zool. Untersuchungen. I. Die Siphonophoren. 1853.
- Lewes.** Sea-Side Studies. 1858.
- Leydig, F.** Bemerkungen über den Bau der Hydra. Müller's Archiv. 1854.
- Möbius, C.** Ueber den Bau, den Mechanismus und die Entwicklung der Nesselkapseln einiger Polypen und Quallen. Hamburg. 1866.
- Murbach, L.** Beiträge zur Kenntniss der Anatomie und Entwicklung der Nesselorgane der Hydroiden. Ach. Naturgesch. 60 Jahrg. 1894.
- Nussbaum.** Ueber Theilbarkeit der leb. Materie. II. Arch. f. micr. Anat. Bd. XXVII. 1887.
- Pagenstecher, A.** Zur näheren Kenntniss der Velleliden-Form Rattaria. Zschr. f. wiss. Zool. Bd. XII. 1862.
- Quatrefages, A.** Mém. sur les Edwardsies. Ann. des sc. nat. Zool. XVIII. 1842.
- › Mémoire sur l'organisation des Physalies. Ann. des Sc. naturelles, 4-me série, Vol. II. 1854.
- Rouget.** Etudes sur les Polypes hydriques. Mém. de la société de Biologie. Année 1852.
- Schneider, C.** Histologie von Hydra fusca. Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXXV. 1890.



- Schneider, C.* Einige histologische Befunde an Coelenteraten. Zool. Anz. N. 375 u. 376. 1891.
- › Einige Befunde an Coelenteraten. Jen. Zeitschr. Bd. XXVII. N. F. XX. 1892.
  - › Mittheilungen über Siphonophoren. I. Nesselzellen. Zool. Anz. Jahrg. XVII. № 464. 1894.
- Schultze, F. E.* Ueber den Bau und die Entwicklung von *Cordylophora lacustris*. 1871.
- › Ueber den Bau und die Entwicklung von *Syncorine Sarsii*. 1873.
  - › *Spongiocola fistularis*. Arch. f. mikr. Anat. Bd. XIII. 1877.
- Siebold.* Vergleichende Anatomie der wirbellosen Thiere. 1858.
- Trembley, A.* Mémoire pour servir a l'histoire d'un genre de poly-  
pes d'eau douce. 1744.
- Waller, A.* On the means by which the Actiniae kill their prey. Ann. und Mag. of nat. hist. Vol. IV. 1859.
- Wilson H. V.* The structure of *Cunocantha octonaria*. Studies of the biol. laboratory J. Hopkins university. T. IV.
- › On new Actinaria, *Hoplopharia corraligens*. Тамъ же.
- Zoja.* Alcune ricerche sull' Hydra. Bollet. scientif. Anno XII. 1890.
-

## Объясненіе рисунковъ.

### ТАБЛИЦА I.

Всѣ рисунки сдѣланы при помощи рисовальной камеры Аббе съ Ар. Имт. 2 мм. и соответствующими компенсаціонными окулярами. Ради большей наглядности всѣ рисунки сдѣланы при одномъ увеличеніи, а именно въ са. 850 разъ, кромѣ рис. 48-го, увеличеніе котораго равно са. 1700, и верхней установкѣ микрометрическаго винта.

Рис. 1, 2 и 3. *Anemonia sulcata*. Эпителиальная клѣтка съ заключенными въ нихъ палочками (м. б. бактеріями) изъ эктодермы щупальца.

- › 4. Свободныя палочки того же животнаго.
- › 5, 6, 7 и 8. *Ceriantus membranaceus*. Тонкостѣнные стрекательныя капсулы съ явственною нитью изъ эктодермы щупальца. 5, 6 и 7—въ спокойномъ состояніи. 8—съ нитью, наполовину выброшенной черезъ прорывъ въ верхней части капсулы.
- › 9—14. *Anemonia sulcata*. Тонкостѣнные капсулы съ явственною нитью изъ эктодермы щупальца. 9—въ спокойномъ состояніи. 10—тоже съ прилежащей клѣткой. 11, 12 и 13—съ нитью, частью выброшенной черезъ прорывъ въ верхней части капсулы; на рис. 11 и 12 нить оканчивается гарпунчикомъ, на рис. 13—небольшимъ вздутіемъ. 14—свободная наполовину раскрученная нить.
- › 15—19. *Anemonia sulcata*. Стрекательныя капсулы съ толстой стѣнкой и не ясно различимой въ свернутомъ состояніи спиной нитью изъ эктодермы щупалець. 15 и 16—въ спокойномъ состояніи съ прилежащей клѣткой и колпачкомъ съ книдоцилемъ на верхнемъ концѣ. 17—въ разряженномъ состояніи.

18—съ нитью, не вполне выброшенной. 19—отъ метиленовой сини интенсивно окрасились внутри капсулы округлая тѣльца различной величины.

Рис. 20—22. *Adamsia Rondeletti*. Стрекательныя капсулы съ толстой стѣнкой и неясно различимой въ свернутомъ состояніи спиральной нитью изъ аконтія. 20 и 21—въ спокойномъ состояніи. 22—съ выброшенной нитью.

• 23—34. *Cerianthus tambranaceus*. Стрекательныя капсулы изъ эктодермы стѣнокъ тѣла и щупалець. 23 и 24—въ спокойномъ состояніи. 25 и 26—съ выброшенной нитью. 27—часть нити въ дистальномъ отдѣлѣ, принадлежащая къ капсулѣ, изображенной на рис. 26. 28—31—подобныя же капсулы меньшаго размѣра. 32—капсула, нить которой лишена волосковъ, но усажена тремя спиральными рядами небольшихъ возвышеній на всемъ своемъ протяженіи подобно дистальному отдѣлу нитей капсулъ, изображенныхъ на предыдущихъ рисункахъ. 33—капсула съ совершенно гладкой нитью въ началѣ разряженія. 34—нить подобной капсулы въ стадіи разряженія.

• 35—40. *Palythoa axinellae*. Стрекательныя капсулы изъ стѣнокъ тѣла. 35 и 36—въ спокойномъ состояніи. 37 и 38—съ выкинутою нитью; на рис. 38 различными линиями обозначенъ ходъ трехъ спиралей небольшихъ возвышеній. 39—капсула въ стадіи разряженія. 40—подобная же капсула меньшихъ размѣровъ.

• 41—47. *Aiptasia diaphana*. Большія стрекательныя капсулы изъ аконтія. 41 и 42—въ спокойномъ состояніи; первая съ колпачкомъ и облекающей клѣткой. 43—съ выкинутою нитью. 44—46—въ стадіи разряженія. 47—стрѣлки, заключенныя въ началѣ нити.

• 48. *Aiptasia diaphana*. Малая стрекательная капсула изъ аконтія, съ книдобластомъ.

• 49—53. *Aiptasia diaphana*. Большія стрекательныя капсулы изъ аконтія. 49—52—при обработкѣ пикриновой кислотой. 53—съ выкинутою нитью при окраскѣ метиленовой синью.

• 54—83. *Aiptasia diaphana*. Развитие большихъ стрекательныхъ капсулъ въ аконтіѣ животнаго. См. подробное объясненіе въ текстѣ.

## ТАБЛИЦА II.

Увеличение для рис. 93—96 равно са. 1700, для всѣхъ прочихъ са. 850.

- Рис. 84. Большая стрекательная капсула изъ мезентеріальной нити *Caryophyllia cyathus Lamour.* съ выкинутою нитью.
- › 85. Тоже въ покоящемся состояніи.
  - › 86 и 87. Большія стрекательныя капсулы *Pennaria Cavolini Ehrbg.* съ выкинутою нитью; рис. 2—съ облекающимъ книдобластомъ.
  - › 88 и 90. Тоже въ покоящемся состояніи.
  - › 89. Тоже. Крышечка, закрывающая отверстіе наружной капсулы.
  - › 91 и 92. Тѣже капсулы въ процессѣ разряженія.
  - › 93—98. Малыя стрекательныя капсулы того же животнаго.
  - › 99—101. Малыя стрекательныя капсулы съ гладкою нитью того же животнаго.

## ТАБЛИЦА III.

### Нематоцисты и книдобласты.

- Рис. 1— 8. *Carmarina hastata.* Увелич. 850—1150.
- › 9—13. *Rhizostoma pulmo.* › 1700.
  - › 14—17. *Cotylorhiza tuberculata* › 1700.
  - › 18—22. *Agalma Sarsii.* Увелич. рис. 18—20=850, рис. 21 и 22=425.
  - › 23. Нить большой стрекательной капсулы отъ *Halitemma rubrum.* Ув.=425.
  - › 24—32 *Apolemia uvaria.* Ув.=850.
  - › 33. Перстневидныя ядра книдобластовъ того же животнаго. Ув.=850.
  - › 34—37. *Praja cymbiformis.* Ув. рис. 34=225, рис. 35—37=850.
  - › 38—51. *Verella spirans.* Ув.=850, кромѣ рис. 48, ув. кот.=1150.

ТАБЛИЦА IV.

Развитіе нематоцистъ.

- Рис. 52—69. *Carmarina hastata*. Ув.=1150.  
, 70—83. *Forskalia contorta*. Ув.=1150.  
, 84—90. *Physophora hydrostatica*. Нѣкоторыя стадіи. Ув.=  
425, кромѣ рис. 86, ув. кот.=850.





# ГИСТОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОЖИ

**РЕТРОМУЗОН.**

---

**Вл. Напельнина.**

Изъ Кабинета Сравнительной Анатоміи Московскаго Университета.

---

**Съ 1 табл.**





## ГИСТОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОЖИ PETROMYZON.

Съ табл. рисунковъ.

Въ виду значительнаго разнообразія взглядовъ, высказанныхъ по поводу гистологическаго строенія кожи и главнымъ образомъ эпидермиса миногъ, а также въ виду разбросанности посвященныхъ данному вопросу статей по различнымъ журналамъ, мнѣ кажется удобнымъ предпослать моей собственной работѣ краткій историческій очеркъ существующихъ воззрѣній. При изученіи литературы мнѣ приходилось пользоваться нѣкоторыми работами, имѣющими лишь косвенное отношеніе къ вопросу о строеніи кожи миноги. Къ числу такихъ работъ относятся всѣ, трактующія о наружныхъ покровахъ костистыхъ рыбъ. Поэтому, изложивъ болѣе подробно спеціальныя статьи, изъ остальныхъ я выбралъ только то, что можетъ служить къ разъясненію интересующаго меня вопроса.

Самая ранняя, имѣвшаяся въ моихъ рукахъ, работа относится къ срединѣ сороковыхъ годовъ и принадлежитъ Agassiz'у и Vogt'у <sup>1)</sup>). Въ монографіи, посвященной анатоміи лососевыхъ ими дано описаніе кожи форели. Не различая еще отдѣльныхъ элементовъ, входящихъ въ составъ эпидермиса, они описываютъ его состоящимъ изъ нѣсколькихъ слоевъ однородныхъ клѣтокъ, имѣющихъ въ болѣе глубокомъ слое округлую форму, въ поверхностныхъ же нѣсколько неправильную. Самыя верхнія, отживающія клѣтки составляютъ по ихъ изслѣдованію покрывающую тѣло рыбы слизь: «La mucosité qui recouvre toute la surface du poisson n'est autre chose que cet épiderme, qui se renouvelle, à mesure que les cellules les plus externes se perdent» (стр. 107). Кромѣ эпидермиса Agassiz и Vogt различаютъ еще три слоя, изъ которыхъ верхній, богатый пигмент-

---

<sup>1)</sup> *Agassiz et Vogt. Anatomie des Salmones. 1845.*

ными клетками, заключаетъ въ себѣ чешуи, слѣдующій волокнистый гомологиченъ настоящему cutis, самый же губокій слой, примыкающій къ мускуламъ, есть ничто иное, какъ подкожная клетчатка по современной терминологіи.

Въ концѣ сороковыхъ годовъ появилась коротенькая статья Rathke <sup>1)</sup> о строеніи согіумъ у рыбъ и амфибій. Въ этой статьѣ авторъ устанавливаетъ, что согіумъ у рыбъ, въ томъ числѣ и у Petromyzon, состоитъ изъ нѣсколькихъ слоевъ соединительно-тканыхъ пучковъ, идущихъ параллельно другъ другу, но притомъ такъ, что направленіе волоконъ другъ надъ другомъ лежащихъ слоевъ взаимно перпендикулярно; самые же пучки волоконъ раздѣлены между собою безструктурною нѣжною субстанціей. Кромѣ волоконъ параллельныхъ поверхности тѣла, Rathke видѣлъ у *Gadus Lota* также волокна, идущія перпендикулярно къ поверхности.

Въ самомъ началѣ пятидесятихъ годовъ появилась статья Leydig'a <sup>2)</sup> о кожѣ прѣсноводныхъ рыбъ. Этотъ авторъ относительно эпидермиса въ общемъ согласенъ съ Agassiz'омъ и Vogt'омъ и считаетъ слизь, покрывающую кожу рыбъ, разбухшими эпидермическими клетками: «Die Oberhaut der Fische ist also glatt und schleimig nicht durch ein besondres Drüsensecret, sondern sie ist durch die Beschaffenheit ihrer Oberhautzellen selber schleimig, oder, mit anderem Worten, die Oberhaut selber ist der Schleim» (стр. 2 и 3). Такому ослизнению клетокъ эпидермиса способствуетъ какъ разбуханіе ихъ отъ дѣйствія воды, такъ и особенныя слизистыя клетки—Schleimzellen (вѣроятно Becherzellen позднѣйшихъ авторовъ), которыя въ свою очередь ничто иное, какъ обыкновенныя эпидермическія клетки, нѣсколько видоизмѣненныя и наполненныя тягучей жидкостью. Клетки эти, достигнувъ извѣстной величины, лопаются и выпускаютъ свое содержимое.

Въ срединѣ пятидесятихъ годовъ Hermann Stannius <sup>3)</sup> въ своемъ «Руководствѣ въ зоотоміи» даетъ краткое описаніе строенія

---

<sup>1)</sup> *Heinrich Rathke*. Ueber die Beschaffenheit der Lederhaut bei Amphibien und Fischen. Archiv für Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin herausgegeben von Dr. Johannes Müller, 1847.

<sup>2)</sup> *Dr. Fr. Leydig*. Ueber die Haut einiger Süßwasserfische. Zeitschrift für Wissenschaftliche Zoologie. Dritter Band, 1851.

<sup>3)</sup> *Hermann Stannius*. Handbuch der Anatomie der Wirbelthiere. 1854.

кожи у рыбъ. У этого автора уже ясно разграничены epidermis, cutis, пигментный слой и подкожная клетчатка (subcutaner Blastem). Относительно строения эпидермиса онъ согласенъ съ Vogt'омъ и подтверждаетъ правильность его взгляда новымъ примѣромъ: «Man sieht z. B. bei Petromyzon diese Zellen (клетки эпидермиса) in den verschiedensten Entwicklungsstadien in dem Hautschleime» (стр. 100, примѣч. 1). Пигментный слой по Stannius'у лежитъ надъ cutis, отдѣльныя же пигментныя клетки вмѣстѣ съ жиромъ и лимфою встрѣчаются также въ полостяхъ слоя, лежащаго подъ cutis. Въ этомъ же наиболѣе глубокомъ слое, который иногда бываетъ значительной толщины, проходятъ и кровеносные сосуды, отчасти проникающіе и въ cutis.

Главнымъ предметомъ до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ работъ служатъ рыбы, снабженныя чешуей, и кожа миноги изслѣдуется только мимоходомъ, не привлекая къ себѣ особеннаго вниманія. Съ середины же пятидесятихъ годовъ, послѣ появленія коротенькой замѣтки Leuckart'a о кутикулѣ у миногъ, наступаетъ новый періодъ въ исторіи этого вопроса, и особенности, замѣченныя въ гистологической структурѣ кожи Petromyzon, привлекаютъ къ себѣ общій интересъ. За изслѣдованіе ихъ берутся лучшіе гистологи того времени и въ цѣломъ рядѣ работъ даютъ подробное описаніе элементовъ эпидермиса, высказывая при этомъ болѣе или менѣе удачныя предположенія объ ихъ физиологической функціи.

Въ 1856-мъ году R. Leuckart <sup>1)</sup> нашелъ и описалъ кутикулу верхнихъ эпидермическихъ клетокъ кожи Ammocoetes. По его наблюденію съ наружной стороны клетокъ, кромѣ собственно клеточной оболочки, существуетъ еще толстая, болѣе плотная и пронизанная порами оторочка. Поры эти не сквозныя и, не доходя до клеточной оболочки, постепенно суживаясь, исчезаютъ вполне. Leuckart предполагаетъ, что эта пористая кутикула, защищая клетки отъ поврежденія, облегчаетъ кожное дыханіе.

Опубликовывая эту краткую замѣтку, Kölliker, занимавшійся какъ разъ въ это время кутикулярными образованиями, дополняетъ

---

<sup>1)</sup> Verhandlungen der Physicalisch-Medicinischen Gesellschaft in Würzburg. VII Band, 1856. Kölliker: Nachweis von Porenkanälchen in den Epidermiszellen von Ammocoetes durch Prof. Leuckart in Gissen, nebst allgemeinen Bemerkungen über Porenkanäle in Zellmembranen.

ее собственными наблюдениями. Такъ по полученнымъ имъ результатамъ поры пронизываютъ кутикулу насквозь и самая кутикула образуется выдѣленіемъ клѣточной оболочки, причемъ на мѣстахъ поръ выдѣленія не происходитъ. Между прочимъ Kölliker упоминаетъ вскользь о замѣченныхъ имъ въ кожѣ *Ammonoetes* довольно крупныхъ одно- или двуядерныхъ клѣткахъ съ отверстіемъ на верхнемъ концѣ и высказываетъ предположеніе о тождественности этихъ клѣтокъ съ «Schleimzellen» Leydig'a. Въ своей болѣе обстоятельной работѣ о кутикулярныхъ образованияхъ <sup>1)</sup>, появившейся въ слѣдующемъ году, Kölliker даетъ рисунки къ своей прежней замѣткѣ, судя по которымъ, видѣнные имъ клѣтки должно считать колбовидными клѣтками по поменклатурѣ M. Schultze.

Спустя три года, появилась новая работа Kölliker'a объ эпидермисѣ миногъ <sup>2)</sup>. Въ этой работѣ онъ даетъ подробное описаніе двухъ родовъ клѣтокъ, входящихъ въ составъ эпидермиса. Клѣтки перваго рода, называемыя имъ слизистыми (Schleimzellen) и соотвѣтствующія «Kolbenzellen» Max'a Schultze, представляютъ изъ себя пестикообразные (keulenförmige) элементы, болѣе вздутая часть которыхъ обращена вглубь, болѣе же узкая къ поверхности эпидермиса, гдѣ и оканчивается нѣсколько расширеннымъ и какъ бы отрѣзаннымъ концомъ. Внутри этихъ клѣтокъ замѣтенъ каналъ, который въ нижней части расширяется въ полость, заключающую два ядра. Содержимое этихъ клѣтокъ тонко-зернистое, свѣтлое и съ продольной штриховатостью въ нижней вздутой части, переходитъ въ верхней части въ болѣе темное съ дугообразной полосатостью, обращенной выпуклостью кверху; въ самой верхней части замѣтна опять ясная продольная штриховатость. Отверстія эти клѣтки, въ противоположность раньше данному описанію, не имѣютъ. Второй родъ клѣтокъ названъ Kölliker'омъ зернистыми клѣтками (Körnerzellen) и соотвѣтствуетъ таковымъ же позднѣйшихъ авторовъ. Онѣ имѣютъ круглую или грушевидную форму и лежатъ въ самомъ глубокомъ слое эпидермиса. Содержимое ихъ состоитъ изъ мелкихъ зернышекъ

---

<sup>1)</sup> Kölliker. Ueber secundäre Zellmembranen, Cuticularbildungen und Porenkanäle in Zellmembranen. Verhandlungen der Physikalisch-Medicinischen Gesellschaft in Würzburg. VIII Band, 1857.

<sup>2)</sup> Kölliker. Ueber den Inhalt der Schleimsäcke der Myxinoïden und die Epidermis der Neunaugen. Würzburger Naturwissenschaftliche Zeitschrift. I Band, 1860.

и довольно ясно замѣтнаго ядра. Изъ верхней, иногда боковой части этихъ клѣтокъ выходитъ нитеобразный отростокъ, который достигаетъ поверхности эпидермиса и оканчивается здѣсь тупымъ расширеніемъ. Обыкновенныя эпидермическія клѣтки, среди которыхъ находятся вышеописанные элементы, имѣютъ самую разнообразную форму отъ полигональной до веретенообразной, но въ общемъ замѣчается стремленіе болѣе верхнихъ клѣтокъ къ вытянутой формѣ, нижнихъ же къ расширенной. Поверхностныя клѣтки снабжены пористой кутикулой. Это описаніе относится собственно къ *Petromyzon marginus*, но и *Petrom. fluviatilis* и *Planeri* имѣютъ приблизительно то же строеніе эпидермиса. Разница только въ томъ, что у нихъ не такъ рѣзко замѣтна штриховатость *Schleimzellen* и *Körnerzellen* имѣютъ иногда по нѣскольکو отростковъ. Что касается функціи слизистыхъ и зернистыхъ клѣтокъ, то *Kölliker* склоненъ видѣть въ нихъ секреторные элементы. Особенно вѣроятно такое назначеніе для зернистыхъ клѣтокъ, въ виду сходства ихъ съ *Fadenzellen* и *Müller'schen Zellen* кожи *Muxine*, секреторная функція которыхъ не подлежитъ сомнѣнію. Это довольно точное описаніе заключаетъ въ себѣ одну очень странную ошибку, на которую и было обращено вниманіе послѣдующихъ гистологовъ. Именно, положеніе всѣхъ элементовъ нужно принимать какъ разъ обратное тому, какое приписалъ имъ *Kölliker*. Эту ошибку можно объяснить только тѣмъ, что *Kölliker* повидимому мало обратилъ вниманія на разрѣзы и довольствовался главнымъ образомъ расщипываніемъ эпидермиса.

Въ 1861-мъ году *Max Schultze* <sup>1)</sup> опубликовалъ свои изслѣдованія о колбообразныхъ образованіяхъ въ кожѣ *Petromyzon* и объ ихъ отношеніи къ поляризованному свѣту. Колбообразные элементы или просто колбы по его наблюденію имѣютъ описанную *Kölliker*'омъ форму и состоятъ изъ сильно преломляющаго свѣтъ гомогеннаго вещества, внутри котораго въ самой верхней части колбы (принимая исправленное положеніе колбъ въ эпидермисѣ) замѣтенъ комочекъ мелкозернистой протоплазмы съ двумя ядрами и идущій отъ него вдоль шейки клѣтки иногда прерывающійся каналъ, наполнен-

---

<sup>1)</sup> *M. Schultze*. Die kolbenförmige Gebilde in der Haut von *Petromyzon* und ihr Verhalten im polarisirten Lichte. *Archiv für Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin* herausgegeben von Du Bois-Reymond, 1861.

ный той же неизмѣнной протоплазмой. Описанная Kölliker'омъ штриховатость колбъ при различныхъ методахъ консервировки представляетъ нѣсколько различную картину. Такъ на спиртовыхъ экземплярахъ съ особенной рѣзкостью выступаетъ неправильно концентрическая штриховатость верхней вздутой части клѣтки и заставляетъ предполагать существованіе слоистости, расположенной вокругъ неизмѣннаго остатка протоплазмы. Напротивъ при обработкѣ двухромокислымъ кали выступаетъ ясная поперечная штриховатость шейки колбы какъ бы сложенной изъ цѣлаго ряда наложенныхъ другъ на друга различно преломляющихъ свѣтъ дисковъ. Въ такой слоистости этихъ элементовъ убѣждаетъ насъ и отношеніе ихъ къ поляризованному свѣту, указывающему на ихъ двойную лучепреломляемость. Но при этомъ поляризующія свойства шейки колбы весьма напоминаютъ собою явленія поляризации въ поперечно-полосатыхъ мускульныхъ волокнахъ, между тѣмъ какъ вздутая часть колбы сходна въ этомъ отношеніи съ слоистымъ целлюлезнымъ шаромъ, дающимъ въ поляризованномъ свѣтѣ рядъ окрашенныхъ колецъ, пересѣченныхъ чернымъ крестомъ. Такое свойство этихъ элементовъ даетъ поводъ Max'у Schultze считать ихъ образованиями гомологичными мускульнымъ волокнамъ, но съ другой стороны этому гистологу удалось прослѣдить подходеніе къ нижнему концу колбъ, конусообразно вдающемуся въ cutis, соединительно тканыхъ пучковъ, внутри которыхъ иногда замѣчается тонкое волоконце, очень похожее на осевой цилиндръ перваго волокна. Иногда къ одной колбѣ подходятъ два такихъ волоконца и соединяются въ такомъ случаѣ съ двумя конусообразными выростами клѣтки. Въ виду такой связи нервныхъ волоконъ съ колбами, M. Schultze причисляетъ эти странныя образования къ периферическимъ нервнымъ окончаніямъ: «Sollte es sich weiter bestätigen, dass in diesen Radialfasern eine feine Nervenfasern eingeschlossen liege, so würde, da die Axenfaser in unmittelbare Berührung mit den Kolben tritt, letzterer als Endgebilde einer Hautnervenfasern aufzufassen sein» (стр. 289). Кромѣ колбовидныхъ образований M. Schultze описываетъ также замѣченныя Kölliker'омъ зернистыя клѣтки. Клѣтки эти, наполненныя похожими на капли жира зернышками, снабжены длинными выростами, состоящими изъ гомогеннаго вещества и направленными не къ периферіи, какъ описано Kölliker'омъ, а къ cutis.

Стоять ли эти выросты въ связи съ нервами, Schultze не удалось разрѣшить и вообще относительно назначенія этихъ элементовъ онъ воздерживается отъ какихъ либо предположеній, взглядъ же Kölliker'a считаетъ неправильнымъ въ виду глубокаго положенія этихъ клѣтокъ въ эпидермисѣ и отсутствія у нихъ выводного отверстія. Наконецъ М. Schultze въ этой же статьѣ отмѣчаетъ особенную форму колбовидныхъ элементовъ, встрѣченную имъ въ эпидермисѣ *Petromyzon Planeri*. Такія колбы имѣютъ болѣе короткую и широкую шейку, а неизмѣнная протоплазма достигаетъ въ нихъ нижняго, какъ бы обрѣзаннаго конца клѣтки. М. Schultze считаетъ эту форму колбовидныхъ клѣтокъ болѣе раннею стадіей развитія.

Описаніе эпидермическихъ элементовъ, данное Max'омъ Schultze, было дополнено Heinrich'омъ Müller'омъ <sup>1)</sup> (1864 г.), указавшимъ на нѣкоторыя новыя формы колбовидныхъ клѣтокъ. Именно, этотъ авторъ нашелъ и описалъ у *P. Planeri* цѣлый рядъ представляющихъ постепенный переходъ отъ наиболѣе молодыхъ стадій къ наиболѣе старымъ. Самыя молодыя колбы представляются въ видѣ сидящаго на *cutis* холмика, у котораго основаніе и боковыя части состоятъ изъ гомогеннаго, сильно преломляющаго свѣтъ вещества, верхушка же изъ свѣтлой плазмы съ двумя, иногда тремя ядрами. Эти клѣтки, постепенно выростая въ длину, расширяются на своемъ верхнемъ концѣ и суживаются въ нижнемъ и наконецъ, разрываясь въ наиболѣе узкой части, порываютъ связь съ *cutis*. Нижний конецъ такихъ колбъ постепенно округляется, а неизмѣнная протоплазма съ ядрами нѣсколько опускается вглубь клѣтки. Кромѣ вышеописанныхъ формъ Heinrich'у Müller'у встрѣчались колбовидные элементы, нижній конецъ которыхъ подъ вліяніемъ давленія сосѣднихъ обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ принималъ самую неправильную, изрѣзанную форму. Последняя форма колбъ заставила Н. Müller'a предположить, что сосѣднія клѣточки выталкиваютъ колбовидные элементы и отрываютъ ихъ отъ *cutis*: «Es findet diess in der Art statt, dass es sehr nahe liegt, eine Abstossung der Gebilde mit oder ohne Wiedersatz anzunehmen» (стр. 44). При изслѣдованіи *P. fluviatilis* главнымъ образомъ встрѣчались колбы съ

---

<sup>1)</sup> Heinrich Müller. Bemerkungen über die Epidermis von *Petromyzon*. Würzburger naturwissenschaftliche Zeitschrift. V Band, 1864.

изрѣзаннымъ, или даже вытянутымъ въ нити нижнимъ концомъ, во всемъ же остальномъ сходныя съ описаніемъ Kölliker'a и Max'a Schultze. Относительно зернистыхъ клѣтокъ у этого автора мы встрѣчаемъ только намекъ на то, что эти элементы также подвержены нѣкоторымъ измѣненіямъ. Различіе въ формѣ колбъ Н. Müller ставитъ въ связи съ возрастомъ, временемъ года и другими внѣшними условіями существованія, но ему не удалось доказать, въ чемъ собственно выражается то или иное вліяніе. Что касается физиологической природы колбовидныхъ элементовъ, то Н. Müller считаетъ вопросъ этотъ нерѣшеннымъ, предположеніе же, высказанное Max'омъ Schultze, считаетъ хотя и вѣроятнымъ, но требующимъ дальнѣйшаго подтвержденія.

Въ 1867-мъ году Franz Eilhard Schultze <sup>1)</sup> въ статьѣ «Epitel und Drüsenzellen» подвергъ новой переработкѣ все извѣстное объ эпидермисѣ миногъ и сравнилъ его съ эпидермисомъ другихъ рыбъ. Эта работа, одна изъ самыхъ обстоятельныхъ по данному вопросу, касается всѣхъ составныхъ частей эпидермиса и взгляды, высказанные Franz'омъ Schultze, до сихъ поръ еще признаются большинствомъ зоологовъ. Fr. Schultze различаетъ въ эпидермисѣ Petromyzon четыре различныхъ рода клѣтокъ: Stachel- und Riffzellen, Becherzellen, Kolben и Körnzellen.

Stachelzellen составляютъ главную массу эпидермическихъ клѣтокъ и отъ всѣхъ остальныхъ элементовъ отличаются присутствіемъ по своимъ краямъ чрезвычайно мелкихъ зубчиковъ, служащихъ съ одной стороны для соединенія отдѣльныхъ клѣтокъ между собою, съ другой для прикрѣпленія ихъ къ cutis. По ихъ формѣ можно различать самый глубокій палисадный слой, состоящій изъ вытянутыхъ цилиндрическихъ клѣтокъ, средній слой, состоящій изъ неправильныхъ полигональныхъ клѣтокъ, и наконецъ самый верхній слой, клѣтки котораго имѣютъ болѣе или менѣе сплюсненную форму и съ наружной стороны снабжены пористой кутикулой. Только въ нѣкоторыхъ мѣстахъ кожи Petromyzon, какъ то на губахъ и средней полосѣ брюха, нарушается такое расположеніе Stachelzellen и поверхностныя клѣтки не несутъ кутикулы, а претерпѣваютъ измѣненіе,

---

<sup>1)</sup> *Frans Eilhard Schultze. Epitel und Drusenzellen. Archiv für Mikroskopische Anatomie. III Band, 1867.*



сходное съ ороговъніемъ, постепенно отваливаются и замѣняются новыми: «Auch hier machen diese obersten Zellen ganz den Eindruck, als ob sie sich ununterbrochen abzulösen und beständig durch neue, von unten nachdrückende Elemente ersetzt zu werden bestimmt sein» (стр. 140).

Второй родъ клѣтокъ—Becherzellen, гомологичный Schleimzellen Leydig'a, образуется изъ обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ путемъ перерожденія. Это клѣтки пузырячатой формы; верхняя вздутая часть которыхъ (Theca) наполнена жидкою, прозрачною мелкозернистою массою, а нижняя, иногда нѣсколько оттянутая часть представляетъ остатокъ неизмѣненной плазмы съ болѣе или менѣе разрушеннымъ ядромъ. Снаружи такихъ клѣтокъ ясно замѣтна оболочка, имѣющая на верхнемъ концѣ круглое отверстіе. Becherzellen чаще всего встрѣчаются въ верхнихъ слояхъ эпидермиса и отверстіемъ своимъ открываются на наружную поверхность кожи, тѣ же клѣтки, которыя находятся въ среднихъ слояхъ, отверстія не имѣютъ и значительно меньше по своимъ размѣрамъ. Функція этихъ клѣтокъ внѣ всякаго сомнѣнія слизевыдѣлительная, причемъ слизь, выступая изъ отверстія, покрываетъ собою всю кожу рыбы. Впрочемъ, должно замѣтить, что вышеописанныя клѣтки у миногъ развиты значительно слабѣе чѣмъ у остальныхъ рыбъ и представляютъ нѣкоторую особенность: «Eigenthümlich verhalten sich in dieser Hinsicht manche Becherzellen des Flussneunauges, welche obwohl in der äussersten Lage der Oberhautzellen gelegen und die Oberfläche erreichend, doch noch keine ausgebildete Theca und auch keine einfache scharf begrenzte obere Oeffnung sehen lassen»... (стр. 150). Однако у миногъ встрѣчаются и вполне обыкновенныя кубковидныя клѣтки, снабженныя отверстіемъ.

Клѣтки третьяго рода—Kolben (колбы) имѣютъ въ общемъ форму и строеніе, сходныя съ описаніемъ Max'a Schultze и H. Müller'a, съ той только разницей, что внутренняя полость колбъ, наполненная мелко-зернистой плазмой, по описанію Franz'a Schultze достигаетъ иногда гораздо болѣе значительныхъ размѣровъ, а самыя колбы въ нѣкоторыхъ случаяхъ имѣютъ на верхнемъ концѣ выводное отверстіе. Эта особенность, а также то обстоятельство, что подхожденіе нервовъ къ колбамъ не можетъ считаться доказаннымъ, заставили Fr. Schultze приписать колбовиднымъ элементамъ секреторную функцію.

Содержимое колбы, по его предположенію, по временамъ изливается изъ выводнаго отверстія и, распространяясь между выпележащими клѣтками, достигаетъ наружной поверхности кожи. Нѣсколько иначе происходитъ у *P. Planeri*, гдѣ сама колба можетъ распусться подъ вліаніемъ секрета кубковидныхъ клѣтокъ: «Hier heben sich im Gegendheil die gleichmässig lichtbrechenden Kolben in kolossaler Menge von der Cutis ab und rücken unter allmählicher Aenderung ihrer Masse an die Oberfläche, wo sie bei endlichen Ausfallen in die von den Becherzellen gelieferte Schleimschicht gerathen und sich dasselbst wahrscheinlich auflösen» (стр. 161).

Послѣдній родъ клѣтокъ—зернистыя клѣтки (*Körnerzellen*) принадлежатъ исключительно миногамъ и не встрѣчаются у другихъ рыбъ. Это по большей части кругловатыя клѣтки съ крупнозернистымъ содержимымъ и однимъ ядромъ. Вокругъ клѣтки замѣчается довольно плотная оболочка, воронкообразно выдающаяся въ мѣстѣ выхода отростковъ. Отростки, состоящіе изъ гомогеннаго вещества, въ числѣ отъ 2—4-хъ, входятъ внутрь клѣтки, гдѣ и соединяются другъ съ другомъ, образуя рѣзко ограниченныя особыя образования «*Zirkelkopfähnliche Gebilde*», между тѣмъ какъ свободно торчащіе изъ клѣтки нитеобразные концы ихъ направляются внизъ, гдѣ и упираются въ поверхность *cutis*. *Fr. Schultze* считаетъ эти клѣтки нервными.

Въ этой же статьѣ *Fr. Schultze* даетъ описаніе пигментныхъ клѣтокъ, встрѣченныхъ имъ въ кожѣ нѣкоторыхъ прѣсноводныхъ рыбъ, но не миноги. Клѣтки эти, снабженныя оболочкой и сильно вѣтвящіяся, наполнены мелкими зернышками пигмента. Пигментныя клѣтки обладаютъ способностью мѣнять свою форму и встрѣчаются нормально въ нижнемъ слоѣ *cutis*, но иногда, вѣроятно случайно, попадаютъ и въ эпидермисъ.

*Langerhans* <sup>1)</sup> въ монографіи *Petromyzon Planeri* (1873 г.) даетъ нѣкоторыя новыя указанія объ элементахъ, входящихъ въ составъ эпидермиса этого вида миноги. По его изслѣдованію эпидермисъ состоитъ изъ клѣтокъ, названныхъ *Franz'омъ Schultze Stachelzellen* и имѣющихъ очень неправильную, изрѣзанную форму, причемъ клѣтки средняго слоя снизу вытягиваются въ отростокъ, направляю-

---

<sup>1)</sup> *Dr. Paul Langerhans. Untersuchungen über Petromyzon Planeri. 1873.*

щійся къ cutis. Среди обыкновенныхъ, вышеописанныхъ клѣтокъ встрѣчаются небольшія пигментированныя круглыя клѣтки (Rundzellen), имѣющія по своему виду большое сходство съ хроматофорами личинокъ саламандры. Поверхностныя эпидермическія клѣтки снабжены пористой кутикулой, нѣкоторыя же изъ нихъ имѣють кромѣ того еще нѣсколько неподвижныхъ рѣсничекъ вѣдряющихся утолщеннымъ концомъ въ кутикулу. Такія рѣснитчатыя клѣтки Langerhans считаетъ остаткомъ когда-то покрывавшаго все тѣло миноги рѣснитчатого покрова. На отдѣльныхъ мѣстахъ тѣла, какъ то на сосочкахъ губъ, на спинномъ плавникѣ и въ менѣе значительномъ количествѣ по всей поверхности кожи встрѣчаются между клѣтками, снабженными кутикулой, отдѣльныя клѣтки нѣсколько вытянутой формы съ ядромъ, помѣщаемымся въ нижней вздутой части клѣтокъ. На верхней суженной части послѣднихъ сидитъ пучекъ волосковъ, а нижній конецъ ихъ иногда снабженъ направленнымъ къ cutis тонкимъ отросткомъ. Подобные элементы по своей формѣ и по присутствію на нихъ волосковъ по мнѣнію Langerhans'a принадлежатъ къ нервнымъ осязательнымъ клѣткамъ. Becherzellen у P. Planchi Langerhans не нашелъ и по его наблюденіямъ кутикула сплошь покрываетъ тѣло миноги: «Die Bauchkante des kleinen Neunages besitzt ganz in der gleiche Weise, wie die übrige Haut, einen Cuticularsaum, und Becherzellen mit offener Mündung habe ich nie in der Haut des Neunages gesehen» (стр. 16). Относительно строенія зернистыхъ и колбовидныхъ клѣтокъ Langerhans согласенъ съ Fr. Schultze, но не раздѣляетъ его мнѣніе о секреторной функціи послѣднихъ, такъ какъ никогда не наблюдалъ нахожденія колбъ въ верхнемъ слое эпидермиса, слизиотдѣлительную же функцію приписываетъ всѣмъ несущимъ кутикулу клѣткамъ.

Во второй половинѣ семидесятыхъ годовъ (1876 г.) появилась работа Foettinger'a <sup>1)</sup>, въ которой дано детальное описаніе эпидермиса миноги. Авторъ различаетъ въ эпидермисѣ пять различныхъ родовъ клѣтокъ: клѣтки эпидермическія обыкновенныя, кубовидныя, колбовидныя (по его терминологіи палицеобразныя—les cellules en massue), зернистыя и вкусовыя. Обыкновенныя клѣтки измѣняются по формѣ въ зависимо-

---

<sup>1)</sup> Foettinger. Recherches sur la structure de l'épiderme des Cyclostomes. Bulletin de l'Académie royale de Belgique. 2-me serie, t. LXI. 1876.

сти отъ мѣста, занимаемаго ими въ эпидермисѣ. Такъ, клѣтки нижнихъ слоевъ имѣютъ вытянутую форму и въ разрѣзѣ представляются полигональными. Foettinger называетъ ихъ призматическими (*les cellules prismatiques*) и какъ характерную ихъ особенность отмѣчаетъ дѣленіе ихъ и стоящее въ связи съ этимъ дѣленіемъ поднятіе вновь образующихся клѣтокъ въ болѣе верхніе слои. Клѣтки среднихъ слоевъ стебельчатая (*les cellules stipitées*) имѣютъ нѣсколько болѣе большой размѣръ и снабжены отросткомъ или ножкой, вклинивающейся между вышеупомянутыми клѣтками. Форма какъ тѣла ихъ, такъ и ножки значительно варьируетъ. Въ болѣе верхнихъ слояхъ встрѣчаются клѣтки, похожія на стебельчатая, но безъ отростка, поверхностныя же клѣтки снабжены пористой кутикулой. Описанныя Franz'омъ Schultze шипы (*Stachel und Riff*) Foettinger замѣчалъ очень рѣдко и то только на неразъединенныхъ клѣткахъ. Относительно кубовидныхъ клѣтокъ Foettinger согласенъ съ Fr. Schultze и изъ его описанія интересно только указаніе штриховатости на верхней, снабженной отверстіемъ части кубовидныхъ клѣтокъ, достигшихъ поверхности эпидермиса: «*ce col présente parfois une faible striation longitudinale*» (стр. 614). Колбовидныя клѣтки имѣютъ оболочку и содержимое, состоящее изъ имѣющихъ желатинообразную консистенцію изогнутыхъ пластинокъ вставленныхъ одна въ другую: «*Ce contenu paraît être formé d'une série de lamelles emboîtées les unes dans les autres...*» (стр. 673) Внутри этихъ клѣтокъ находится мелкозернистая протоплазма съ двумя ядрами. По внѣшней формѣ можно различить три возрастныя видоизмѣненія колбовидныхъ клѣтокъ, между которыми, впрочемъ, существуютъ всѣ переходы. Наболѣе молодыя колбы имѣютъ овоидное или полусферическое тѣло, нѣсколько расширеннымъ концомъ котораго онѣ прикрѣпляются къ *cutis*. Взрослыя колбы позволяютъ различить верхнюю вздутую часть—тѣло клѣтки съ концентрическою штриховатостью и ножку съ продольной штриховатостью. Толщина этой ножки варьируетъ въ значительныхъ предѣлахъ и иногда бываетъ не толще отростковъ зернистыхъ клѣтокъ. Наконецъ, послѣдняя разновидность колбъ имѣетъ вытянутую узкую или лентообразную форму и только продольную штриховатость. Верхній конецъ такихъ колбъ слегка вздутъ, но тѣло не дифференцировано. Такая форма принадлежитъ болѣе старымъ клѣткамъ. Первоначальное развитіе колбъ протекаетъ прибли-

зительно такимъ образомъ, какъ описываетъ Н. Müller, но на самыхъ раннихъ стадіяхъ у *Ammocoetes*, не описанныхъ этимъ авторомъ, Foettinger замѣчалъ вмѣсто обычныхъ двухъ ядеръ только одно. Когда колбовидныя клѣтки достигаютъ извѣстнаго возраста, содержимое ихъ подымается кверху, прорываетъ поверхностный слой, выходитъ изъ эпидермиса и разстилается по поверхности кожи, причемъ ядра пропадаютъ. На мѣстѣ выступившихъ наружу колбовидныхъ клѣтокъ остается нѣкоторое количество вакуолей, наполненныхъ прозрачною жидкостью, но безъ ядеръ: «on voit qu'il existe un certain nombre de vacuoles remplies d'un liquide clair, mais dont les contours sont légèrement granuleux. Il n'y a pas de noyau à leur intérieur...» (стр. 629). Такимъ образомъ колбовидныя клѣтки должно считать железистыми, но рѣзко отличающимися по способу выдѣленія секрета отъ обыкновенныхъ железистыхъ клѣтокъ, такъ какъ онѣ сами выходятъ на наружную поверхность кожи. Зернистыя клѣтки по Foettinger'у имѣютъ описанную Fr. Schultze структуру за исключеніемъ сходнаго съ головкой циркуля соединенія отростковъ. Подобная картина можетъ получиться только при извѣстномъ положеніи клѣтки, на самомъ же дѣлѣ гомогенное содержимое отростковъ внутрь клѣтокъ не проникаетъ. Зернистыя клѣтки происходятъ изъ обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ, на что во-первыхъ указываетъ способъ ихъ прикрѣпленія къ *cutis*, сходный съ прикрѣпленіемъ стебельчатыхъ клѣтокъ, и во-вторыхъ нахождение въ глубокихъ слояхъ эпидермиса клѣтокъ, прикрѣпленныхъ къ *cutis* и съ виду похожихъ на обыкновенныя клѣтки, но имѣющихъ болѣе крупную зернистость. Наконецъ, между такими молодыми клѣтками и взрослыми зернистыми клѣтками существуютъ всѣ переходы. Вопросъ о функціи этихъ клѣтокъ Foettinger считаетъ нерѣшеннымъ. Вкусовыя клѣтки (*cellules gustatives*) представляютъ нѣкоторую аналогію съ рѣснитчатыми клѣтками Langerhans'a, и отличаются отъ нихъ главнымъ образомъ отсутствіемъ рѣсничекъ. По формѣ своей ближе всего онѣ подходятъ къ нервнымъ клѣткамъ, описаннымъ Löwen'омъ и Schwalbe у млекопитающихъ. Форма этихъ элементовъ удлинненная съ двумя выростами, периферическимъ и центральнымъ; въ срединѣ находится овальное тѣло, почти все заполненное ядромъ. Верхній отростокъ обыкновенно толще нижняго. Вкусовыя клѣтки встрѣчаются разсѣянными по всему тѣлу миноги и вѣроятно исполняютъ функцію органовъ вкуса.

Въ 1889-мъ году Погожевъ <sup>1)</sup> опубликовалъ новыя данныя относительно строенія колбовидныхъ образованій. Соглашаясь съ Мах'омъ Schultze какъ въ описаніи внѣшней формы, такъ и относительно нервной природы этихъ элементовъ, Погожевъ приравниваетъ ихъ къ осязательнымъ тѣльцамъ Расини, Herbst'a и Grandgè. Поводомъ къ такому сравненію служитъ внутренняя структура колбъ, которыя по описанію Погожева состоятъ изъ оболочки и внутренняго цилиндра. Оболочка имѣетъ концентрическіе штрихи, на которыхъ замѣтны мелкія точки, похожія на эндотелиальныя кѣтки. Внутренній цилиндръ состоитъ изъ тѣла, имѣющаго форму колбы съ едва замѣтными чешуйками или точечками и двумя кѣтками въ своей верхней части. Отъ этого цилиндра идетъ книзу волокно, мѣстами прерывающееся и какъ бы унизанное утолщеніями и составляющее по мнѣнію Погожева осевой нервной цилиндръ. Такимъ образомъ внутренній цилиндръ служитъ подушкой, въ которую входятъ нервы, а кѣточки (ядра прежнихъ авторовъ) конечными аппаратами чувствительныхъ нервовъ. Подобная структура колбъ выступаетъ только при обработкѣ золотомъ и, какъ признается самъ Погожевъ, далеко не ясно и не всегда, однако Погожеву, подобно предшествующимъ авторамъ, не удалось прослѣдить подхожденія нервовъ къ этимъ образованіямъ. Что касается зернистыхъ кѣтокъ, то Погожевъ считаетъ ихъ однокѣточными железами, чему доказательствомъ служитъ между прочимъ замѣченное имъ выходеніе зернышекъ черезъ разрывъ кѣточной оболочки: «Es gelang uns mehrmals zu beobachten, wie nach Berstung der Zellhüllen aus den gebildeten Oeffnungen eine Menge Körner hervortrat» (стр. 119). Кромѣ этихъ образованій Погожевъ упоминаетъ кубковидныя кѣтки и особенныя нервныя кѣтки (Sinneszellen) съ маленькимъ тѣломъ, книзу сильно вытянутымъ, а сверху имѣющимъ длинный, похожій на нить, отростокъ. Кѣтки эти разбросаны по всей поверхности тѣла, но главнымъ образомъ встрѣчаются въ такъ называемыхъ «Grübchen» боковой линіи. Обыкновенныя эпидермическія кѣтки по наблюденію Погожева не имѣютъ описанныхъ Fr. Schultze шиповъ и края кѣтокъ гладки. Между кѣтками находится тонкая прослой-

---

<sup>1)</sup> L. Pogojeff. Ueber die Haut des Neunauges. Archiv für Mikroskopische Anatomie, 1889.

ка безструктурной межклеточной субстанции. Эпидермис отдѣленъ отъ cutis перепонкой (Basalmembran), состоящей изъ сплетенія тончайшихъ соединительно-тканыхъ волоконъ.

За самое послѣднее время въ трудахъ Retzius'a <sup>1)</sup> появилось нѣсколько замѣтокъ по поводу периферическихъ нервныхъ окончаній въ кожѣ Petromyzon. Ему удалось при помощи обработки по методу Golgi прослѣдить подходеніе нервовъ къ эпидермису и затѣмъ развѣтвленіе ихъ между эпидермическими клетками. Нервные волокна, пересѣкая cutis подъ прямымъ или близкимъ къ прямому угломъ, подходятъ къ нижней поверхности эпидермиса и здѣсь, развѣтвляясь по выраженію Retzius'a «etwa wie Arme der alten Kirchenleuchter», направляются своими вѣтвями частью въ верхніе слои эпидермиса, частью же послѣ нѣсколькихъ повторныхъ дихотомическихъ вѣтвленій свободно оканчиваются между клетками нижнихъ слоевъ. Вѣтви, направляющіяся къ наружной поверхности кожи, также вѣтвятся и, не доходя до поверхности, оканчиваются подобно первымъ интерцеллюлярно. Конечныя вѣточки имѣютъ варикозное строеніе и иногда передъ окончаніемъ образуютъ цѣлый пучекъ коротенькихъ тонкихъ вѣточекъ. Кромѣ такихъ вѣтвящихся нервовъ, Retzius описываетъ также рѣзкоокрашящіяся въ черный цвѣтъ при обработкѣ по Golgi «Geschmackzellen» и полигональныя клетки поверхностныхъ слоевъ, часто принимающія такую же черную окраску, однако подходенія къ вкусовымъ клеткамъ нервовъ ему не удалось прослѣдить.

Резюмируя все извѣстное о строеніи кожи Petromyzon, можно видѣть, что взглядъ на строеніе эпидермиса, несмотря на многочисленныя и тщательныя изслѣдованія, остается до сихъ поръ не вполне выясненнымъ и различные авторы даютъ описаніе входящихъ въ составъ эпидермиса элементовъ сходное между собою только въ общихъ чертахъ. Въ виду существующихъ разногласій для удобства дальнѣйшаго изложенія необходимо выяснитъ, что собственно должно считать вполне установленнымъ и что еще остается спорнымъ. До сихъ поръ въ эпидермисѣ много описаны слѣдующіе элементы: обыкновенныя эпидермическія клетки, клетки кутикулярныя, кутикуляр-

---

<sup>1)</sup> Biologische Untersuchungen von Prof. Gustaf Retzius. Band III, 1892. Die sensiblen Nervenendigungen in der Haut des Petromyzon.

Уч. Зап. Евр.-Ист. отд., выд. 18.

ныя клѣтки съ рѣсничками, кубковидныя клѣтки, колбы, зернистыя клѣтки, три рода нервныхъ клѣтокъ, круглыя клѣтки и цѣлая съѣ свободныхъ нервныхъ окончаній.

Описаніе эпидермическихъ обыкновенныхъ клѣтокъ въ общихъ чертахъ мы находимъ уже у самыхъ раннихъ авторовъ, но первое детальное описаніе ихъ дано Fr. Schultze, который далъ имъ названіе «Stachel- und Riffzellen». Изъ послѣдующихъ авторовъ это ученіе Fr. Schultze о шипахъ (Stachel und Riff) поддерживается Langerhans'омъ, но уже Foettinger менѣе рѣшительно высказываетъ за существованіе соединительныхъ шиповъ у эпидермическихъ клѣтокъ и, наконецъ, Погожевъ совсѣмъ отрицаетъ такой способъ соединенія клѣтокъ между собою и связующую роль приписываетъ межклеточной субстанціи. Вмеѣстѣ съ тѣмъ всѣ авторы согласны въ описаніи измѣненія формы этихъ клѣтокъ отъ болѣе вытянутой въ глубокихъ слояхъ до нѣсколько сплюснутой въ слояхъ верхнихъ. Существованіе пористой кутикулы на внѣшней сторонѣ поверхностныхъ клѣтокъ признается всѣми авторами, начиная съ Leuckart'a. Что же касается до клѣтокъ, несущихъ кромѣ кутикулы неподвижныя рѣснички, то онѣ описаны только однимъ авторомъ (Langerhans) для P. Planeri.

Кубковидныя клѣтки впервые описаны у миногъ Fr. Schultze и послѣ него присутствіе ихъ въ кожѣ этой рыбы констатировано Foettinger'омъ и Погожевымъ. Въ противорѣчій съ этими показаніями стоятъ изслѣдованія Langerhans'a, который не только самъ не нашелъ ихъ, но даже подозреваетъ, что и Fr. Schultze впалъ въ ошибку, описывая ихъ у миногъ: «F. E. Schultze ist in der Angabe derselben zwar sehr vorsichtig, ich möchte sagen, misstrauisch, und betont, dass gerade beim Neunauge Uebergänge zwischen den offenen Becherzellen und den Cuticularzellen sich finden...» (стр. 16).

Наибольшее вниманіе почти у всѣхъ изслѣдователей обращено на колбовидныя образованія, но, не смотря на это, строеніе и главнымъ образомъ физиологическая функція ихъ остаются вполнѣ загадочными. Только общая форма ихъ и существованіе слоистости признается всѣми гистологами, между тѣмъ какъ видоизмѣненія формы описаны у большинства авторовъ различно. Совершенно особнякомъ стоитъ работа Погожева, который считаетъ эти элементы не одно-



клеточными, но сложными многоклеточными образованиями, и особенно труднымъ представляется согласовать противорѣчивыя показанія Foettinger'a и Погожева, тѣмъ болѣе, что послѣдняя работа написана вполне независимо отъ первой. Относительно физиологической природы этихъ элементовъ мы видимъ два главныхъ взгляда: по первому они являются секреторными органами (Kölliker,] F. E. Schultze, Foettinger), по второму взгляду они принадлежатъ къ концевымъ аппаратамъ периферическихъ нервовъ (M. Schultze, Погожевъ); остальные авторы воздерживаются отъ высказыванія какого-нибудь опредѣленнаго мнѣнія объ ихъ функции. Что касается зернистыхъ клетокъ, то въ морфологическомъ смыслѣ описаніе ихъ у всѣхъ авторовъ довольно сходно и можно указать только на способъ соединенія отростковъ внутри клетки, описанный Fr. Schultze и отрицаемый всѣми другими гистологами, но и это противорѣчіе удовлетворительно разрѣшается изслѣдованіями Foettinger'a. Однако не смотря на то, что форма зернистыхъ клетокъ подробно описана, физиологическая природа ихъ остается темною и большинство гистологовъ осторожно избѣгаетъ категорическаго рѣшенія этого вопроса, высказанныя же предположенія дѣлятся такъ же, какъ и въ вопросѣ о природѣ колбъ, на двѣ группы: Kölliker и Погожевъ видятъ въ нихъ одноклеточныя железы, между тѣмъ какъ Fr. Schultze и Langerhans считаютъ ихъ нервными клетками.

Кромѣ этихъ основныхъ элементовъ эпидермиса отдѣльными авторами указанъ еще цѣлый рядъ образований, преимущественно нервной природы. Сюда относятся рѣснитчатыя клетки Langerhans'a и вкусовыя клетки Foettinger'a, которыя различаются между собою только присутствіемъ или отсутствіемъ волосковъ. Къ числу подобныхъ же клетокъ должно отнести и вкусовыя клетки Retzius'a. Что касается до свободныхъ нервныхъ окончаній, то Retzius описываетъ цѣлую сеть тонкихъ нервныхъ волоконъ, пронизывающихъ эпидермисъ и оканчивающихся всегда интерцеллюлярно. Наконецъ Langerhans'омъ описаны у P. Plapergі еще круглыя клетки (Rundzellen), но существованіе ихъ опровергнуто работой Foettinger'a, доказавшаго, что эти клетки ничто иное, какъ элементы крови, попавшіе въ эпидермисъ.

Гораздо меньше изслѣдованій встрѣчаемъ мы относительно прочихъ кожныхъ слоевъ, что объясняется, можетъ быть, простотою

строения ихъ и довольно точнымъ описаніемъ даннымъ уже Rathke и затѣмъ подтвержденнымъ Fr. Schultze. Изъ новѣйшихъ авторовъ Погожевъ указалъ на существованіе между эпидермисомъ и cutis основной перепонки, а Retzius'у удалось прослѣдить проходящіе черезъ cutis нервы <sup>1)</sup>).

Прежде чѣмъ перейти къ изложенію результатовъ собственной работы, считаю необходимымъ указать главные методы обработки, которыми я пользовался въ своихъ изслѣдованіяхъ. Такъ какъ главной задачей моей была провѣрка разнорѣчивыхъ показаній прежнихъ гистологовъ, то естественно необходимымъ условіемъ для правильности заключеній было примѣненіе указанныхъ ими методовъ, но въ послѣдствіи сравнительная оцѣнка результатовъ, полученныхъ при той или другой обработкѣ, заставила меня предпочесть только нѣкоторые изъ нихъ, какъ вызывающіе наименьшее нарушеніе въ строеніи тканей. Реактивы по тѣмъ цѣлямъ, которыя имѣлись мною въ виду при ихъ употребленіи, можно раздѣлить на три группы. Къ первой группѣ принадлежатъ фиксирующіе реактивы, т.-е. тѣ, которые позволяютъ разсматривать ткани въ ихъ естественномъ соотношеніи, ко второй мацерирующіе или изолирующіе реактивы и къ третьей тѣ, которые реагируютъ на какую-нибудь отдѣльную группу тканей и тѣмъ позволяютъ отличить ее въ сомнительныхъ случаяхъ.

Для первой цѣли я употреблялъ главнымъ образомъ концентрированный растворъ сулемы или сулему съ хлористой платиной въ обычной пропорціи. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ результаты получались наиболѣе удачныя: отдѣльные элементы оставались въ ненарушенномъ взаимномъ отношеніи и въ наименѣе измѣненномъ видѣ, насколько можно заключить по сравненію съ живою тканью. Хорошіе результаты получались также при фиксированіи въ 70° спирту съ прибавленіемъ іода и постепеннымъ повышеніемъ концентрации. Менѣе удачныя результаты давала фиксація въ Мюллеровской жидкости, такъ какъ дѣйствіе ея слишкомъ мацерирующее. Какъ изолирующій реактивъ служила мнѣ Мюллеровская жидкость или третной спиртъ. Послѣдній реактивъ удобнѣе, такъ какъ позво-

---

<sup>1)</sup> Взглядомъ Leydig'a я къ сожалѣнію не могъ изложить, такъ какъ Retzius, ссылаясь на его работу, не указываетъ заглавія этой работы и времени ея появленія въ свѣтъ, и мнѣ, несмотря на все мое желаніе, не удалось ее достать.

ляетъ болѣе хорошую окраску. Наконецъ для третьей цѣли я применялъ импрегнацію серебромъ или золотомъ, причемъ въ первомъ случаѣ я пользовался какъ дѣйствіемъ  $\frac{1}{2}\%$  раствора азотнокислаго серебра на свѣжую ткань, такъ и серебреніемъ по такъ-называемому быстрому способу Golgi; для золоченія я употреблялъ методъ Ranvier.

Для окраски мною употреблялись борный карминъ, гематоксилинъ, гемакальцій, гемалаунъ и нѣкоторыя другія краски, но наилучшіе результаты получались при дифференціальной окраскѣ борнымъ карминомъ, гемалауномъ или какой-либо другой краской *in toto* и затѣмъ пикриновой кислотой на разрѣзахъ. Для изолированныхъ элементовъ хорошіе результаты получались при окрашиваніи пикрокарминомъ. При изслѣдованіи кубковидныхъ клѣтокъ особенно пригоднымъ оказались *metylen-blau* и *thionin*, указанныя проф. Нoyer'омъ какъ микрореакція на муцинъ <sup>1)</sup>. Остальная обработка, какъ-то заливка въ парафинъ и пр., производилась мною по обычнымъ способамъ.

Здѣсь же уместно оговорить, что для своихъ изслѣдованій я бралъ только живыхъ, находящихся въ полной силѣ миногъ и при консервировкѣ обращалъ особенное вниманіе на то, чтобы не повредить поверхностныхъ слоевъ эпидермиса.

Въ кожѣ *Petromyzon* различаются слѣдующіе слой: эпидермисъ, занимающій наружное положеніе; тотчасъ подъ нимъ и отдѣленный отъ него лишь тонкой перепонкой *cutis*; еще глубже залегаеетъ слой рыхлой подкожной клѣтчатки; между *cutis* и подкожной клѣтчаткой на окрашенныхъ частяхъ тѣла находится слой пигментныхъ клѣтокъ (Рис. 1-й и 2-й).

Основу эпидермиса, его остовъ составляютъ обыкновенныя эпидермическія клѣтки. Подробное описаніе ихъ формы дано Foettinger'омъ и миѣ мало что остается прибавить къ его описанію. Клѣтки эти лежатъ въ нѣсколько слоевъ другъ надъ другомъ, причемъ, говоря вообще, клѣтки высшаго слоя своими нижними концами вклиниваются между верхними частями нижележащихъ клѣтокъ. Такая правильность нарушается съ одной стороны существованіемъ въ эпидермисѣ другихъ образований, съ другой же стороны измѣненіемъ

---

<sup>1)</sup> Prof. H. Hoyer. Ueber den Nachweis des Mucins in Geweben mittelst der Färbenmethode. Archiv für Mikroskopische Anatomie, 1890.

самой формы эпидермических клѣтокъ отъ вытянутой въ нижнихъ слояхъ до округлой и даже плоской въ слояхъ верхнихъ (рис. 3-й). Клѣтки, примыкающія къ cutis имѣютъ форму неправильнаго цилиндра, призмы или веретена съ нижнимъ обрѣзаннымъ концомъ (рис. 4-й клѣтки a, b, c, d, e). Обращенная къ cutis поверхность ихъ имѣетъ слабо выраженную зубчатость. Эти клѣтки вполне соотвѣтствуютъ призматическимъ клѣткамъ (*cellules prismatiques*) Foettinger'a. Клѣтки второго ряда имѣютъ веретенovidную форму и иногда ихъ нижній конецъ вытянутъ какъ бы въ отростокъ или нить, достигающіе поверхности cutis и здѣсь прикрѣпляющіеся (рис. 4-й, клѣтки f, g, h). Клѣтки эти гомологичны стебельчатымъ клѣткамъ (*cellules stipitées*) вышеупомянутаго автора. Впрочемъ, уже во второмъ слое встрѣчаются также клѣтки не снабженныя такимъ отросткомъ и сходныя во всемъ съ клѣтками болѣе верхнихъ слоевъ. Въ среднихъ слояхъ мы встрѣчаемъ клѣтки въ общемъ веретенovidныя, но значительно варьирующія въ своихъ контурахъ (Рис. 4-й, клѣтки i, j, k, l). Всѣ только что описанныя клѣтки имѣютъ тонко-зернистое содержимое и снабжены овальнымъ ядромъ, довольно постоянно сохраняющимъ свою форму; онѣ еще вполне жизнѣдѣтельны, о чемъ можно заключить между прочимъ по наблюдаемому у нихъ процессу дѣленія. Особенно рѣзко замѣтно дѣленіе въ ядрахъ, въ которыхъ очень часто можно видѣть вмѣсто обычнаго одного ядрышка два, темно окрашивающихся ядрышка. Сравнительно рѣдко можно наблюдать дѣленіе ядра перетяжкой на двѣ части и еще рѣже дѣленіе всей клѣтки. Всѣ эти стадіи дѣленія можно видѣть на рис. 3-мъ. Приблизительно въ верхней трети эпидермиса замѣчается появленіе новой формы эпидермическихъ клѣтокъ, имѣющихъ округлую, какъ бы нѣсколько вздутую форму (рис. 4-й, клѣтки m, n, o, p). Ядра въ нихъ теряютъ свою правильную форму и часто прилегаютъ въ видѣ сплюсненнаго, рѣзко окрашивающагося комочка къ нижней стѣнкѣ клѣтки; содержимое ихъ также претерпѣваетъ измѣненіе и становится сѣтчатымъ или пузырчатымъ. Связь между клѣтками здѣсь значительно уже ослаблена, и промежутки между ними заполнены межкѣлочнымъ веществомъ. Съ наружной стороны эпидермисъ покрывается сплошнымъ слоемъ клѣтокъ, несущихъ на верхней своей поверхности пористую кутикулу. Форма кутикулярныхъ клѣтокъ чрезвычайно варьируетъ, и трудно указать, какая форма преобладаетъ.

Можно прослѣдить всѣ переходы отъ клѣтокъ плоскихъ, блюдцеобразныхъ, до имѣющихъ форму кубка, или даже широкогорлой колбочки (рис. 4, клѣтки g, s, t, u, v, w). En face онѣ представляются неправильно полигональными, но въ общемъ замѣчается стремленіе къ шестигранной формѣ (рис. 5-й). Содержимое кутикулярныхъ клѣтокъ показываетъ подобно предыдущимъ сѣтчатое строеніе, кутикула же имѣетъ болѣе твердую консистенцію и чрезвычайно слабо окрашивается обычными красящими веществами. Поры пронизываютъ кутикулу насквозь и особенно хорошо замѣтны съ поверхности, гдѣ онѣ представляются въ видѣ точекъ, а при болѣе сильномъ увеличеніи маленькихъ кружочковъ (рис. 5-й). Такое строеніе обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ имѣютъ описываемые клѣточные элементы у взрослыхъ мивогъ <sup>1)</sup>). Строеніе эпидермиса у *Amphocoetes* отличается главнымъ образомъ меньшей толщиной, такъ какъ у пескороекъ длиною въ три, четыре дюйма всего два или три слоя эпидермическихъ клѣтокъ. Другое существенное отличіе эпидермическихъ клѣтокъ пескороекъ заключается въ ихъ жизнѣдѣтельности, здѣсь даже клѣтки, несущія кутикулу, имѣютъ большія круглыя ядра. Форма обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ пескороекъ мало дифференцирована и всѣ клѣтки имѣютъ кругловатую или вздутую веретенообразную форму; поверхностная кутикула у *Amphocoetes* значительно тоньше, чѣмъ у взрослой мивогы. (рис. 6 а, b и с). Приростъ эпидермическихъ клѣтокъ происходитъ насчетъ клѣтокъ глубокихъ слоевъ, на что указываетъ энергичное дѣленіе ихъ въ этихъ слояхъ. Кутикулярныя клѣтки повидимому не смѣняются, кутикула же, разъ образовавшись на раннихъ стадіяхъ развитія животнаго, со временемъ только утолщается и, защищая лежащая глубже болѣе молодыя клѣтки отъ поврежденія, вслѣдствіе существованія поръ несколько не препятствуетъ газовому обмѣну черезъ кожу. Что касается до способа соединенія эпидермическихъ клѣтокъ между собою, то мнѣ представляется наиболѣе вѣроятнымъ соединеніе ихъ посредствомъ тонкихъ нитей (*Intercellular-Brücken*), которыя пронизываютъ находящееся между клѣтками склеивающее вещество и способствуютъ болѣе тѣсному скрѣпленію сосѣднихъ клѣ-

---

<sup>1)</sup> Въ моемъ распоряженіи имѣлось два вида: *P. fluviatilis* и *P. Wagneri*, по строенію кожи нѣтъ другъ отъ друга не отличающіеся.

токъ. Въ пользу такого мнѣнія говорить, во-первыхъ, рис. 5-й, на которомъ въ промежуткахъ между клѣтками замѣтны тонкія, какъ бы нитчатая перемычки. Во-вторыхъ, въ пользу такихъ мостиковъ можно привести существованіе на изолированныхъ клѣткахъ нѣкоторой лохматости (рис. 4-й, клѣтки а, е, к). Впрочемъ, съ полной достоверностью мнѣ не удалось этого доказать. Во всякомъ случаѣ существованія «Stachel und Riff» въ томъ видѣ, какъ ихъ рисуетъ Fr. Schultze я ни разу не видѣлъ, слабая же зазубренность нижней поверхности примыкающихъ къ cutis клѣтокъ, служитъ для прикрѣпленія ихъ къ основной перепонкѣ (Basalmembran).

На ряду съ вышеописаннымъ строеніемъ обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ, которое можетъ быть названо нормальнымъ, или, выражаясь точнѣе, наиболѣе часто встрѣчающимся, мнѣ пришлось наблюдать другое физиологическое состояніе эпидермиса, главною характерною особенностью котораго должно считать ослизненіе верхнихъ эпидермическихъ клѣтокъ. Сравнивая нормальный эпидермисъ (рис. 3-й) съ эпидермисомъ ослизненнымъ (рис. 1-й и 2-й), можно замѣтить, что между тѣмъ какъ болѣе глубокіе слои эпидермиса имѣютъ и тамъ и здѣсь вполне сходное строеніе, верхняя часть эпидермиса рѣзко различается между собою. Дѣйствительно, поверхностныя эпидермическія клѣтки въ первомъ случаѣ находятся въ близкомъ соприкосновеніи другъ съ другомъ, между тѣмъ какъ во второмъ случаѣ связь между ними нарушена, и онѣ плаваютъ въ окружающей ихъ слизи. Такое разобщеніе клѣтокъ влечетъ за собою и другія важныя измѣненія и прежде всего отмирание этихъ клѣтокъ. Контуры ихъ менѣе рѣзко обозначены, внутреннее содержимое разбухаетъ и придаетъ клѣткамъ пузырчатую форму, ядра имѣютъ видъ сплюснутыхъ комочковъ и находятся въ нижней части клѣтокъ, а иногда даже совсѣмъ пропадаютъ, словомъ, видъ этихъ клѣтокъ производитъ впечатлѣніе, какъ будто онѣ сами таютъ и постепенно расплываются. Другимъ естественнымъ слѣдствіемъ такого измѣненія эпидермиса является исчезновеніе кутикулярнаго слоя, элементы котораго, попадая въ общую слизь, также перерождаются и теряютъ свой характерный видъ. Кромѣ того, замѣчается нѣкій рядъ измѣненій въ другихъ эпидермическихъ элементахъ, о которыхъ будетъ говорить при описаніи этихъ элементовъ. О причинахъ такого перерожденія, а также о начальныхъ стадіяхъ этого процесса

будетъ удобнѣе говорить, когда зайдетъ рѣчь о зернистыхъ клѣткахъ.

Кромѣ обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ, составляющихъ, какъ выше сказано, остовъ эпидермиса, въ немъ находятся еще особыя образованія, такъ называемыя зернистыя клѣтки и колбовидные элементы. Что касается до кубковидныхъ клѣтокъ (Becherzellen), описанныхъ Fr. Schultze, Foettinger'омъ и Погожевымъ, то мнѣ не удалось найти ихъ у изслѣдованныхъ мною миногъ. Не довѣряя самому себѣ и думая, что мнѣ просто не удалось отличить ихъ отъ обыкновенныхъ окружающихъ клѣтокъ, я обратился къ изслѣдованію другихъ рыбъ. Изученіе кожи Torpedo, Anguilla, Acipenser ruthenus и нѣкоторыхъ другихъ рыбъ съ несомнѣнностью убѣдило меня въ отсутствіи кубковидныхъ клѣтокъ у миногъ. У всѣхъ названныхъ рыбъ кубковидныя клѣтки существуютъ съ такимъ постоянствомъ формы и микрохимическихъ свойствъ, что не представляется никакого труда отличить ихъ отъ всѣхъ другихъ элементовъ. Особенно ясные результаты получаются при окраскѣ метыленъ blau, послѣ предварительной окраски борнымъ карминомъ; достаточно на нѣсколько секундъ опустить разрѣзъ въ растворъ краски, чтобы вызвать яркое голубое окрашиваніе клѣтокъ, содержащихъ даже незначительное количество муцина, между тѣмъ какъ остальные эпидермическіе элементы вполне сохраняютъ окраску кармина. Послѣ того я снова принялся за отыскиваніе Becherzellen въ эпидермисѣ миногъ и опять безуспѣшно: непрерывная кутикулярная оторочка сплошь покрывала все тѣло животнаго, и рѣдкіе разрывы легко объяснялись механическимъ поврежденіемъ, но никакъ не существованіемъ выводнаго отверстія кубковидныхъ клѣтокъ. Впослѣдствіи я убѣдился, что за кубковидныя клѣтки прежними авторами принимались кутикулярныя клѣтки, которыя, будучи изолированы, иногда дѣйствительно представляютъ нѣкоторое внѣшнее сходство съ Becherzellen, наприм., клѣтка w на рисункѣ 4-мъ; еще легче могутъ ввести въ заблужденіе кутикулярныя клѣтки, начинающія разрушаться (рис. 7-й, клѣтки a, b и c). Только при болѣе тщательномъ разсматриваніи можно замѣтить, что то, что на первый взглядъ казалось шейкой кубковидной клѣтки, есть ни что иное, какъ сохранившаяся на клѣткѣ кутикула. Что такое толкованіе возможно, явствуетъ изъ рисунка Fr. Schultze (Таб. VIII, фиг. 2, клѣтка b) и

изъ оговорки Foettinger'a, что на шейкахъ нѣкоторыхъ кубковидныхъ клѣтокъ онъ замѣчалъ продольную штриховатость (кутикулярныя поры?)

Зернистыя клѣтки встрѣчаются у взрослыхъ миногъ въ двухъ верхнихъ третяхъ эпидермиса (рис. 3-й) и представляютъ собою грушевидное, округлое или продолговатое тѣло, снабженное нитевидными отростками. Число отростковъ, а также мѣсто ихъ выхода изъ тѣла клѣтки значительно варьируютъ, на наиболѣе часто число отростковъ колеблется отъ одного до трехъ, причемъ отходятъ они или отъ нижняго, обыкновенно суженнаго конца клѣтки, или отъ боковой, нѣсколько оттянутой ея части (рис. 8-й, клѣтки а—ш). Сами отростки иногда вѣтвятся (рис. 8-й, клѣтки i, l) и въ нѣкоторыхъ случаяхъ имѣютъ на нижнемъ своемъ концѣ небольшое раструбообразное расширение (рис. 8-й, клѣтки а, d, g). Зернистыя клѣтки состоятъ изъ тонкой оболочки, непосредственно переходящей на отростки, и внутренняго содержимаго, снабженнаго однимъ ядромъ съ ядрышкомъ. Содержимое въ большинствѣ случаевъ раздѣляется на двѣ части, постепенно переходящія одна въ другую. Верхняя часть клѣтки наполнена основной свѣтлой плазмой, въ которой заключена масса сильно преломляющихъ свѣтъ зернышекъ, въ нижней части клѣтки или, лучше сказать, въ мѣстахъ выхода отростковъ сохраняется часть неизмѣненной гомогенной плазмы, проникающей по всей вѣроятности и въ отростки. Впрочемъ, нерѣдко встрѣчаются клѣтки сплошь наполненныя зернышками. Такое разнообразіе формы зернистыхъ клѣтокъ, вѣтвленіе ихъ отростковъ и существованіе на ихъ нижнихъ концахъ раструбообразныхъ расширеній становится понятнымъ, если прослѣдить исторію развитія этихъ элементовъ. У *Amphocoetes* довольно часто среди обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ встрѣчаются клѣтки, сидящія на *cutis* и отличающіяся лишь большимъ размѣромъ и болѣе крупною зернистостью (рис. 6-й, фиг. b, клѣтка b.). Можно прослѣдить всѣ переходы отъ такихъ, еще сомнительныхъ зернистыхъ клѣтокъ къ клѣткамъ уже вполне получившимъ свою характерную форму только съ болѣе короткимъ отросткомъ. (рис. 6-й, фиг. c, клѣтка c.). Изъ этого можно заключить, что зернистыя клѣтки образуются изъ обыкновенныхъ путемъ перерожденія. Если затѣмъ такія перерожденныя клѣтки, постепенно увеличиваясь въ размѣрахъ, будутъ вытѣсняться сосѣдними



клетками и выдавливаются вверх, не теряя связи с cutis, то первоначально одинъ широкій нижній отростокъ давленіемъ сосѣднихъ клетокъ дѣлится на нѣсколько болѣе тонкихъ. Такъ какъ поднятіе зернистыхъ клетокъ въ верхніе слои происходитъ пассивно, то отростки ихъ, естественно, во время этого процесса растягиваются и становятся тоньше, и только самый нижній конецъ ихъ, прикрѣпленный къ cutis, противостоятъ такому растягиванію, чѣмъ и объясняется существованіе раструбообразнаго расширенія. Здѣсь происходитъ явленіе подобное тому, какое произойдетъ, если мы станемъ вытягивать гуттаперчевую трубку, укрѣпивъ неподвижно одинъ конецъ ея: трубка сузится, а укрѣпленный конецъ останется расширеннымъ. Вѣтвленіе отростковъ можетъ произойти въ томъ случаѣ, если часть клетки, отъ которой близко другъ отъ друга отходятъ два отростка, вытянется въ свою очередь. Такъ, если нижняя часть клетки а (рис. 8-й) вытянется, то получится одинъ вѣтвящійся отростокъ.

Что касается физиологической природы зернистыхъ клетокъ, то мнѣ представляется наиболѣе близкимъ къ истинѣ считать ихъ одноклеточными железами съ своеобразнымъ способомъ выдѣленія секрета. Такое предположеніе наиболѣе вѣроятно въ виду слѣдующихъ соображеній. Съ одной стороны у насъ нѣтъ никакого основанія считать эти элементы чувствующими нервными клетками, какъ предлагалось нѣкоторыми авторами, и такое предположеніе трудно вяжется съ тѣмъ обстоятельствомъ, что зернистыя клетки встрѣчаются въ огромномъ количествѣ и расположены въ два или даже три ряда другъ надъ другомъ. Съ другой стороны прямыя наблюденія показываютъ, что зернышки при разрывѣ оболочки могутъ выходить наружу (рис. 8-й, клетки а, b, k). Что такой разрывъ оболочки происходитъ и въ естественномъ состояніи, видно изъ рисунка 7-го, на которомъ можно прослѣдить всѣ переходы отъ неповрежденныхъ покрытыхъ оболочкою зернистыхъ клетокъ до вполне разрушившихся и выпустившихъ свое зернистое содержимое. Дальнѣйшая судьба содержимаго зернистыхъ клетокъ слѣдующая: оно проникаетъ въ промежутки между вышележащими клетками, разобщаетъ ихъ другъ отъ друга и, постепенно утрачивая свою зернистость, пріобрѣтаетъ характеръ слизи, въ которой плаваютъ эпидермическія клетки (рис. 1-й и 2-й). Такимъ образомъ, при помощи секрета зернистыхъ кле-

токъ происходитъ ослизненіе поверхностныхъ слоевъ эпидермиса, на что между прочимъ указываетъ также почти полное отсутствіе зернистыхъ клѣтокъ въ эпидермисѣ, претерпѣвшемъ вышеупомянутый процессъ. Содержимое зернистыхъ клѣтокъ по своему составу отличается отъ муцина, такъ какъ совершенно иначе относится къ реактивамъ и, какъ мнѣ кажется, приближается скорѣе къ жировымъ образованіямъ. На такое жировое перерожденіе указываетъ между прочимъ и отношеніе къ реактиву Флемминга, который благодаря присутствію осміевой кислоты окрашиваетъ зернышки въ темный, почти черный цвѣтъ, между тѣмъ какъ неизмѣнная плазма нижней части клѣтки почти нисколько не окрашивается (рис. 9-й, клѣтки а и b). О такомъ жировомъ перерожденіи высказываетъ предположеніе и Foettinger, наблюдавшій на-ряду съ обыкновенными мелкими зернышками болѣе крупныя, имѣвшія сходство съ каплями жира: «Leur (т. е. болѣе крупныхъ зернышекъ) position est très-superficielle; ils sont situés immédiatement sous la membrane cellulaire et paraissent être de petites gouttelettes de substance grasseuse» (стр. 642). Гораздо труднѣе опредѣлить роль нитевидныхъ отростковъ, такъ какъ считать ихъ за подходящіе нервы представляется неудобнымъ въ виду непосредственной связи ихъ съ клѣточнымъ содержимымъ. Граница между отросткомъ и клѣткой, замѣтная иногда на изолированныхъ элементахъ, при болѣе тщательномъ изслѣдованіи оказывается вызванною или дѣйствіемъ реактива или просто механическимъ поврежденіемъ. Кромѣ того, какъ совершенно вѣрно замѣчаетъ Foettinger, тогда пришлось бы допустить подходеніе къ одной клѣткѣ нѣсколькихъ нервовъ. Наконецъ, при такомъ предположеніи становится непонятнымъ существованіе ретрообразныхъ расширеній. Во всякомъ случаѣ высказанное мною предположеніе о физиологической функціи зернистыхъ клѣтокъ, хотя и опирается на непосредственныя наблюденія, нуждается въ дальнѣйшемъ подтвержденіи. Самый процессъ ослизненія верхнихъ эпидермическихъ слоевъ находитъ себѣ подтвержденіе только у наиболѣе старыхъ авторовъ, между тѣмъ какъ никто изъ новѣйшихъ гистологовъ не описываетъ подобныхъ процессовъ. Все это заставляетъ меня быть особенно осторожнымъ, тѣмъ болѣе, что изъ нѣсколькихъ изслѣдованныхъ мною миногъ только одинъ экземпляръ имѣлъ всю поверхность тѣла покрытую подобною слизью, у двухъ

экземпляровъ процессъ ослизненія только начинался, всѣ же остальные имѣли тѣло сплошь покрытое кутикулой. Отъ какихъ условій зависитъ измѣненіе эпидермиса мнѣ съ достовѣрностью не удалось рѣшить, но вѣроятнѣе всего, что этотъ процессъ стоитъ въ связи съ возрастомъ. Другое возможное объясненіе этого явленія, какъ процесса патологическаго и вызваннаго ненормальными условіями существованія въ неволѣ, становится мало вѣроятнымъ въ виду того, что ослизнившійся эпидермисъ наблюдался мною у миноги недавно пойманной, между тѣмъ какъ миноги, жившія въ акваріумѣ по нѣскольку недѣль и даже мѣсяцевъ, имѣли совершенно неповрежденную кутикулу. Если железистая природа зернистыхъ клѣтокъ подтвердится, то интересно выяснитъ отношеніе ихъ къ *Becherzellen* остальныхъ рыбъ, такъ какъ, въ случаѣ справедливости этого предположенія, онѣ функционально замѣняютъ отсутствующія у нихъ кубковидныя клѣтки.

Еще больше затрудненій встрѣчается при изслѣдованіи гистологической структуры колбовидныхъ элементовъ. Легче всего выяснитъ себѣ ихъ строеніе, если прослѣдить исторію ихъ образованія. У наиболѣе молодыхъ *Ammonoetes* (длиною въ два, три дюйма) можно иногда встрѣтить на поверхности *cutis* небольшой плоскій холмикъ сильно преломляющаго свѣтъ гомогеннаго вещества. Въ срединѣ этого холмика находятся два ядра, окруженныхъ мелкозернистой плазмой. У болѣе взрослыхъ *Ammonoetes* этотъ холмикъ нѣсколько вырастаетъ въ вышину (рис. 6-й, фиг. а, клѣтка а<sub>1</sub>) и вмѣстѣ съ тѣмъ позволяетъ на разрѣзахъ прекрасно видѣть, что центральная полость, наполненная мелкозернистой плазмой, простирается отъ вершины холмика до поверхности *cutis* и становится только нѣсколько уже въ нижнемъ отдѣлѣ. На стадіи еще болѣе поздней (рис. 6, фиг. в, клѣтка а<sub>2</sub>) нижній отдѣлъ полости значительно суживается и получаетъ видъ канала, между тѣмъ какъ верхній отдѣлъ становится объемистѣе. Подобный процессъ продолжается нѣсколько времени въ томъ же направленіи (рис. 6, фиг. с, клѣтка а<sub>3</sub>), но затѣмъ уже у взрослой миноги окружающее центральную полость гомогенное вещество начинаетъ обволакивать съ боковъ и затѣмъ сверху неизмѣненную плазму съ ядрами. Вмѣстѣ съ тѣмъ замѣчается усиленный ростъ колбы въ длину, причемъ верхняя часть ея вздувается, нижняя, наоборотъ, суживается. Такимъ образомъ, колбовид-

ные элементы постепенно проходят стадіи, изображенныя на рисункѣ 10-мъ въ послѣдовательности отъ а до h. Иногда замѣчается въ нижнемъ отдѣлѣ вздутой части колбы особенно сильное развитие зернистой плазмы, иногда же плазма скопляется близъ самой вершины колбы. Ядра помѣщаются во вздутой части колбы, по большей части близъ ея вершины, и почти всегда тѣсно прилегаютъ другъ къ другу. Замѣтно на изолированныхъ элементахъ отверстіе на вершинѣ колбы есть *Kunstprodukt*, и если разсматривать эти элементы *in situ* (рис. 1, 2, 3, 7), то легко убѣдиться, что никакого отверстія они не имѣютъ. Происхожденіе отверстій на изолированныхъ элементахъ становится понятнымъ, если представить себѣ, что края гомогеннаго вещества, обволакивая центральную плазму сверху, сходятся въ одной точкѣ, но не срастаются между собою, при дѣйствіи же мацерирующихъ реактивовъ нѣсколько разбухаютъ и расходятся, образуя отверстіе. Нижний конецъ вполнѣ развитыхъ колбъ нѣсколько расширенъ въ мѣстѣ прикрѣпленія къ *cutis*. Явленіе это легко поддается тому же объясненію, какъ и существованіе раструбообразнаго расширенія у отростковъ зернистыхъ клѣтокъ. Гомогенное вещество во время развитія колбы становится складчатымъ и морщинистымъ, причемъ направленіе этихъ морщинъ приблизительно такое, какое описано у *Foettinger*'а. На поперечныхъ разрѣзахъ (т. е. параллельныхъ поверхности эпидермиса) можно убѣдиться въ слоистости этого вещества, а также въ существованіи центрального канала въ нижней суженной части колбы.

Физиологическая природа колбовидныхъ элементовъ остается до сихъ поръ еще не вполнѣ выясненною. Высказанное *Foettinger*'омъ предположеніе о слизистомъ перерожденіи этихъ элементовъ мало согласуется съ нѣкоторыми особенностями ихъ гистологическаго строенія и, кромѣ того, мнѣ ни разу не пришлось наблюдать выходенія колбъ на наружную поверхность эпидермиса, снабженнаго кутикулой; если же мнѣ и приходилось встрѣчать въ верхнемъ ослизнившемся слое эпидермиса измѣненные остатки колбъ (рис. 1-й, клѣтка а), то это еще нисколько не указываетъ на ихъ железистую природу, такъ какъ подобное явленіе замѣчается далеко не всегда и можетъ быть объяснено отмираніемъ колбъ вслѣдствіе случайнаго разобщенія ихъ съ *cutis*, легко допустимаго въ виду общаго измѣненія въ строеніи эпидермиса. Много вѣроятнѣе предположеніе По-

гожева о принадлежности колбъ къ концевымъ аппаратамъ периферическихъ нервовъ. Правда существованіе эндотеліальной оболочки не можетъ считаться доказаннымъ, т. к. данные Погожевымъ рисунки схематичны, а изъ его описанія видно, что указанія на сложное многокѣлочное строеніе колбъ слишкомъ отрывочны и могли получиться случайно вслѣдствіе морщинистости гомогеннаго вещества, по крайней мѣрѣ такое объясненіе представляется мнѣ наиболѣе подходящимъ для того единственнаго случая, когда мнѣ на препаратѣ, обработанномъ реактивомъ Флемминга и окрашенномъ гемалауномъ, удалось замѣтить на поверхности колбъ точки и штрихи, окрашенные въ синій цвѣтъ и по своему расположенію нѣсколько напоминающіе рисунокъ Погожева (рис. 11-й) Способъ золоченія, особенно рекомендуемый Погожевымъ, также не далъ мнѣ указаній на подобное строеніе гомогеннаго вещества колбъ. Гораздо увѣреннѣе можно говорить о существованіи внутри колбы тонкаго нервнаго осевого цилиндра, такъ какъ даже при всякой обработкѣ можно видѣть тонкое волоконце, идущее внизъ отъ комочка мелкозернистой плазмы и образующее на своемъ пути слабые изгибы. Если на разрѣзахъ такое волоконце иногда прерывается, то это происходитъ оттого, что разрѣзъ тоньше діаметра изгибовъ волоконца. На разрѣзахъ, пересѣкающихъ колбу перпендикулярно ея длинѣ, всегда можно различить иногда чрезвычайно тонкій центральный каналъ, вокругъ котораго концентрическими слоями расположено гомогенное вещество. Природа этого волоконца долго оставалась для меня загадкою, пока, наконецъ, на препаратахъ, обработанныхъ по способу Golgi (рис. 12-й и 13-й, кѣтка а) не выяснилось его тончайшее строеніе. На рисункѣ 12-мъ соблюдены всѣ оттѣнки окраски, и можно видѣть, что, между тѣмъ какъ гомогенное вещество окрасилось сравнительно свѣтло, волоконце дало очень темную окраску и снабжено по своей длинѣ ясно замѣтными варикозными утолщеніями. Такая картина невольно заставляетъ считать это волоконце за осевой нервный цилиндръ. На рисункѣ 13-мъ разрѣзъ пришелся не такъ удачно, и волоконце замѣтно не ясно. Въ верхней части колбы находится какъ бы клубокъ темно окрашенной зернистой массы, болѣе тонкое строеніе которой мнѣ не удалось разобрать. Внутри колбовидныхъ образований на такихъ препаратахъ иногда замѣтно какое-то черное тѣло. Что это такое—сказать съ

точностью трудно, может быть, то, что обыкновенно называется ядрами колбы, а может быть это и «Kunstproduct». Здѣсь я считаю умѣстнымъ вообще сдѣлать нѣсколько замѣчаній по поводу серебрения по методу Golgi. Retzius описываетъ въ своей статьѣ окрашенныя въ рѣзко черный цвѣтъ длинныя, иногда проходящія черезъ весь эпидермисъ клѣтки и называетъ ихъ «Geschmackzellen», этимъ самымъ какъ бы отгѣняя ихъ нервную природу; но мнѣ думается, что нужно очень осторожно относиться къ той картинѣ, какую даетъ импрегнація серебромъ, и признавать за критерій нервной природы только почернѣнныя никакъ нельзя. На полученныхъ мною препаратахъ окрашенными въ ярко черный цвѣтъ являлись какъ обыкновенныя эпидермическія клѣтки (помѣченныя на рисункахъ буквою b) и зернистыя клѣтки (помѣченныя буквой c), такъ и колбы (помѣченныя буквою d), образованія же, названныя Retzius'омъ «Geschmackzellen» (на моихъ рисункахъ помѣченныя буквой e), какъ мнѣ кажется, даже нельзя признать за отдѣльныя клѣтки, по крайней мѣрѣ на препаратахъ, обработанныхъ по другимъ способамъ, мнѣ нигдѣ не приходилось наблюдать подобныхъ клѣтокъ. Такая неопредѣленность окраски становится понятной, если мы допустимъ, что серебро можег осаждаться во всѣхъ тонкихъ полостяхъ, трещинахъ и межклѣточныхъ пространствахъ. Это объясненіе становится особенно вѣроятнымъ въ виду того, что зернистыя клѣтки только покрыты черной корой осѣвшаго серебра, между тѣмъ какъ внутреннее содержимое ихъ окрашено въ обычный желтоватый цвѣтъ отъ хромовой кислоты, какъ это видно на клѣткахъ поврежденныхъ бритвой. Вопросъ о подхожденіи нервовъ къ колбовиднымъ образованіямъ, какъ мнѣ кажется, еще не можетъ быть рѣшенъ въ отрицательномъ смыслѣ, особенно въ виду того, что мнѣ удалось на препаратахъ, фиксированныхъ въ реактивѣ Флемминга, прослѣдить подхожденіе къ нижней части колбы тонкихъ волоконцеъ, весьма похожихъ на осевые нервные цилиндры. На рисункѣ 14-мъ изображенъ разрѣзъ, на которомъ соединительно-тканныя волокна cutis сохранились долько отчасти, между тѣмъ какъ нервныя волокна остались неповрежденными. Подобная картина наблюдалась мною многократно и не только на препаратахъ, обработанныхъ вышеупомянутымъ реактивомъ, но и на фиксированныхъ въ сулемѣ, только съ меньшею ясностью; такъ на рисункѣ

1-мъ и 2-мъ можно замѣтить свѣтлыя волоконца, подходящія къ колбамъ.

Что касается до свободныхъ нервныхъ окончаній, описанныхъ Retzius'омъ, то мнѣ не удалось получить при помощи серебрения по Golgi вполне той картины, какую онъ описываетъ, но, судя по обрывкамъ нервныхъ волоконъ, встрѣчающихся въ эпидермисѣ (рис. 13, f), можно заключить, что описаніе его вполне вѣрно.

Нервныхъ клѣтокъ, описанныхъ Погожевымъ (Sinneszellen) я не встрѣчалъ въ эпидермисѣ миногъ, и такъ какъ эти клѣтки указаны только въ видѣ изолированныхъ элементовъ, то можно предполагать, что онѣ попали въ число обычныхъ эпидермическихъ элементовъ случайно изъ особыхъ образований (Grübchen) при расщипываніи эпидермиса. Точно также не встрѣчалъ я клѣтокъ, описанныхъ Foettinger'омъ подъ именемъ «cellules gustatives»; то же, что Retzius называетъ «Geschmackzellen», какъ сказано выше, должно считать цѣлой группой обыкновенныхъ эпидермическихъ клѣтокъ, одѣтыхъ, какъ корою, слоемъ отложившагося серебра.

Такимъ образомъ, рассматривая эпидермисъ миногъ во всей совокупности его элементовъ, можно видѣть, что сообразно съ наружнымъ положеніемъ его и, слѣдовательно, непосредственнымъ соприкосновеніемъ съ внѣшней средой, въ немъ существуютъ двѣ чрезвычайно важныя для животнаго особенности. Одна изъ нихъ направлена къ тому, чтобы защитить тѣло животнаго отъ вреднаго вліянія внѣшней среды (кутикула и зернистыя клѣтки), другая, не менѣе важная, даетъ животному возможность ориентироваться въ окружающей обстановкѣ и стоитъ въ непосредственной связи съ нервной системой (колбовидныя образования и свободныя нервныя окончанія).

Между эпидермисомъ и нижележащимъ слоемъ cutis находится чрезвычайно тонкая перепонка (Basalmembran), которая, согласно описанію Погожева, состоитъ изъ сплетенія тончайшихъ соединительно-тканыхъ волоконцевъ. Изолировать эту перепонку чрезвычайно трудно, такъ какъ она плотно прилегаетъ къ cutis. Въ тѣхъ рѣдкихъ случаяхъ, когда удается рассматривать ее отдѣльно отъ cutis, можно различить на ней массу отверстій, которыя служатъ, вѣроятно, для прохождения нервовъ. Перепонка эта не гладкая а нѣсколько шероховатая, что объясняется способомъ прикрѣпленія къ

ней эпидермическихъ клітокъ, которыя вѣдряются въ нее своею нижнею бугристою поверхностью.

Cutis, чрезвычайно варьирующей по своей толщинѣ, состоитъ изъ нѣсколькихъ слоевъ параллельныхъ другъ другу соединительно-тканыхъ пучковъ. Направленіе волоконъ въ различныхъ слояхъ, говоря вообще, правильно чередуется по двумъ взаимно перпендикулярнымъ направленіямъ. Что волокна проходятъ только по двумъ направленіямъ, становится особенно рѣзко замѣтнымъ при расщипываніи cutis, такъ какъ разрывы въ немъ образуются всегда только по линіямъ другъ другу перпендикулярнымъ. Въ такомъ направленіи волоконъ можно убѣдиться также въ томъ случаѣ, когда слой cutis тонокъ, какъ наприм., у *Amphicoetes*, и волокна ясно просвѣчиваютъ. Такое правильное распредѣленіе волоконъ нѣсколько затемняется изрѣдка встрѣчающимися волокнами, идущими перпендикулярно поверхности тѣла. Cutis пересѣкаютъ нервныя волокна, которыя, подходя къ эпидермису, иногда вѣтвятся, какъ было описано *Retzius'*омъ и какъ приходилось наблюдать и мнѣ. Соединительно-тканый слой доставляетъ кожѣ необходимую прочность, такъ какъ онъ въ силу своихъ упругихъ свойствъ оказываетъ значительное сопротивление разрыву, существованіе же въ немъ главнымъ образомъ волоконъ, идущихъ только по двумъ направленіямъ, можно объяснить несложностью движеній самого животнаго.

Пигментный слой имѣется только на окрашенныхъ частяхъ тѣла и состоитъ изъ сильно вѣтвящихся клітокъ, наполненныхъ пигментными зернышками. Границь отдѣльныхъ клітокъ разобрать нельзя даже тамъ, гдѣ этотъ слой слабо развитъ, напр., у *Amphicoetes* (рис. 15-й), въ большинствѣ же случаевъ пигментныя клітки залегаютъ между cutis и подкожной клітчаткой въ видѣ сплошной буровато-черной прослойки (рис. 1-й и 2-й).

Самый глубокий слой кожи составляетъ подкожная клітчатка (*stratum subcutaneum*), достигающая иногда очень значительной толщины. Этотъ слой состоитъ изъ рыхлой сѣти соединительно-тканыхъ волоконъ, въ широкихъ петляхъ которой заложены жировыя дольки. Соединительно-тканныя волокна непосредственно переходятъ въ соединительно-тканые покровы глубже лежащихъ мышцъ. Въ подкожной клітчаткѣ встрѣчаются лимфатическія полости, а также нервныя волокна. Этотъ слой служитъ помѣщеніемъ для запасовъ



жира, а также для сообщенія кожѣ извѣстной подвижности, безъ которой всякое движеніе животнаго было бы связано съ поврежденіемъ наружныхъ покрововъ.

### Объясненіе рисунковъ.

- Рис. 1-й. Разрѣзъ черезъ кожу *Petrom. fluviatilis* съ брюшной стороны. Фиксиров. въ сулемѣ. Окрашено *in toto* борнымъ карминомъ, на разрѣзѣ пикриновой кислотой. Hartnack, система 7, окуляръ 3.
- Рис. 2-й. Разрѣзъ черезъ кожу *P. fluviatilis* со спинной стороны. Фиксиров. въ сулемѣ. Окрашено *in toto* борнымъ карминомъ. Hartnack, сист. 7, ок. 3.
- Рис. 3-й. Разрѣзъ черезъ кожу *Petr. fluviatilis* съ боковой стороны. Фиксиров. въ сулемѣ. Окрашено *in toto* гемалауномъ, на разрѣзѣ пикриновой кислотой. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 4-й. Обыкновенныя эпидермическія клѣтки *P. Vagneri*, изолированныя въ третномъ спирту и окрашенныя пикрокарминомъ. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 5-й. Поверхностный слой эпидермиса *P. fluviatilis*, изолиров. въ третномъ спирту и окрашенный пикрокарминомъ. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 6-й. Разрѣзъ черезъ кожу *Ammocoetes*. Фиксиров. въ сулемѣ. Окрашено *in toto* борнымъ карминомъ, на разрѣзѣ пикриновой кислотой. Zeiss, Arochromat. 8 mm., Ocul. compres. 6.
- Рис. 7-й. Разрѣзъ черезъ кожу *P. fluviatilis* съ боковой стороны. Фиксиров. въ сулемѣ. Окрашено *in toto* гемалауномъ, на разрѣзѣ пикриновой кислотой. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 8-й. Зернистыя клѣтки *Petr. Vagneri*, изолированныя въ третномъ спирту, окрашенныя пикрокарминомъ. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 9-й. Разрѣзъ черезъ кожу *P. Vagneri*. Фикс. въ реактивѣ Флемминга. Окр. гемалауномъ. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 10-й. Колбовидные элементы *P. Vagneri*, изолиров. въ третномъ спирту, окр. пикрокарминомъ. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 11-й. Разрѣзъ черезъ эпидермисъ *P. Vagneri*. Фиксир. въ реактивѣ Флемминга. Окр. гемалауномъ. Hartnack, сист. 7, ок. 4.

- Рис. 12-й и 13-й. Разрѣзы черезъ эпидермисъ *P. Vagneri*. Серебрение по быстрому способу Golgi. Отдѣльные элементы взяты съ различныхъ разрѣзовъ и потому остальные элементы, составляющіе фонъ, не зарисованы. Hartnack, сист. 7, ок. 4.
- Рис. 14-й. Разрѣзъ черезъ кожу *P. Vagneri*. Фиксиров. въ реактивѣ Флеминга. Окр. гемалауномъ. Zeiss, Achromat. 8 mm., Ocul. comrens. 6.
- Рис. 15-й. Пигментовый слой *Amphocoetes* при разсматриваніи сверху. Hartnack, сист. 7, ок. 4.



Физико-кристаллографическія изслѣдованія. I.

# ЯВЛЕНІЯ СКОЛЬЖЕНІЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАГО ВЕЩЕСТВА.

В. И. Вернадскаго.

МОСКВА.

Университетская типографія, Страстной бульварь.

1897.



## О Г Л А В Л Е Н И Е.

|                                                                                                           | <i>Стран.</i> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <i>Отъ автора</i> .....                                                                                   | I             |
| <i>Введение</i> .....                                                                                     | 1             |
| <i>Глава I.</i> Явленія скольженія въ кристаллахъ каменной соли.....                                      | 12            |
| <i>Глава II.</i> Явленія скольженія въ кальцитѣ.....                                                      | 49            |
| <i>Глава III.</i> Явленія скольженія въ другихъ веществахъ и сводъ данныхъ<br>о явленіяхъ скольженія..... | 68            |
| 1. Моноклиническіе авгиты (діопсидъ, авгитъ и т. д.).....                                                 | 69            |
| 2. Ромбическіе пироксены.....                                                                             | 72            |
| 3. Моноклиническія роговыя обманки.....                                                                   | 73            |
| 4. Сурьмяной блескъ.....                                                                                  | 74            |
| 5. Плавиковый шпатъ.....                                                                                  | 77            |
| 6. Сурьма ..                                                                                              | 81            |
| 7. Топазъ ..                                                                                              | 82            |
| 8. Гранаты.....                                                                                           | 83            |
| 9. Кварцъ ..                                                                                              | 84            |
| 10. Желѣзный блескъ.....                                                                                  | 87            |
| 11. Свинцовый блескъ.....                                                                                 | 88            |
| 12. Арагонитъ.....                                                                                        | 91            |
| 13. Доломитъ ..                                                                                           | 92            |
| 14. Корундъ.....                                                                                          | 94            |
| 15. Берилъ ..                                                                                             | 97            |
| 16. Слюды ..                                                                                              | 101           |
| 17. Турмалины ..                                                                                          | 105           |
| 18. Дистенъ.....                                                                                          | 106           |
| 19. Азотнокислый калий ..                                                                                 | 108           |
| 20. Плагіоклазы ..                                                                                        | 108           |
| 21. Микролинъ ..                                                                                          | 111           |
| 22. Ортоглазъ ..                                                                                          | 111           |
| 23. Магнезитъ ..                                                                                          | 112           |
| 24. Сидеритъ ..                                                                                           | 113           |
| 25. Азотнокислый натрій ..                                                                                | 113           |
| 26. Эпидотъ ..                                                                                            | 114           |

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 27. Тростниковый сахарь.....                                                                                                                | 116 |
| 28. Сильвинъ .....                                                                                                                          | 116 |
| 29. Сѣрновислый калий.....                                                                                                                  | 118 |
| 30. Эритринъ .....                                                                                                                          | 118 |
| 31. Вивіанитъ .....                                                                                                                         | 119 |
| 32. Гадраргиллитъ.....                                                                                                                      | 119 |
| 33. Бруситъ .. .. .                                                                                                                         | 121 |
| 34. Лиджилитъ .....                                                                                                                         | 120 |
| 35. Желтая соль .....                                                                                                                       | 120 |
| 36. Сфенъ.....                                                                                                                              | 121 |
| 37. Висмутъ .. .. .                                                                                                                         | 122 |
| 38. Ангидритъ .....                                                                                                                         | 123 |
| 39. Баритъ.....                                                                                                                             | 124 |
| 40. Магнетитъ .....                                                                                                                         | 125 |
| 41. Хлорноватовислый натрій.....                                                                                                            | 126 |
| 42. Этилмалонамидъ.....                                                                                                                     | 126 |
| 43. Аурипигментъ .....                                                                                                                      | 126 |
| 44. Висмутовый блескъ.....                                                                                                                  | 127 |
| 45. Ледъ .....                                                                                                                              | 127 |
| 46. Хлористый барій—кадмій.....                                                                                                             | 129 |
| 47. Бромистый барій.....                                                                                                                    | 130 |
| 48. Иодистый барій.....                                                                                                                     | 131 |
| 49. Хлористый барій .....                                                                                                                   | 131 |
| 50. Рутиль .....                                                                                                                            | 132 |
| 51. Торбернитъ .....                                                                                                                        | 132 |
| 52. Отенитъ .....                                                                                                                           | 132 |
| 53. Анофиллитъ .....                                                                                                                        | 133 |
| 54. Хлористый кали-марганецъ.....                                                                                                           | 133 |
| 55. Азотновислый аммоній.....                                                                                                               | 134 |
| 56. Криолитъ .....                                                                                                                          | 135 |
| 57. Протокатехиновая кислота.....                                                                                                           | 135 |
| 58. Двойная соль уксуснокислаго уранилънатрія съ уксуснымъ уранилъ кобальтомъ (также съ изоморфными соединеніями мѣди цинка и никкеля)..... | 135 |
| 59. Гипсъ.....                                                                                                                              | 136 |
| 60. Этиловый эфиръ хиногидрокарбоновой кислоты .....                                                                                        | 139 |
| 61. Пенитъ .....                                                                                                                            | 139 |
| 62. Талькъ .....                                                                                                                            | 139 |
| 63. Графитъ .....                                                                                                                           | 140 |
| 64. Дейцитъ.....                                                                                                                            | 140 |
| 65. Фосфорновольфромовая кислота.....                                                                                                       | 141 |
| 66. Панидинъ.....                                                                                                                           | 141 |
| 67. Диметрилтрикарбаллиловая кислота.....                                                                                                   | 141 |

### III

|                                                                                                      | <i>Стран.</i> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 68. Хлорноватокислый калий.....                                                                      | 141           |
| 69. Парабромбензилцианидъ.....                                                                       | 142           |
| 70. Пентаэритритъ.....                                                                               | 142           |
| 71. Углекислый гуанидинъ.....                                                                        | 142           |
| 72. Бензилъ.....                                                                                     | 142           |
| 73. Сѣрноокислый стрихнинъ.....                                                                      | 143           |
| 74. Хромовокислый калий.....                                                                         | 143           |
| Таблица I. Наблюдавшіяся до сихъ поръ плоскости скольженія ..                                        | 145           |
| <i>Глава IV.</i> Положеніе плоскостей и направленій скольженія въ связи съ симметрией кристалла..... | 147           |
| Таблица II. Теоретически выведенныя плоскости скольженія.....                                        | 168           |
| <i>Глава V.</i> Нѣкоторые частные выводы изъ явленій скольженій.....                                 | 174           |





## О Т Ъ А В Т О Р А .

---

Предлагаемая вниманию читателя работа возникла давно — при попытках приступить къ изученію нѣкоторыхъ свойствъ полиморфныхъ разностей вещества. Изученіе этихъ явленій, интересовавшихъ меня главнымъ образомъ въ связи съ вопросомъ объ измѣненіи строенія кристалла подѣ вліяніемъ измѣримой силы, привело меня къ мысли о необходимости выяснить предварительно нѣкоторые другія явленія безъ коихъ нельзя было подойти къ вопросу о полиморфизмѣ. Къ числу этихъ явленій принадлежалъ и вопросъ о скользящихъ, представляющій предметъ этой работы, — а также вопросъ о свойствахъ поверхности кристалла (поверхностное натяженіе) и объ оптическихъ аномаліяхъ, которыя здѣсь почти не затрагиваются. Мнѣ необходимо было выяснитъ двѣ стороны явленій скользящихъ: 1) положеніе плоскостей скользящихъ и опредѣленіе этимъ путемъ зонъ не мѣняющихся при скользящихъ и 2) силу потребную для скользящихъ. При дальнѣйшей работѣ пришлось оставить безъ разсмотрѣнія второй вопросъ, т. к. при разрѣшеніи его встрѣтились препятствія, благодаря полному отсутствію свѣдѣній относительно свойствъ поверхностнаго слоя кристалла и временному недостатку необходимаго матеріала. Поэтому въ этой первой части изслѣдованій мною затронута и по возможности разрѣшена лишь задача о положеніи плоскостей скользящихъ въ кристаллѣ въ связи съ его симметрией; попутно указанъ характеръ проявленія происшедшаго скользящихъ въ кристаллическомъ веществѣ и дано доказательство общности или по крайней мѣрѣ обычности этого свойства твердой матеріи.

Работа представляетъ собою самостоятельное цѣлое. Я рѣшаюсь печатать ее, несмотря на все ея недостатки, на всю вполнѣ сознаваемую мною ея неполноту, случайность матерьяла и недостаточную обработанность отдѣльныхъ ея частей. Многіе изъ моихъ выводовъ

## II

кажутся мнѣ самому мало или не вполне доказанными; нѣкоторымъ оправданіемъ мнѣ въ данномъ случаѣ можетъ служить трудность получить отвѣтъ въ природѣ при изученіи этихъ явленій, стоящихъ на границѣ сознаваемыхъ нами правильностей. Въ такомъ характерѣ ихъ можетъ убѣдиться каждый, кто будетъ работать надъ этими явленіями.

Другая причина—болѣе личная побуждаетъ меня издать работу, какъ она есть. При безконечномъ разнообразіи поля, доступнаго изученію, мысль невольно стремится къ другимъ вопросамъ. Стремленіе къ болѣе точной и совершенной обработкѣ темы приводитъ къ ея расширенію,—появляются новые вопросы и первоначально поставленная, хотя нѣсколько рѣшенная задача, грозитъ перейти въ другія, не предполагавшіяся ранѣе.

Все это заставило меня рѣшиться издать работу въ ея теперешнемъ видѣ, оставивъ другіе, связанные съ ней вопросы для дальнейшей разработки. При рѣшеніи и выясненіи поставленнаго вопроса—теоретическаго вывода возможныхъ плоскостей скольженія—я воспользовался приѣмомъ доказательства, не совѣтъ обычнымъ въ современной кристаллографіи. Выводъ этотъ сдѣланъ на основаніи общаго ученія о симметріи, безъ всякихъ математическихъ формулъ и безъ всякой теоріи о внутреннемъ строеніи кристалла. Очевидно, ему легко можно было бы придать болѣе общепринятый и болѣе сложный характеръ, сведя его на изученіе осей зонъ или рядовъ кристаллическаго строенія. Въ той формѣ, какъ онъ приведенъ, онъ носитъ нѣсколько старомодный характеръ. Такой приѣмъ употребленъ мною сознательно. Единственными реальными величинами въ распределеніи явленій скольженія въ кристаллахъ будутъ плоскости и направленія скольженія; этотъ приѣмъ даетъ возможность видѣть ихъ распределеніе чрезвычайно рельефно. Наконецъ, въ современной теоріи кристаллическаго вещества наблюдается усиленное увлеченіе математической стороной теоріи кристаллическихъ строеній. Это увлеченіе и усиленіе работы мысли въ этой области къ сожалѣнію до сихъ поръ мало отразилось на научной разработкѣ фактическаго матерьяла и даетъ мало настоящихъ точекъ опоры для дальнейшей работы. Тонкая обработка математической стороны вопроса составляетъ многихъ изслѣдователей заниматься исканіемъ въ природѣ реальныхъ проявленій различія въ строеніяхъ вещества, открываемыхъ

### III

математическимъ анализомъ. Но до сихъ поръ нѣтъ ни одного факта, гдѣ бы такое различіе проявилось, и всѣ доказательства носятъ характеръ весьма приблизительной аналогіи и иллюстраціи. Весьма вѣроятно, что эти математическія различія, являясь результатомъ приѣмовъ нашего анализа, носятъ чисто логическій характеръ, а не представляютъ изъ себя свойствъ вещества. Всѣ различія внутри 32 строеній, опредѣляемыхъ общей теоріей симметріи, исчезаютъ для насъ, и только общія основы распадающаго вещества на 32 класса построены на прочно установленныхъ наблюденныхъ фактахъ. Имѣя полную возможность рѣшить задачу, при помощи только этой стороны теоріи строенія кристалловъ, я не счелъ нужнымъ приводить ее въ согласіе съ той или иной современной теоріей кристалловъ, съ сѣтчатымъ ли строеніемъ Браве и его послѣдователей, молекулярной теоріей Зонке или теоріей Федорова.

Я хотѣлъ бы сказать нѣсколько словъ и о другомъ, избранномъ мною способѣ доказательства. Значительное вниманіе пришлось обратить на данныя, собранныя другими изслѣдователями, ибо важно было выяснитъ отсутствіе отклоненій въ положеніи наблюдавшихся плоскостей скольженія отъ выведенной мною законности. При этомъ по неволѣ, кромѣ собственной экспериментальной работы, пришлось собрать ранѣе извѣстный, но часто затерянный въ массѣ литературы, матеріалъ. Подобной сводки до сихъ поръ не существуетъ; несмотря на всѣ мои старанія, она все-таки заключаетъ пробѣлы, изъ коихъ нѣкоторыя—незначительныя—замѣчены мною послѣ окончанія работы. Я думаю, что эта работа не была лишней—тѣмъ болѣе, что значительная часть описанныхъ наблюденій была мною вновь проверена на тѣхъ же веществахъ. Изъ своихъ новыхъ наблюденій я ввелъ сюда лишь тѣ, которыя касались поставленныхъ вопросовъ и заключали что-либо новое по сравненіи съ наблюдавшимся ранѣе. Остальныя данныя будутъ мною опубликованы позже.

Москва.

Университетъ.

Минералогическій кабинетъ.

Іюль 1896—Февраль 1897.



## В В Е Д Е Н І Е.

§ 1. Подъ именемъ *явленій скольженія* кристаллическаго вещества мадо подразумѣвать цѣлый рядъ разнообразныхъ на первый взглядъ явленій, связанныхъ съ опредѣленнаго рода однородными деформациями кристалла. *Скольженіемъ* кристаллическаго вещества мы называемъ такую однородную деформацию кристалла, при которой *объемъ, вѣсъ и однородность* вещества остаются неизмѣнными, измѣняется одна лишь *форма* его. Въ твердомъ тѣлѣ, обладавшемъ и раньше полной однородностью, такая однородная деформация можетъ достигаться лишь путемъ *передвиженія* всѣхъ частей кристалла или отдѣльныхъ частей его. Единственной возможной формой подобнаго рода движенія, будетъ передвиженіе отдѣльныхъ частей или частичекъ тѣла по прямымъ линіямъ—*скольженіе*.

§ 2. Элементарная теорія относящихся сюда явленій впервые, сколько мнѣ извѣстно <sup>1)</sup>, была дана въ общей формѣ Кельвиномъ и Тэтомъ въ 1867 году въ первомъ изданіи ихъ «Трактата естественной философіи» <sup>2)</sup>. Лишь черезъ 20 лѣтъ Геттингенскій профессоръ Либишъ <sup>3)</sup> указалъ на существованіе подобныхъ скольженій въ нѣкоторыхъ явленіяхъ, наблюдаемыхъ въ кристаллахъ, которымъ давали тогда совершенно иное толкованіе. Еще до сихъ поръ цѣлый рядъ разнообразнѣйшихъ фактовъ въ физикѣ кристалловъ, тѣсно связан-

---

<sup>1)</sup> Ср. *Todhunter Hist. of the theories of elasticity. publ. by Pearson. Vol. II. P. II. Lond. 1893. p.383 и сл.*

<sup>2)</sup> См. *Thomson a. Tail A treatise on natural philosophy, 2-nd edition. Vol. I. Cambr. 1879. p. 121—123.*

<sup>3)</sup> См. *Liebish. „Nachrichten d. Wissensch. Gesellschaft zu Göttingen“ за 1887. p. 435. Ср. его же: „Neues Jahrbuch f. Mineralogie“ за 1888. Beil. Bd. VI. p. 105. Physikalische Krystallographie. L. 1890. p. 60—61, 104 и сл.. Grundriss d. physik. Krystall. L. 1896. p. 450.*

ных со скольженіемъ, принимаются за особыя свойства кристалла и для ихъ объясненія существуетъ множество разнообразнѣйшихъ, болѣе или менѣе остроумныхъ теорій и гипотезъ.

§ 3. Прежде чѣмъ перейти къ разсмотрѣнію и изслѣдованію явленій скольженія въ кристаллахъ, необходимо условиться въ нѣкоторыхъ основныхъ понятіяхъ, которыми я стану пользоваться въ дальнѣйшемъ изложеніи, но которыя иногда употребляются въ другомъ смыслѣ. На нашихъ глазахъ въ изученіи и пониманіи кристаллографіи произошелъ коренной переворотъ, который не всѣми воспринятъ одинаковымъ образомъ. Теорія строенія кристаллическаго вещества, вполне развитая уже въ работахъ Гесселя, Бравэ, Гадолина, въ послѣднее время вошла въ общее сознание и совершенно измѣнила характеръ, задачи и даже самый объектъ кристаллографическихъ изслѣдованій. Но и способъ пониманія относящихся сюда вопросовъ и степень болѣе или менѣе критическаго отношенія къ новому ученію—весьма различны.

§ 4. Подъ именемъ кристалла мы будемъ подразумѣвать *физически чистое* состояніе твердаго вещества. Въ отличіе отъ всѣхъ прочихъ твердыхъ тѣлъ кристаллъ характеризуется *полной однородностью* своего внутренняго строенія. Это понятіе объ однородности было введено впервые въ кристаллографію работами Бравэ, и его значеніе для всей теоріи и для всѣхъ работъ кристаллографіи не достаточно признано до сихъ поръ <sup>1)</sup>. Оно рѣзко выдѣляетъ кристаллъ изъ всѣхъ прочихъ твердыхъ тѣлъ—тѣлъ ли обладающихъ яснымъ кристаллическимъ строеніемъ (агрегатовъ изъ кристалловъ) или такъ называемыхъ аморфныхъ. Какъ результатъ всѣхъ точныхъ кристаллографическихъ измѣреній можно вывести, что кристаллъ является однороднымъ *для всѣхъ* безъ исключенія свойствъ, между тѣмъ какъ въ т. наз. аморфныхъ тѣлахъ однородность существуетъ только *для нѣкоторыхъ* опредѣленныхъ свойствъ. Едва ли есть хоть одно «аморфное» тѣло, однородность котораго *для всѣхъ* свойствъ была бы доказана опытомъ, между тѣмъ какъ на любомъ кристаллѣ любого вещества въ этомъ легко убѣдиться безъ особенно большаго затрудненія. Этимъ кристаллъ отличается отъ прочихъ твердыхъ тѣлъ.

---

<sup>1)</sup> На значеніе этого принципа ясно и опредѣленно указываетъ Кельвинъ см. *Keivin Mathem. a. phys. papers*. III. L. 1890. p. 400.

§ 5. Стекла, металлическіе сплавы, нѣкоторыя органическія вещества, какъ каучукъ, гуттаперча и т. д., наконецъ немногія естественныя тѣла—минералы издавна среди такъ называемыхъ «аморфныхъ» тѣлъ служили предметомъ точныхъ физическихъ изслѣдованій. Всѣ эти тѣла для нѣкоторыхъ свойствъ являются болѣе или менѣе однородными, но уже ближайшее изученіе убѣждаетъ насъ въ малой однородности ихъ строенія. Стекла различнаго химическаго состава, послужили объектомъ многочисленныхъ физическихъ измѣреній. Не говоря, однако, о колебаніяхъ ихъ химическаго состава <sup>1)</sup> заставляющихъ разсматривать ихъ какъ растворы или неопредѣленные химическія соединенія, однородность ихъ строенія нарушается чрезвычайно легко даже для тѣхъ свойствъ, для которыхъ они являются наиболѣе однородными. Небольшія колебанія во внѣшнихъ условіяхъ вызываютъ въ нихъ самыя различныя измѣненія <sup>2)</sup>, происходящія различно въ разныхъ точкахъ стекла. Особенно рѣзко сказывается такая неполная однородность стекла въ явленіяхъ вытравленія и эти явленія привели уже Лейдольта въ 1852 году <sup>3)</sup> къ ученію о кажущейся полной аморфности стекла и о строеніи его изъ чрезвычайно мелкихъ, невидныхъ иногда ни глазу, ни микроскопу при нашихъ способахъ изслѣдованія, кристалловъ, разбѣянныхъ въ аморфной массѣ. При вытравленіи, стекла покрываются опредѣленными болѣе или менѣе правильными фигурами вытравленія, иногда въ нихъ появляются правильно образованные кристаллы и всѣ эти фигуры *ориентированы въ разныхъ частяхъ стекла различно* <sup>4)</sup>. Совершенно также процессы разрушенія при нагрѣваніи—такъ называемое разстекловываніе—идутъ различно въ разныхъ частяхъ стекла, отчасти м. б. благодаря сложности той химической системы, какую представляетъ изъ себя обыкновенное стекло. Малая однородность стеколъ рѣзко выступаетъ при примѣненіи разнообразныхъ способовъ

---

<sup>1)</sup> См. о колебаніяхъ химич. состава стеколъ у *Латоріо* „Miner. u. Petrograph. Mitteil“. 1887. 8. p. 437.

<sup>2)</sup> См. напр. наблюденія *Миліуса* надъ легкой разлагаемостью стеколъ, весьма различной въ разныхъ точкахъ—*Миліус*. Ber. Chem. Gesellsch. 1889. p. 314.

<sup>3)</sup> *Leydolt* Sitz. Wien. Akad. 1852. Vol. 8. 261. Ср. *Schott*. P. A. 1875. 155. p. 430 и слл.

<sup>4)</sup> См. напр. *Leydolt* l. c. p. 265—267, 270 и слл.

изученія механическаго въздѣйствія разныхъ силъ,—при разломѣ, ударѣ и т. д.—причемъ стекло распадается болшею частью очень неправильно, благодаря рѣзко выраженной неполной однородности своего строенія. Между тѣмъ, для нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ, напр. для оптическихъ, иногда очень большіе куски стекла—напр. стекла телескоповъ—являются идеально изотропными.

§ 6. Металлическіе сплавы еще меньше, чѣмъ стекла, могутъ являться физически чистыми. Ихъ строеніе изъ разнородныхъ, болѣе или менѣе ясно-кристаллическихъ частей легко открывается микроскопомъ почти во всѣхъ случаяхъ. По почину Сорби <sup>1)</sup> съ 1862 г. микроскопическое изученіе сплошныхъ металлическихъ массъ, открытіе ихъ кажущейся изотропности, вошло въ обычную практику научныхъ работъ <sup>2)</sup>. Еще раньше таже неоднородность и не изотропность металловъ могла быть ясно выведена изъ изученія ихъ упругихъ свойствъ. <sup>3)</sup>

§ 7. Еще менѣе могутъ являться представителями изотропныхъ твердыхъ тѣлъ разныя камедистыя вещества, каучукъ и гуттаперча и т. д. Рѣзкая разнородность ихъ внутренняго строенія изъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ одновременно—служила предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій. Эти изслѣдованія едва ли оставили сомнѣніе въ самомъ фактѣ присутствія въ нихъ одновременно твердаго и жидкаго тѣла, хотя и не разъяснили всѣхъ сторонъ ихъ строенія.

§ 8. Наконецъ и строеніе наименѣ изученныхъ, такъ называемыхъ аморфныхъ минераловъ, не даетъ доказательствъ существованія изотропныхъ твердыхъ тѣлъ. Съ каждымъ годомъ усиленія пріемовъ научнаго изслѣдованія, особенно съ введеніемъ микроскопическаго изслѣдованія въ поляризованномъ свѣтѣ, аморфные минералы или оказываются ясно кристаллическими или же разнородными смѣсями <sup>4)</sup>. Немногіе минералы, не поддавшіеся до сихъ поръ этимъ

<sup>1)</sup> См. *Lehmann* Moleculärphysik. I. 766. *Sorby*. Rep. Brit. Assoc. 1864. p. 189.

<sup>2)</sup> См. *Behrens* Das mikrosk. Gefüge d. Metalle u. Legierungen. Hamb. u. L. 1894. *Andrews* Proc. R. Soc. 1895. 58. p. 59.

<sup>3)</sup> См. *Todhunter* a. *Pearson* Hist. of the theories of elasticity. Vol. I—II.

<sup>4)</sup> См. *Fischer*. Krit. miner. Studien. I—III. Freib. 1869—1873. Ср. также *Lacroix* Bull. Soc. Miner. 1895.



приемамъ изслѣдованія, оказываются, напр., при изученіи ихъ упругихъ свойствъ ложно изотропными, составленными изъ кристаллическихъ мелкихъ частей <sup>1)</sup>).

§ 9. Всѣ эти явленія вызвали уже давно сомнѣніе въ существованіи аморфныхъ твердыхъ тѣлъ, какъ равнозначныхъ съ тѣлами кристаллическими. Послѣ нѣкотораго увлеченія изученіемъ аморфныхъ тѣлъ въ началѣ нашего столѣтія, вызвавшаго попытку находить для каждаго вещества, сверхъ извѣстнаго для него кристаллическаго, еще особое аморфное твердое состояніе <sup>2)</sup>), уже въ 1851 году Франкенгеймъ <sup>3)</sup> высказалъ сомнѣніе въ существованіи аморфныхъ твердыхъ тѣлъ. Франкенгеймъ, въ своихъ работахъ во многомъ опередилъ кристаллографію своего времени и не былъ понятъ своими современниками. Онъ исходилъ: 1) Изъ того факта что между такъ называемыми аморфными и кристаллическими тѣлами есть переходы и что, какъ переходы эти, такъ и большинство аморфныхъ тѣлъ оказываются кристаллическими при болѣе точномъ изслѣдованіи и при улучшеніи способовъ изслѣдованія, и 2) изъ общихъ предположеній о строеніи кристаллическаго вещества. Еще раньше Гесселя и Бравэ. Франкенгеймъ имѣлъ довольно ясное представленіе о строеніи кристалла, весьма мало отличающееся отъ современныхъ взглядовъ; онъ далъ выводъ нѣкоторыхъ основныхъ законовъ кристаллографіи (напр., о порядкѣ возможныхъ осей симметріи) и т. д. Всѣ его работы носятъ яркій характеръ оригинальности и самостоятельности мышленія. Исходя изъ представленія о симметріи, Франкенгеймъ вывелъ, что тѣла твердые, однородные, отличаются отъ жидкостей анизотропностью своего строенія. Изотропность же строенія нѣкоторыхъ твердыхъ тѣлъ кажущаяся и является слѣдствіемъ сростанія массы мелкихъ кристалловъ. Аргументація Франкенгейма имѣетъ силу и до настоя-

<sup>1)</sup> См. *Voigt u. Drude. Nachr. Wiss. Ges. zu Goettingen.* 1889. 1890.

<sup>2)</sup> См. напр. *Fuchs. P. A.* 1834. 31. p. 582—583.—Ср. *Knopp. Anorganographie.* 1876. pp. 7 и сл.

<sup>3)</sup> *Frankenheim, Journ. f. prakt. Chemie.* 1851. 54. p. 433 и сл. Ср. также его сомнѣнія въ книгѣ *Die Lehre v. d. Cohesion.* Br. 1835. p. 390. *Его же: Zur Krystallkunde.* I. L. 1869. p. 1—2. Еще до Франкенгейма, повидимому, къ такому мнѣнію склонялся Сень-Венанъ см. *Todhunter a. Pearson Hist. of the theories of elastic.* II, 1. Cambr. 1886.

щаго времени, хотя вызывала и вызывает многочисленныя возраженія <sup>1)</sup>.

§ 10. Послѣ Франкенгейма цѣлый рядъ изслѣдователей вводили все больше и больше ограниченій въ несомнѣнно существующія аморфныя тѣла; но они не рѣшались указать, что при принятіи законовъ симметріи, отрицаніе однородныхъ аморфныхъ твердыхъ тѣлъ, является неизбѣжнымъ логическимъ слѣдствіемъ. Въ работахъ Гиршвальда <sup>2)</sup>, Гауэра <sup>3)</sup> мы замѣчаемъ ясно выраженное сомнѣніе въ существованіи однородныхъ твердыхъ тѣлъ; къ тому же взгляду склонялся Леманнъ, не считавшій однако вопросъ доказаннымъ <sup>4)</sup>. Работы Фойхта <sup>5)</sup> указали на то, что тѣла аморфныя, анизотропность которыхъ не могла быть доказана оптически <sup>6)</sup>, являются ложно изотропными въ своихъ упругихъ свойствахъ. Эти послѣднія работы заставляютъ склоняться нѣкоторыхъ современныхъ ученыхъ, какъ напр. Грота <sup>7)</sup> и Нернста <sup>8)</sup> къ сомнѣнію въ существованіи аморфныхъ тѣлъ. Исходя изъ отсутствія совпаденія между молекулярной теоріей упругости для изотропныхъ тѣлъ, данной Пуассономъ, и наблюдаемыми фактами, Фойхтъ сдѣлалъ предположеніе, что твердыя изотропныя тѣла лишь кажутся таковыми и состоятъ изъ мелкихъ кристаллическихъ недѣлимыхъ. Этимъ путемъ Фойхтъ могъ дать удовлетворительную, хорошо совпадающую съ фактами, молекулярную теорію упругости твердыхъ тѣлъ, считаемихъ изотропными. Въ работахъ своихъ Фойхтъ склоняется къ мнѣнію, что всѣ изотропныя твердыя тѣла дѣйствительно лишь

<sup>1)</sup> См., напр., возраженія Lehmann'a *Molecularphysik*. I, 780, не передающія цѣлкомъ основной взглядъ Франкенгейма. Ср. также Retgers'a „*Z. f. physik. Chemie*“. XII. 1893. p. 621. *Его же*. N. Jahrb. f. Min. 1895. II. 167.

<sup>2)</sup> *Hirschwald* Min. u. Petrogr. Mitteil. 1873. p. 173. Гиршвальдъ основывался: 1) на данныхъ опыта и 2) на особой, имъ данной, теоріи образованія кристалловъ весьма произвольной въ основныхъ посылкахъ.

<sup>3)</sup> *Hauer*. Verh. Geolog. Reichsanst. 1877. p. 46.

<sup>4)</sup> *Lehmann* *Molecularphysik*. I. 33. 293. 707 и сл. 716. Ср. *Lehmann* *Z. f. Kr.* I. 1877. p. 117.

<sup>5)</sup> *Voigt u. Drude* *Nachr. Goett.* 1889. p. 524. 1890. p. 542 и сл. См. *Voigt*. *W. A.* 38. 1889. p. 574. *Voigt*. *Abh. Wiss. Ges. Goettingen.* 34. 1887. p. 46.

<sup>6)</sup> Ср. лобоч. набл. *Кундта*. P. A. 1864. Vol. 123.

<sup>7)</sup> *Groth*. *Physik. Krystall. L.* 1896. p. 208—209.

<sup>8)</sup> *Nernst*. *Handb. v. anorgan. Chemie. v. Dammer.* I. 1892. p. 54.

quasi—изотропны, но подробнѣе этого вопроса онъ не касался. Лишь въ 1889 году въ замѣчательной статьѣ о строеніи твердаго вещества лордъ Кельвинъ опредѣленно указалъ на неизбѣжность кристаллическаго строенія для физически чистаго однороднаго твердаго вещества и на кажущуюся аморфность твердыхъ тѣлъ.

§ 11. Кельвинъ занимался издавна вопросами кристаллофизики. Еще въ 1878 году <sup>1)</sup> онъ коснулся вопроса объ изотропности твердыхъ тѣлъ и допустилъ возможность существованія твердыхъ изотропныхъ срединъ, но уже въ 1889 году <sup>2)</sup> онъ опредѣленно высказалъ, что всякое изотропное твердое тѣло состоитъ изъ болѣе или менѣе мелкихъ кристаллическихъ недѣлимыхъ, расположенныхъ въ пространствѣ безъ порядка; что изотропными могутъ быть лишь тѣла жидкія и что противоположное мнѣніе противорѣчитъ представленію объ однородности строенія кристалловъ и современной теоріи кристаллическаго строенія.

§ 12. Это обобщеніе Кельвина и Франкенгейма должно быть принято въ настоящее время, какъ необходимое логическое заключеніе изъ теоріи кристаллическаго строенія <sup>3)</sup>. Основнымъ отличіемъ твердаго однороднаго тѣла отъ жидкаго будетъ служить анизотропность строенія твердаго вещества—необходимость отмѣчать *направленіе*, по которому изслѣдуется какое нибудь свойство. Въ этомъ заключается основной, философскій интересъ изученія законовъ чистаго твердаго вещества, такъ какъ въ этихъ законахъ проявляется, сверхъ массы вещества и времени еще и опредѣленное направленіе. При изученіи физическихъ свойствъ жидкостей и газовъ, для того, чтобы найти законы какихъ нибудь физическихъ явленій, мы непременно должны имѣть дѣло съ физически и химически чистыми веществами, веществами вполне однородными. Точно также и при изученіи законовъ твердыхъ тѣлъ, свойства твердаго тѣла про-

<sup>1)</sup> *Kelvin Mathem. a. phys. papers. Vol. III. 1890. p. 31.*

<sup>2)</sup> *Kelvin Mathem. a. phys. papers. Vol. III. 1890. p. 395.*

<sup>3)</sup> Существуетъ рядъ возраженій на эту точку зрѣнія. Въ послѣднее время высказались въ этомъ смыслѣ Вульфъ и Ретгерсъ. Оба они не привели никакихъ опытныхъ данныхъ въ опроверженіе указаній на постепенный переходъ „аморфныхъ“ тѣлъ въ кристаллическія смѣси и не доказали изотропности хотя бы одного аморфнаго тѣла. Они исходятъ изъ весьма произвольныхъ теоретическихъ соображеній см. *Wulff. Z. f. Kr. 18. 1890. Retgers. Z. f. phys. Ch. 1891. XII.*

явятся лишь въ физически чистомъ, однородномъ веществѣ. Такимъ веществомъ можно считать только кристаллы, между тѣмъ какъ свойства твердыхъ тѣлъ въ тѣлахъ аморфныхъ замаскированы. Аморфныя тѣла являются *смѣсями* въ физическомъ смыслѣ, слѣдовательно также мало могутъ служить для изученія свойствъ *твердаго* вещества, какъ мало выражаютъ нѣкоторыя свойства жидкостей тѣла полужидкія, эмульсіи или свойства твердаго тѣла—тѣла порошкообразныя.

§ 13. Такимъ образомъ, изучая свойства кристалла, мы изучаемъ свойства физически чистаго твердаго состоянія матеріи и съ этой стороны изслѣдованіе физическихъ свойствъ кристаллическихъ тѣлъ пріобрѣтаетъ особый интересъ.

§ 14. При изученіи физическихъ свойствъ кристалла мы встречаемся, однако, съ цѣлымъ рядомъ явленій, которыя заставляютъ насъ сдѣлать нѣкоторыя ограниченія въ представленіи о полной однородности кристалла. Совершенно также, какъ при изслѣдованіи химически и физически чистыхъ жидкостей, мы встречаемся съ неполной ихъ однородностью, благодаря измѣненію поверхностнаго слоя жидкости, точно также мы должны обращать вниманіе на тѣ измѣненія, какія претерпѣваютъ физическія явленія въ поверхностномъ слоѣ кристалла. Это явленіе есть результатъ для насъ совершенно неизбежный. Мы не можемъ изучать какое нибудь вещество въ такихъ условіяхъ, чтобы его наружный слой не отличался отъ внутреннихъ, чтобы онъ не былъ поставленъ въ другія условія—отражающіяся и на физическихъ свойствахъ этого слоя. Это имѣетъ малое значеніе для изученія газообразныхъ тѣлъ, имѣетъ уже первостепенное значеніе при изученіи нѣкоторыхъ физическихъ свойствъ жидкостей и пріобрѣтаетъ еще большее значеніе при изученіи свойствъ твердаго состоянія, т. е. кристалла.

§ 16. Увлекаясь математическою стороною разсматриваемыхъ явленій цѣлый рядъ изслѣдователей въ кристаллографіи совершенно игнорируютъ эту неизбежную и необходимую неполную однородность кристалла. Наиболѣе рѣзко высказалъ этотъ взглядъ Зонке <sup>1)</sup>, давшій теорію, основанную на предположеніи о бесконечной системѣ

---

<sup>1)</sup> См. *Sohncke*. Unbegrenzte regelmäss. Punktsysteme. Carlsru. 1867. *Его же* Entwurf einer Theorie d. Krystallstructur. I. 1879.

точекъ, которой онъ замѣнилъ кристаллъ. Затѣмъ во всѣхъ тѣхъ работахъ, которыя сводятъ многіе вопросы теоретической кристаллографіи на изученіе симметріи правильно распредѣленныхъ точекъ, молекулъ или даже прямо правильно разбитаго идеальными плоскостями пространства, <sup>1)</sup> совершенно игнорируется эта сторона наблюдаемыхъ въ кристаллахъ явленій. Нѣкоторыя явленія тѣсно и неизбѣжно связанныя съ опредѣленнымъ измѣненіемъ поверхностнаго слоя кристалла, напр. появленіе опредѣленныхъ граней или явленія спайности, естественно, не могли быть правильно объяснены, исходя изъ предположенія о безграничности кристалла.

§ 17. Не касаясь здѣсь подробнаго изложенія этого вопроса, такъ какъ ему будетъ посвящена вторая часть данныхъ изслѣдованій, я отмѣчу здѣсь только, что при изученіи явленій скользянія, какъ то будетъ видно ниже, постоянно приходится принимать во вниманіе измѣненіе, производимое въ законахъ изучаемаго явленія наружнымъ, поверхностнымъ слоемъ кристалла.

§ 18. Такимъ образомъ во всемъ дальнѣйшемъ изложеніи мы будемъ подразумѣвать подъ именемъ кристалла физически чистое однородное твердое состояніе, причемъ лишь на большую или меньшую глубину это однородное строеніе нарушено на границѣ съ другими посторонними тѣлами. — Нарушеніе это идетъ правильно, вполне согласно съ законами симметріи.

§ 19. При такомъ взглядѣ на кристаллъ, очевидно, приобрѣтаютъ особый интересъ такія явленія въ кристаллахъ, которыя связаны съ опредѣленными законными передвиженіями частей кристалла, подъ вліяніемъ внѣшнихъ силъ, безъ нарушенія связи между частями кристалла. При этомъ, очевидно, та механическая система, какую представляетъ изъ себя кристаллъ, переходитъ подъ вліяніемъ опредѣленной внѣшней силы изъ одного положенія равновѣсія въ другое положеніе равновѣсія. Опредѣлая направленія, по которымъ происходятъ подобнаго рода передвиженія, находя связь ихъ съ симметріей строенія и съ величиной той силы, какая должна быть приложена для

---

<sup>1)</sup> См. *Bravais. Etudes cristallographiques*. P. 1866. *Федоровъ* „Зап. Минерал. Общ.“ 1881 г. слз. *Еюжс* Zeitschrift für Krystallographie. Vol. 23. 1895. *Кельвин*. Molecular tactics of a crystal. Ox 1894. *Еюжс* „Philos. Magaz“. 1893. Vol. 36. p. 414. Кельвинъ допускаетъ, однако, вліяніе измѣненій поверхностнаго слоя. ib. p. 421.

ихъ воспроизведенія, мы получаемъ нѣкоторые элементы, которые пригодятся при будущемъ построении механики твердаго тѣла. Въ стремленіи дать *матерьялъ* для механическихъ теорій кристалла лежитъ задача современной кристаллографіи, такъ какъ такого матеріала пока нѣтъ и механическая теорія кристалла можетъ быть дана лишь на почвѣ опытнаго изученія свойствъ той механической системы, какую представляетъ изъ себя кристаллъ. Съ созданіемъ геометрической теоріи кристаллическаго строенія завершилась первая стадія опытныхъ кристаллографическихъ изслѣдованій; опираясь на неопровержимыя основы современной геометрической теоріи кристаллическаго строенія, научный опытъ долженъ дать матерьялъ для вѣнца зданія—для механической теоріи твердаго вещества. Значеніе такой теоріи особенно велико потому, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ движеніями въ средѣ, въ которой имѣютъ важность не только масса и время, но приобретаетъ значеніе *направленіе*, въ которомъ происходитъ движеніе. Интересъ этой среды заключается не столько въ количественномъ различіи движеній въ зависимости отъ направленія, сколько въ существованіи нѣсколькихъ опредѣленныхъ классовъ твердаго вещества, различнымъ образомъ вліяющихъ на происходящія движенія въ связи съ направленіемъ движенія. Какъ бы ни объясняли подобное вліяніе среды—опредѣленными ли ей свойственными движеніями ея мельчайшихъ частицъ, извѣстнымъ, различнымъ по разнымъ направленіямъ сопротивленіемъ этихъ частицъ и т. п. — все же общій философскій интересъ такой механической теоріи значителенъ и заслуживаетъ той долгой опытной, подготовительной работы, которую потребуетъ данная теорія.

§ 20. Предпринятыя мною опыты имѣютъ цѣлю дать нѣкоторый матерьялъ, который могъ бы послужить къ дальнѣйшимъ, *опытнымъ же* изслѣдованіямъ. Я не имѣлъ въ виду дать полную картину разсматриваемыхъ явленій или высказать какія бы то ни было теоретическія механическія соображенія. Я не имѣлъ въ виду и теоретическую разработку явленій скольженія въ связи съ современными взглядами на структуру кристалловъ — какъ это сдѣлано въ работахъ Либшица <sup>1)</sup>, Федорова <sup>2)</sup> и др. или съ современ-

<sup>1)</sup> *Libisch*, l. c.

<sup>2)</sup> *Федоровъ*. Зап. Минер. Общ. Vol. 26. *Его же*. Горный Журналъ 1887 IV. *Его же*. Zeitschrift für Krystall. Vol. 24—25, 1894—1895.

ными механическими воззрѣніями или теоріей упругости, какъ то было сдѣлано Кельвиномъ <sup>1)</sup>, Фойхтомъ <sup>2)</sup>, Беккеромъ <sup>3)</sup> и др. Задача моей работы заключалась въ слѣдующемъ: 1) выяснить, какія изъ наблюдавшихся и наблюдаемыхъ явленій въ кристаллахъ указываютъ на явленія скольженія, 2) выяснить, насколько распространено это явленіе, 3) найти связь плоскостей скольженія съ опредѣленными кристаллическими плоскостями и, 4) если удастся, опредѣлить силу, потребную для произведенія скольженія для разныхъ веществъ. Эта послѣдняя задача, нѣсколько намѣченная мною для кальцита и натровой селитры, послужитъ предметомъ болѣе подробнаго изученія въ другомъ мѣстѣ, — такъ какъ она сама по себѣ вызвала рядъ вопросовъ, разработка которыхъ мною лишь начата.

---

<sup>1)</sup> *Thomson a. Tait. A treatise on natur. philos. New Ed. I. 1879. Thomson Math. a. phys. papers. III. 1890. p. 422.*

<sup>2)</sup> *Voigt. Abh. Wiss. Ges. zu Goettingen. Vol. 34.*

<sup>3)</sup> *Becker. Bull. Geolog. Soc. of America. Vol. IV. 1894.*

## Г Л А В А I.

### Явленія скольженія въ кристаллахъ каменной соли.

§ 21. Кристаллы каменной соли принадлежатъ къ числу наилучше изслѣдованныхъ веществъ. Точныя наблюденія ихъ кристаллической формы <sup>1)</sup>, измѣренія показателей преломленія въ разныхъ интервалахъ температуръ и на огромномъ протяженіи спектра <sup>2)</sup>, измѣренія коэффициентовъ растяженія и крученія <sup>3)</sup>, наконецъ изслѣдованія фигуръ вытравленія <sup>4)</sup>, даютъ намъ такой матерьялъ для сужденія, какой мы имѣемъ для очень немногихъ веществъ. Всѣ эти измѣренія совершенно согласно указываютъ на принадлежность кристалловъ каменной соли къ *голоэдричъ правильной системы*. Наблюдавшіяся оптическія «аномаліи» <sup>5)</sup> и нѣкоторыя отклоненія въ кривыхъ твердости <sup>6)</sup> не противорѣчатъ этому выводу и получаютъ простое объясненіе, если принять во вниманіе изучаемыя явленія скольженія, какъ увидимъ ниже.

<sup>1)</sup> См. *Lueddecke*. Z. f. Naturwiss. 58. 1885 p. 662.

<sup>2)</sup> Измѣренія очень многочисленны. См. напр. *Langley* Americ. Jour. of Sc. 1885. 30. 477. *Lagerborg*. Bih. till Sv. Vet. Ak. Handl. 1887. XIII p. 1. *Grailich* Krystallogr. opt. Unters. W. 1858. p. 78. *Baden Powell*. Pogg. Ann. 1846. 69. p. 110. *Stefan*. Sitz. Wien. Akad. 63. 1871. p. 223. *Baden Powell*. A general view of undul. theory of light. L. 1841. p. 116. *Langley* Ann. ch. et phys. 1886 (6). 9. p. 433. *Baden Powell* Ph. Mag. (4). 3. 1852. p. 538. *Haagen*. P. Ann. 131. 1867. p. 117. *Rubens* W. Ann. 53. 1894. p. 278 и др.

<sup>3)</sup> *Groth* Pogg. Ann. 157. 1876. p. 115. *Voigt*. Unters. üb. Elasticitäts constante d. Steinsalzes. 1874. *Voigt*. Neues Jahrbuch f. Miner. Beil-Band. IV. 1895. p. 232. *Koch*. W. An. 5. 1878. p. 251 и др.

<sup>4)</sup> *Lueddecke*. Z. f. Naturwis. 58. 1885. p. 662. *Brauns*. N. J. f. Min. 1889. I. 115. *Sohncke*. P. Ann. 157. 1876. 329. *Mohs* Grundr. d. Miner. II. 1824. p. 47—48.

<sup>5)</sup> Литературу см. у *Brauns*. Opt. Anom. L. 1891 p. 157.

<sup>6)</sup> См. *Erner*. Unters. üb. d. Härte. W. 1873. p. 24.



§ 22. Кромѣ точно опредѣленнаго строенія, вещество хлористаго натрія очень удобно для опытовъ надъ явленіями скольженія: 1) потому, что легко можетъ быть получено въ довольно большихъ однородныхъ кускахъ, обладаетъ сильно выраженной способностью давать ясные кристаллы и 2) потому, что явленія скольженія въ немъ выражены чрезвычайно рѣзко.

§ 23. Вещество это много разъ служило предметомъ изслѣдованія съ точки зрѣнія явленій скольженія. Эти явленія наблюдались въ началѣ лишь въ видѣ измѣненія оптическихъ свойствъ кристалла, причемъ причина измѣненій оптическихъ свойствъ была неясна. Въ 1815 году Брюстеръ <sup>1)</sup> нашелъ, что кристаллы каменной соли, не смотря на принадлежность ихъ къ правильной системѣ, при извѣстныхъ условіяхъ иногда дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ. Рассматривая кристаллы и пластинки каменной соли въ поляризованномъ свѣтѣ, Брюстеръ часто наблюдалъ въ нихъ синеватыя полосы, расположенныя вдоль діагоналей кубическихъ пластинокъ, разѣ стороны кубовъ каменной соли были параллельны главнымъ сѣченіямъ перекрещенныхъ поляризатора и анализатора. Эти полосы исчезали, когда діагонали квадратовъ — сторонъ кубическихъ кристалловъ — становились параллельными этимъ главнымъ сѣченіямъ. Употребляя чувствительную ангидритовую пластинку, Брюстеръ наблюдалъ это явленіе въ болѣе рѣзкой формѣ, при чемъ замѣтилъ перпендикулярно синеватымъ полосамъ полосы противоположнаго оптическаго характера. Дать объясненіе явленію и подмѣтить условія, при которыхъ оно образуется, Брюстеръ сперва не могъ, но уже въ слѣдующемъ 1816 году онъ замѣтилъ <sup>2)</sup>, что всѣ эти явленія становятся наиболѣе рѣзкими и ясными, если подвергать кристаллы каменной соли давленію или растяженію. Это открытіе Брюстера, не смотря на то, что оно не было имъ правильно объяснено, было первымъ точнымъ наблюденіемъ измѣненій, какія совершаются въ каменной соли подѣ вліяніемъ давленія. Черезъ много лѣтъ, въ 1837 году, Брюстеръ <sup>3)</sup> вновь вернулся къ этому веществу

---

• <sup>1)</sup> *Brewster*. Transactions of R. Soc. of Edinburgh. 8. 1818 p. 160. Сообщеніе сдѣлао Королевскому Обществу въ Эдинбургѣ въ 1815 году.

<sup>2)</sup> *Brewster*. Philos. Trans. L. 1816. I. p. 167.

<sup>3)</sup> *Brewster*. Trans. philos. Soc. of Edinb. XIV. Ed. 1839. p. 167. Этотъ

и открылъ другое проявленіе скольженія. Онъ подвергнулъ поверхность кристалловъ каменной соли царапанью порошковъ, тренію о твердые порошки, и нашелъ что поверхность мѣняется правильнымъ образомъ; рассматривая отдаленный источникъ свѣта сквозь такой кристаллъ онъ получилъ ясную свѣтовую фигуру. Въ этихъ опытахъ Брюстеръ впервые наблюдалъ такъ называемыя фигуры черченія, открытыя вновь лишь черезъ 50 лѣтъ послѣ него Чезаро; ихъ можно къ отнеси явленіямъ скольженія въ кристаллѣ, какъ увидимъ ниже.

§ 24. Въ 1841 году Брейтгаунтъ <sup>1)</sup> замѣтилъ въ каменной соли слѣды другой мѣнѣ совершенной «спайности» по {110}. Это было первое наблюденіе механическаго раздѣленія каменной соли по плоскостямъ скольженія.

§ 25. Въ томъ же году оптическія аномаліи каменной соли, открытыя Брюстеромъ, послужили предметомъ детальнаго и обширнаго изслѣдованія Біо <sup>2)</sup>. Біо сдѣлалъ много частныхъ, большею частью очень однообразныхъ наблюденій и, въ концѣ концовъ, не могъ разобраться въ собранномъ имъ матерьялѣ. Установленная имъ теорія пластинчатой поляризации не могла объяснить наблюдаемыхъ явленій. Однако, основная идея Біо о пластинчатомъ строеніи такихъ кристалловъ въ позднѣйшей переработкѣ Маллера оказала глубокое вліяніе на развитіе кристаллографіи и по существу можетъ считаться вѣрною. Біо пытался доказать, что дѣйствіе кристалловъ каменной соли на поляризованный свѣтъ можетъ происходить отъ нѣсколькихъ совершенно различныхъ причинъ, при чемъ оптическія явленія носятъ различный характеръ. Первой причиной является особое состояніе напряженія, въ которомъ могутъ иногда находиться *большіе* куски каменной соли, подобно кускамъ расплавленнаго и быстро охлажденнаго стекла. Совсѣмъ другаго рода оптическія явленія вызываются, благодаря особому пластинчатому строенію по плоскостямъ ромбическаго додекаэдра; это строеніе Біо считалъ слѣдствіемъ особыхъ условій роста. Наконецъ, схожія явленія могутъ получаться, благо-

---

замѣчательный мемуаръ былъ безъ измѣненій перепечатанъ вновь въ 1848 г. въ „Philos. Magazine“ и все-таки незаслуженно забытъ.

<sup>1)</sup> *Breithaupt* Vollst. Handbuch d. Miner II. 1841. p. 88.

<sup>2)</sup> *Biot* „C. R.“ 1841. Vol. 13. p. 157 и слл. Также въ *Memoires del'Acad- des Sc. de Paris*. Vol. 18. P. 1842. p. 647 и слл.

даря существованію трещинъ параллельно {110} и т. д. — такъ какъ Біо наблюдалъ уже, независимо отъ Брейтгаупта, способность кристалловъ каменной соли иногда раскалываться по плоскостямъ ромбическаго додекаэдра. Эта послѣдняя причина вліяетъ, по его мнѣнію, лишь слегка на наблюдаемая оптическія явленія въ каменной соли, вызывая меньшую ихъ правильность. Первыя двѣ причины дѣйствуютъ обыкновенно вмѣстѣ, но легко могутъ быть отличены другъ отъ друга, такъ какъ когда кристаллъ находится въ напряженномъ состояніи, онъ лишается однородности, и пластинки разной толщины или пластинки, выточенные по разнымъ направленіямъ параллельно плоскостямъ одной и той же простой формы, оказываютъ иное дѣйствіе на поляризованный свѣтъ. При пластинчатой поляризаціи ничего подобнаго мы не наблюдаемъ. Подвергая цѣлые кристаллы хлористаго натрія нагрѣванію и быстрому охлажденію, Біо удалось воспроизвести эти явленія и доказать ихъ отличіе отъ обычныхъ явленій ламеллярной поляризаціи. Эти опыты Біо были забыты и какъ новинка вновь сдѣланы въ 1887 году Браунсомъ <sup>1)</sup>, который детально изучилъ это явленіе. Однако, въ огромномъ большинствѣ случаевъ причиною дѣйствія кристалловъ каменной соли на поляризованный свѣтъ является, по мнѣнію Біо, пластинчатое строеніе кристалловъ. Біо не удалось, однако, объяснить путемъ такого пластинчатого строенія, хроматическую поляризацію, тѣмъ болѣе, что эта окраска совершенно не зависитъ, по его же наблюденіямъ, отъ толщины пластинки каменной соли. Повидимому <sup>2)</sup>, ему удалось наблюдать и другія полосы въ кристаллахъ каменной соли, лежащія подъ 45° къ открытымъ Брюстеромъ.

§ 26. Въ 1846 г. Неггератъ <sup>3)</sup> указалъ на возможность деформациі кристалловъ каменной соли съ сохраненіемъ линейности реберъ и описалъ такіе деформированные кристаллы вслѣдствіе давленія; а въ 1852 г. Вертгеймъ <sup>4)</sup> подтвердилъ опытами наблюденіе Брюстера о дѣйствіи кристалловъ каменной соли на поляризованный свѣтъ при давленіи. Онъ указалъ, что это дѣйствіе усиливается съ усиленіемъ

<sup>1)</sup> *Brauns N. J. f. Min. 1887. I. p. 48 и сл.*

<sup>2)</sup> *Biot. l. c. p. 159.*

<sup>3)</sup> *Noeggerath. N. J. f. Min. 1846 p. 314.*

<sup>4)</sup> *Wertheim Pog. Ann. 1852. 86. p. 327.*

давленія и достигаетъ maximum'a, когда кристаллъ начинаетъ раскалываться.

§ 27. Наконецъ въ 1867 году профессоръ Рейшъ въ Тюбингенѣ <sup>2)</sup> впервые открылъ явленія, которыя могли дать ключъ къ разъясненію всѣхъ этихъ не вполне ясныхъ наблюденій. Рейшъ впервые доказалъ, что въ извѣстныхъ случаяхъ подѣ влияніемъ давленія въ кристаллахъ каменной соли происходитъ особое *перемѣщеніе* частей кристалла, скольженіе, отличное отъ ранѣе извѣстныхъ явленій спайности. Это перемѣщеніе происходитъ по опредѣленнымъ кристаллографически плоскостямъ и, въ концѣ концовъ, благодаря такому перемѣщенію, весь кристаллъ распадается на пластинки, опредѣленнымъ образомъ расположенныя въ кристаллѣ. Въ каменной соли такой плоскостью скольженія является плоскость ромбическаго додекаэдра. Въ иныхъ случаяхъ по этимъ плоскостямъ скольженія происходитъ *разломъ*, и этотъ разломъ былъ наблюдаемъ старыми изслѣдователями (§§ 24—25), какъ несовершенная спайность по ромбическому додекаэдру. Рейшемъ же этотъ разломъ былъ описанъ какъ особая «*фигура удара*», такъ какъ онъ до конца кристалла обыкновенно не идетъ. Беря кристаллы хлористаго натрія и произведя въ прессѣ давленіе перпендикулярно искусственно вышлифованнымъ плоскостямъ {110}, Рейшъ замѣтилъ, что кристаллъ хлористаго натрія раскалывается по одной изъ плоскостей {110}. Иногда эта плоскость разлома кажется на глазъ гладкой, иногда иснтрихованной. Введя остріе иглы въ вещество каменной соли и произведя быстрый ударъ по иглѣ получается всѣмъ теперь извѣстная четырехлучевая фигура удара. Ея лучи направлены по діагоналямъ куба и представляютъ слѣды трещинъ по {110}. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ удается получить еще двѣ плоскости или даже четыре другія плоскости {110} въ той же фигурѣ. При этомъ эта механическая деформация сопровождается соотвѣтственнымъ измѣненіемъ оптическихъ свойствъ—явленіями, открытыми въ 1815 году Брюстеромъ. Эти оптическія деформации идутъ глубже въ вещество и могутъ еще наблюдаться тамъ, гдѣ никакого механическаго измѣненія не видно. Эти оптическія явленія получаютъ, какъ показалъ Рейшъ, еще легче и рѣзче, если пластинку каменной соли просверлить. Вокругъ отверстія въ поляризованномъ свѣтѣ получается яркая свѣто-

<sup>2)</sup> Reusch Pogg. Ann. 1867. 132. p. 441, 443.

вая фигура — свѣтлоголубой крестъ, лучи котораго дѣлаютъ  $45^\circ$  съ главными сѣченіями перекрещенныхъ поляризатора и анализатора. Явленія идентичны съ описанными прежними изслѣдователями (ср. §§ 23, 25). Рейшъ замѣтилъ, что эти оптическія явленія тѣсно связаны съ наблюдаемой на кристаллическихъ плоскостяхъ кубовъ NaCl штриховкой. Эта штриховка идетъ параллельно сѣченіямъ плоскостей куба плоскостями ромбическаго додекаэдра. Появляется она при надавливаніи кристалловъ каменной соли, чрезвычайно тонка и видна ясно далеко не всегда. Употребляя чувствительную гипсовую пластинку можно убѣдиться въ поляризованномъ свѣтѣ, что весь кристаллъ какъ бы состоитъ изъ чрезвычайно тонкихъ (параллельныхъ штриховкѣ) частей, по мнѣнію Рейша, оптически болѣе и оптически менѣе плотныхъ. Это послѣднее явленіе ввело нѣкоторый разладъ въ объясненіе Рейша, такъ какъ онъ съ одной стороны допускалъ извѣстное уплотненіе и уменьшеніе плотности вещества (въ явленіяхъ оптическихъ)—съ другой стороны явленія скольженія могутъ происходить лишь при сохраненіи объема тѣла неизмѣннымъ !).

§ 28. Въ 1873 году, изучая характеръ твердости плоскостей каменной соли, Экснеръ <sup>1)</sup> наблюдалъ особенныя явленія, какія происходятъ съ твердостью кристаллическихъ плоскостей при давленіи изслѣдуемыхъ кристалловъ каменной соли или при изученіи ранѣе подвергавшихся давленію кристалловъ. Кривыя твердости при этомъ являются аномальными, и симметрія ихъ ниже симметріи кривыхъ твердости нормальныхъ кристалловъ. Изъ его наблюденій слѣдуетъ, что симметрія кривой твердости на той плоскости куба, перпендикулярно которой кристаллъ сдавливается, остается неизмѣнной. «На двухъ другихъ плоскостяхъ куба, *minimum* (въ кривой твердости) параллельный направленію давленія увеличивается, а оба *maximum*'а соответственно сводятся со своего мѣста, такъ что кривая является симметричной только по отношенію къ обоимъ *minimum*'амъ, т.-е. къ направленіямъ, параллельнымъ ребрамъ, между тѣмъ какъ симметрія по отношенію къ обѣимъ діагоналямъ плоскости куба, исче-

---

<sup>1)</sup> См. *Reusch*. I. с. p. 150.

<sup>2)</sup> *Exner*. Untersuchungen über die Härte an Krystallflächen. W. 1873. p. 24 и сл.

заетъ<sup>1)</sup>). Совершенно аналогичныя измѣненія происходятъ и въ кривыхъ твердости на плоскостяхъ октаэдра. Больше всѣхъ увеличивается радіусъ-векторъ кривой твердости, параллельный проекціи направленія, по которому происходитъ давленіе; радіусъ-векторъ перпендикулярный къ нему не измѣняется, промежуточные же радіусы-векторы претерпѣваютъ соответственныя увеличенія твердости. Рѣдки кристаллы каменной соли, которые не давали бы такихъ аномальныхъ кривыхъ. Экснеръ не даетъ объясненія этимъ явленіямъ; онъ дѣлаетъ лишь произвольное предположеніе, что они связаны съ уменьшеніемъ симметріи кристалла<sup>2)</sup>). Мы увидимъ ниже, что они являются слѣдствіемъ скользящей происходящихъ при давленіи кристалла.

§ 29. Въ 1874 году начались работы Фойхта надъ явленіями упругости каменной соли, работы, продолжающіяся до сихъ поръ. Во время всѣхъ работъ надъ явленіями упругости происходящее при давленіи кристалловъ скользяніе, къ сожалѣнію, не принималось во вниманіе, кромѣ тѣхъ случаевъ, когда оно проявлялось очень рѣзко. Фойхтъ ввелъ, не обращая вниманія на происходящія при давленіи перемѣщенія кристаллическихъ массъ, *ошибку*, какъ въ числовую величину коэффициентовъ упругости, такъ и въ опредѣленіе направленія, по которому измѣряются эти коэффициенты и эта ошибка неизбежно сопутствуетъ всѣмъ столь точныя и изящныя его измѣренія<sup>3)</sup>). Уже въ первой своей работѣ Фойхтъ<sup>4)</sup> встрѣтился съ относящимися сюда явленіями. Онъ наблюдалъ любопытную особенность кристалловъ каменной соли, состоящую въ томъ, что упругія свойства кристалла каменной соли мѣняются послѣ того, какъ кристаллъ уже служилъ для опыта. Кристаллъ не возвращается къ прежнему состоянію, состоянію до первой нагрузки; всякая новая нагрузка (не превышающая размѣровъ первой) не измѣняетъ его свойствъ.

---

<sup>1)</sup> *Exner* I. с. р. 25.

<sup>2)</sup> *Exner* I. с. р. 26—30.

<sup>3)</sup> Ср. его собственныя указанія на малую пригодность каменной соли для такихъ опытовъ. *Voigt. Nachr. Goetting. Gesellsch.* 1893. pp. 91, 96, 522, 523, 533. Къ сожалѣнію, эту ошибку трудно теперь отдѣлать отъ его результатовъ.

<sup>4)</sup> *Voigt. Untersuchungen, üb. d. Elasticitätsverhältnisse d. Steinsalzes.* L. 1874. p. VII. Ср. также *Его же „Pogg. Ann.“ Ergbd. VII.* 1876.

Всякая кристаллическая пластинка каменной соли, по наблюдениямъ Фойхта, обладаетъ нѣкоторымъ опредѣленнымъ, хотя и небольшимъ предѣломъ упругости (*Elasticitätsgrenze*). Если эту пластинку подвергать изгибамъ, то, *по возвращеніи* въ прежнее на видѣ прямолинейное состояніе, къ прежнимъ размѣрамъ, предѣлъ упругости ея мѣняется въ зависимости отъ направленія производившагося изгиба. Въ направленіи изгиба онъ равенъ наибольшему произведенному изгибу — въ направленіи противоположномъ, разъ величина изгиба превзошла естественный предѣлъ упругости, предѣлъ упругости равенъ нулю. Это необычное на первый взглядъ явленіе, указывающее на опредѣленное измѣненіе внутренняго строенія каменной соли, зависитъ очевидно отъ явленій скольженія, происходящихъ въ *направленіи* изгиба. Это измѣненіе несомнѣнно заставляетъ осторожно относиться къ числамъ Фойхта. Явленіе вполне аналогичное, какъ увидимъ, наблюдаемому Эксеромъ для твердости (§ 28), но лишь проявляющееся въ болѣе внутреннихъ слояхъ кристалла.

§ 30. Въ 1877 году Вейссъ <sup>1)</sup> указалъ на аномаліи въ фигурахъ удара, открытыхъ Рейшемъ (§ 27); эти аномаліи должны были наблюдаться и раньше, но на нихъ не обращали вниманія. Лучи фигуры удара вмѣсто того, чтобы дѣлать уголъ въ 45° съ осями симметріи четвертаго порядка—значительно отклоняются отъ этого направленія, т. е. не соотвѣтствуютъ плоскостямъ ромбическаго додекаэдра.

§ 31. Въ томъ же году Коромиласъ <sup>2)</sup> сдѣлалъ попытку измѣрить силу потребную для разрыва по плоскости {110}. Попытка его не можетъ считаться удачною; явленіе оказывается весьма сложнымъ и числа колеблются очень значительно; едва ли даже можно придавать этимъ числамъ, а равно и среднему, имъ найденному, какое нибудь значеніе. Въ среднемъ онъ нашелъ, что для разрыва по {110} при скольженіи на 1 кв. мм. плоскости ромбическаго додекаэдра необходимъ грузъ въ 646 граммовъ. Это число 646 есть среднее изъ шести наблюдений, въ которыхъ отдѣльныя

<sup>1)</sup> Weiss Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1877. p. 210.

<sup>2)</sup> Coromilas. Ueb. d. Elasticitäts Verhaeltnisse d. Glimmers u. Gyps. Tab. 1877. p. 3—4.

величины колебались отъ 572 gr. до 707 gr.. Коромилась упоминаетъ <sup>1)</sup> о такихъ же болѣе равныхъ, не опубликованныхъ наблюденияхъ Бауэра, столь же мало удачныхъ. Во всѣхъ опытахъ Коромиласа плоскости разлома получались исштрихованныя и закругленные, причемъ исштрихованность, по его мнѣнію, не была слѣдствіемъ разломовъ по кубу.

§ 32. Въ 1880 г. къ оптическимъ аномаліямъ каменной соли вернулся въ своихъ работахъ Клоккэ <sup>2)</sup>. Клоккэ выдѣлилъ оптическія аномаліи въ кристаллахъ каменной соли отъ аномалій, наблюдаемыхъ въ другихъ веществахъ, такъ какъ онѣ происходятъ въ связи съ опредѣленными передвиженіями частей кристалла, т. е. съ явленіями скольженія—но отличія по существу между всѣми этими аномаліями онъ не привелъ.

§ 33. Въ 1883 г. Бенъ Саудэ доказалъ <sup>3)</sup>, что эти оптическія аномаліи появляются и въ кристаллахъ хлористаго натрія во время ихъ кристаллизаціи.

§ 34. Попытки Леманна <sup>4)</sup> вызвать явленія скольженія въ кристаллахъ каменной соли, путемъ быстрого ихъ охлажденія—бросая нагрѣтые кристаллы въ холодную воду, были неудачны. Получалась обыкновенная спайность по кубу.

§ 35. Въ 1887 году Марангони изучалъ явленія, происходящія въ кристаллахъ каменной соли при прохожденіи черезъ нихъ электрической искры <sup>5)</sup>. Его теоретическія воззрѣнія были опровергнуты <sup>6)</sup>, но нѣкоторыя замѣченные имъ явленія интересны. Марангони замѣтилъ, что въ кубическихъ кристаллахъ каменной соли искра проходитъ всегда перпендикулярно плоскости куба. На ея пути наблю-

<sup>1)</sup> *Coromilas*. I. с. p. 4. Прим.

<sup>2)</sup> *Klocke*. N. J. f. Min. 1880. I. 82.

<sup>3)</sup> *Ben Saude*. N. J. f. Min. 1883. I. 167. Ср. *Его же* Ueb. d. Ursachen d. optischen Anomalien. Lissabon 1894.

<sup>4)</sup> *Lehmann*. Z. f. Kr. 1886. XI. p. 611.

<sup>5)</sup> *Marangoni*. Rendiconti d. Accademia d. Lincei. (4) III. 1887. p. 137.

<sup>6)</sup> Марангони (Rendic. I. с. 1888. IV. p. 215) считаетъ, что NaCl принадлежитъ къ тѣламъ гексагональной с. и представляетъ изъ себя ромбоэдри съ углами въ 90°0'. Онъ пытался доказать это оптически, что было опровергнуто Панебланко и Лючини. См. реф. въ Z. f. Kr. Band. 18. Работы Лючини и Панебланко были мнѣ недоступны.



даются многочисленныя трещины, большія параллельно {100} и меньшія параллельно {110}. Въ поляризованномъ свѣтѣ получается фигура уже раньше описанная Рейшемъ (§ 27) при сверленіи кристалла. Марангони при этомъ ясно наблюдалъ восемь лучей въ этой фигурѣ, стороны которой параллельны діагоналямъ и сторонамъ квадратной поверхности кубическаго кристалла каменной соли <sup>1)</sup>.

§ 36. Въ томъ же 1887 году Браунсъ <sup>2)</sup> изучилъ вліяніе нагрѣванія на цѣлые кристаллы каменной соли. Не зная о наблюденіяхъ Біо (см. § 25) онъ вновь повторилъ и подтвердилъ ихъ. Изъ новыхъ наблюденій его любопытны указанія на измѣненія претерпѣваемая каменной солью при быстромъ закалываніи. Оптическія свойства быстро закаленной (въ маслѣ) каменной соли аналогичны оптическимъ свойствамъ быстро закаленныхъ стеколъ. При этомъ въ дѣйствиіи отдѣльныхъ частей кристалла на поляризованный свѣтъ наблюдается различіе въ связи съ наружной формой кристалла <sup>3)</sup>. Одновременно и какъ бы независимо (ср. Біо § 25) отъ этихъ оптическихъ явленій наблюдается рядъ дѣйствующихъ на поляризованный свѣтъ полосъ, параллельныхъ діагоналямъ сторонъ куба. Браунсъ считаетъ, что эти полосы соотвѣтствуютъ частямъ кристалла, не дѣйствующимъ на поляризованный свѣтъ, чередующимися съ частями кристалла обладающими различнымъ положеніемъ осей свѣтовой упругости. Во время нагрѣванія кристаллы не дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ, послѣ охлажденія полосы появляются вновь.

§ 37. Въ 1889 году Браунсъ <sup>4)</sup> наблюдалъ въ каменной соли новое явленіе, относящееся къ явленіямъ скольженія, котораго онъ не могъ объяснить. Въ нѣкоторыхъ кускахъ каменной соли онъ наблюдалъ полисинтетическую штриховку, которая указывала какъ бы на строеніе этихъ кусковъ изъ пластинокъ, правильнымъ образомъ расположенныхъ. Принимая двойниковое положеніе этихъ пласти-

---

<sup>1)</sup> Безъ всякихъ измѣреній Марангони (l. c. 1887. III. p. 203) считаетъ эти діагональные лучи параллельными {111}. Между тѣмъ, очевидно, они по своему положенію соотвѣтствуютъ плоскостямъ {110}, по которымъ идетъ и разломъ при дѣйствиіи искры, по его же наблюденіямъ.

<sup>2)</sup> *Brauns*. N. J. f. Min. 1887. I. 49.

<sup>3)</sup> *Brauns*. l. c. p. 51.

<sup>4)</sup> *Brauns*. N. J. f. Miner. 1889. I. p. 128—129.

нокъ онъ получилъ для двойниковой плоскости индексъ, близкій къ {20. 20. 1}. Думая, что онѣ произведены путемъ давленія, онъ тщетно старался этимъ путемъ получить эту штриховку.

§ 38. Въ 1890 г. явленія деформации каменной соли были подвергнуты изслѣдованію въ работахъ Поккельса <sup>1)</sup> и Чезаро <sup>2)</sup>. Поккельсъ совершенно опредѣленно раздѣлилъ оптическія аномаліи, получаемыя при давленіи на кристаллы каменной соли и оптическія явленія, происходящія вслѣдствіе явленій скольженія по плоскости {110}. Эти послѣднія полосы появляются особенно ясно при начинающемся раскалываніи по {100} и {110}. Въ служившихъ для опытовъ Поккельса призмахъ эти пластинки были получены во время шлифовки призмъ <sup>3)</sup>.

Чезаро нашелъ новое явленіе деформации въ каменной соли. Путемъ черченія, при проведеніи черты получаютъ на плоскости куба треугольныя площадки, соотвѣтствующія площадкамъ пирамидальнаго куба—{340} по мнѣнію Чезаро. (См. § 23).

§ 39. Въ 1891 г. въ общей монографіи вопроса объ оптическихъ аномаліяхъ <sup>4)</sup> въ каменной соли коснулся Браунсъ. Подтвердивъ вновь различіе въ свѣтовыхъ явленіяхъ каменной соли, наблюдаемое въ поляризованномъ свѣтѣ, и указавъ на сходство части наблюдаемыхъ явленій съ явленіями въ перегрѣтыхъ стеклахъ и другихъ аморфныхъ тѣлахъ, Браунсъ пытался объяснить явленія получаемыя при скольженіи—натяженіями кристаллическаго вещества, объясненіе, стоящее въ коренномъ противорѣчій съ механическимъ пониманіемъ явленія скольженія.

§. 40. Наконецъ послѣдними работами въ этой области будутъ работы Фойхта (см. § 29), отчасти Фойхта и Селла <sup>5)</sup>, которые, изучая явленія упругости каменной соли, убѣдились въ чрезвычайной спо-

<sup>1)</sup> *Pockels*. Wied. Annalen. 1890. 41. p. 469.

<sup>2)</sup> *Cesaro*. Ann. Soc. Geolog. de Belgique. Vol. XVII. Liège. 1890. p. 94.

<sup>3)</sup> Аналогичныя наблюденія дѣлались раньше. См. нпр. *Groth*. Pog. Ann. 1876. Vol. 157. p. 118.—Едва-ли матеріалъ Поккельса былъ свободенъ отъ вѣтъ „пластинокъ“ и въ тѣхъ случаяхъ, когда оптическія явленія выражены были слабо.

<sup>4)</sup> *Brauns*. Optische Anomalien d. Krystalle. Goet. 1891. p. 161.

<sup>5)</sup> *Voigt* „Nachr. Goett.“ 1893. p. 522, 528, 533. *Voigt u. Sella* Nachr. Goetting. 1892.

собности каменной соли къ деформациямъ путемъ скольженія, мѣшающей точности чисель, получаемыхъ при изученіи упругости и сцѣпленія каменной соли.

§ 41. Если мы сведемъ всѣ эти разбросанныя свѣдѣнія, то получимъ слѣдующую общую картину. При неправильно идущемъ нагрѣваніи (§ 23) и неравностороннемъ давленіи (§ 23) кристаллы каменной соли обладаютъ способностью, не расширяясь и не сжимаясь, распадаться на различнымъ образомъ ориентированныя части, при чемъ эти части передвигаются путемъ скольженія по плоскости ромбическаго додекаэдра. Въ иныхъ случаяхъ при давленіи путемъ такого скольженія можетъ происходить раздѣленіе, разломъ кристалла, по плоскости ромбическаго додекаэдра (§ 25—27). Сверхъ подобныхъ скольженій по плоскости ромбическаго додекаэдра наблюдаются въ нѣкоторыхъ случаяхъ движенія, связанныя съ плоскостями пирамидальныхъ кубовъ (§§ 30—38). Въ несомнѣнной связи съ такими передвиженіями стоятъ разнообразныя оптическія (§§ 25, 39) измѣненія, а равно измѣненія въ явленіяхъ твердости (§ 28), упругости (§ 29), хотя зависимость эта не была выведена изъ явленій скольженія и даже для оптическихъ измѣненій на первый разъ кажется противорѣчащей характеру явленій скольженія.

§ 42. Изучая эти явленія въ кристаллахъ каменной соли, мы видимъ, что дѣйствіе весьма различныхъ внѣшнихъ агентовъ—давленія (равнымъ образомъ и электрической искры—§ 35) и нагрѣванія въ оптическомъ отношеніи оказываются совершенно аналогичными. Но въ тоже время путемъ механическаго давленія удается получить «фигуру удара», вызвать раздѣленіе кристалловъ по плоскостямъ ромбическаго додекаэдра, между тѣмъ какъ путемъ измѣненія температуры не удается вызвать въ кристаллахъ каменной соли никакихъ слѣдовъ *механическихъ* деформаций. Прямые опыты Леманна (§ 34) были неудачны. Между тѣмъ для правильнаго толкованія явленій, наблюдаемыхъ въ поляризованномъ свѣтѣ, при неправильномъ охлажденіи или нагрѣваніи кристалла является весьма важнымъ убѣдиться въ *тождество* обоихъ явленій. Повторяя опыты Леманна <sup>1)</sup> и опуская нагрѣтые кристаллы хлористаго натрія опти-

---

<sup>1)</sup> Во всѣхъ этихъ и послѣдующихъ опытахъ я употреблялъ прозрачную соль изъ Велички и Брянцевки.

чески изотропные или съ очень малымъ, едва замѣтнымъ дѣйствіемъ на поляризованный свѣтъ, въ холодный насыщенный растворъ хлористаго натрія или въ холодное масло, мнѣ не удалось получить разлома по {110}. Получается, и то далеко не всегда, обычная спайность по {100}. Въ тоже время кристаллы соли являются оптически аномальными съ яснымъ и сильнымъ распаденіемъ на дѣйствующія на поляризованный свѣтъ пластинки подъ 45° къ осямъ симметріи 4-го пор.

§ 43. «Механическое» дѣйствіе односторонняго нагрѣванія удается однако получить въ кристаллахъ каменной соли, какъ и въ другихъ веществахъ (см. §§ 100, 171 и др.) инымъ путемъ. Путемъ быстрого, интенсивнаго нагрѣванія небольшихъ участковъ каменной соли удается получить путемъ *нагрѣванія* такъ называемыя «*фигуры удара*» (§ 27). Если взять чистые куски каменной соли, выбитые по спайности или отдѣльные кубическіе кристаллики и прикоснуться къ плоскости куба расплавленнымъ перломъ фосфорнонатровой соли или буры, то вокругъ мѣста соприкосновенія получается обыкновенно разломъ кристалловъ каменной соли по кубической спайности. При осторожномъ веденіи опыта или употребляя большіе однородные куски каменной соли, сверхъ слѣдовъ спайности по кубу, получается иногда чрезвычайно ясная четырехлучевая фигура удара съ лучами, направленными по діагоналямъ сторонъ куба. Даже въ тѣхъ случаяхъ, когда лучи эти не видны простымъ глазомъ, изслѣдованіе фигуры подъ микроскопомъ даетъ ясные слѣды трещинъ по этому направленію. Иногда наблюдаются отклоненія отъ угла въ 45°. Та же самая фигура удара получается при зажиганіи порошинокъ металлическаго магнія на поверхности кристалловъ каменной соли. Оптическое изслѣдованіе кристалловъ вокругъ полученныхъ фигуръ даетъ явленія совершенно аналогичныя наблюдаемымъ при фигурахъ удара — получается крестъ, лучи котораго направлены вдоль лучей фигуры удара, проникаютъ иногда очень глубоко внутрь вещества и совершенно также относятся къ изслѣдованію ихъ свойствъ путемъ чувствительной гипсовой пластинки или слюдяной пластинки въ  $\frac{\lambda}{4}$ . Фигуры удара въ каменной соли — въ отличіе отъ кальцита (§ 100) мнѣ рѣдко удавалось получать путемъ нагрѣванія столь рѣзкими, какими они получаются при ударѣ. Дотрогиваясь до

кристалловъ каменной соли накаленной платиновой проволокой получаемъ эти явленія довольно рѣзко выраженными, но въ этой формѣ опыта не исключено возможное механическое дѣйствіе проволоки, въ виду необычайной способности каменной соли деформироваться подъ вліяніемъ механическихъ силъ и ея мягкости. На рѣзкость полученія фигуръ удара въ каменной соли путемъ нагрѣванія имѣетъ сильное вліяніе свойство поверхности кристалла.

§ 44. Такимъ образомъ при нагрѣваніи кристалловъ каменной соли могутъ происходить не только оптическія измѣненія, аналогичныя тѣмъ аномаліямъ, какія получаютъ путемъ давленія, но и механическія проявленія деформаций, совершенно аналогичныя получаемымъ при ударѣ. Слѣдовательно, и полное тождество въ характерѣ оптическихъ аномалій при нагрѣваніи и при давленіи въ каменной соли зависитъ отъ одной и той же причины — отъ передвиженія, скользянія частей кристалла по опредѣленнымъ плоскостямъ, на опредѣленное разстояніе. Слѣдовательно, и подъ вліяніемъ нагрѣванія въ кристаллахъ соли происходитъ въ началѣ не расширение ихъ, а скользяніе частей кристалла безъ измѣненія объема.

§ 45. Это скользяніе, судя по наблюденіямъ Рейша и др. происходитъ по плоскостямъ ромбическаго додекаэдра, но въ тоже время мы имѣемъ цѣлый рядъ наблюденій, которыя указываютъ на отклоненіе этихъ направленій отъ направленій ромбическаго додекаэдра. Таковы наблюденія Вейсса (§ 30) и Чезаро (§ 38) надъ отклоненіями этихъ самыхъ направленій отъ ромбическаго додекаэдра въ фигурахъ удара и фигурахъ черченія, т.-е. въ механическихъ проявленіяхъ явленій скользянія. Тоже самое можетъ быть наблюдаемо въ нѣкоторыхъ случаяхъ и въ оптическихъ явленіяхъ, сопровождающихъ явленія скользянія. Если просверлить пластинку каменной соли, то вокругъ отверстія, какъ показалъ Рейшъ (§ 27), получается очень рѣзко выраженное явленіе — свѣтовая 4 или 8 лучевая звѣзда—при изученіи пластинки въ поляризованномъ свѣтѣ. Наблюдая эту звѣзду въ болѣе или менѣе однородномъ свѣтѣ<sup>1)</sup>, можно замѣтить вокругъ просверленнаго отверстія рядъ болѣе или менѣе глубоко идущихъ

---

<sup>1)</sup> Для своихъ опытовъ я пользовался желтымъ свѣтомъ отъ натріевой соли, вводящей въ горѣлку Ласпейреса, краснымъ—отъ введенія въ горѣлку соли литія. Для снятія употреблялъ фильтръ Ландольта—см. *Landolt Ber. Chem. Ges.* 1894.

трещинъ (фигура удара), причемъ главные лучи трещинъ дѣлають уголъ въ  $45^\circ$  съ осями симметріи 4-го порядка. Но кромѣ нихъ существуетъ цѣлый рядъ лучей, не отходящихъ такъ далеко отъ просверленнаго отверстия; эти лучи даютъ уголъ неравный  $45^\circ$  съ направленьями осей симметріи 4-го порядка и соотвѣтствуютъ скольженіямъ по плоскостямъ пирамидальныхъ кубовъ. Легко замѣтить, что по направленію этихъ лучей, дальше, чѣмъ кончаются эти короткія трещины, появляются полосы дѣйствующія на поляризованный свѣтъ, отличающіяся по своему направленію отъ тѣхъ свѣтовыхъ полосъ, которыя дѣлають уголъ въ  $45^\circ$  съ осями симметріи 4-го порядка.

§ 46. Это явленіе приходится наблюдать очень рѣдко вдоль обычныхъ фигуръ удара, но его почти всегда можно получить, изучая птическія свойства, связанныя съ фигурами черченія. Для такихъ наблюденій приходится поступать слѣдующимъ образомъ. На пластинкѣ каменной соли остриемъ ножа проводимъ черту и вдоль этой черты, согласно указаніямъ Чезаро (§ 38), получаемъ рядъ приподнятыхъ трещинами треугольниковъ (рис. 1). Выбивъ по спайности

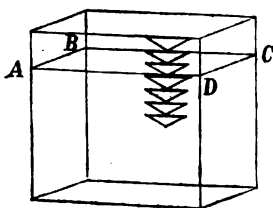


Рис. 1.

пластинку перпендикулярно той плоскости, на которой проведена фигура черченія, т. е. выбивъ пластинку параллельно ABCD, мы имѣемъ какъ бы поперечный разрѣзъ фигуры черченія. Въ такой пластинкѣ въ поляризованномъ свѣтѣ можно замѣтить рядъ полосъ вещества, дѣйствующаго на поляризованный свѣтъ, совпадающихъ, по направленію своему, съ слѣдами фигуръ черченія, т. е. параллельныхъ слѣдамъ плоскостей пирамидальныхъ кубовъ. Эти аномальныя оптически мѣста лежатъ вблизи поверхности, ближе къ фигурѣ черченія и уже на небольшомъ разстояніи переходятъ въ обычныя полосы, совпадающія со слѣдами ромбическаго додекаэдра.

§ 47. Такимъ образомъ, какъ механическія, такъ и оптическія явленія несомнѣнно свидѣтельствуютъ, что иногда мы имѣемъ ясныя отклоненія плоскостей скольженія отъ положенія плоскостей ромбическаго додекаэдра. И передъ нами является вопросъ, вырѣшнить который необходимо для правильности дальнѣйшихъ заключеній: дѣйствительно ли въ кристаллахъ каменной соли плоскостями скольженія являются не только плоскости ромбическаго додекаэдра, но и плоско-

сти различныхъ пирамидальныхъ кубовъ или же плоскостями скольженія въ кристаллахъ каменной соли служатъ только плоскости ромбическаго додекаэдра, въ нѣкоторыхъ случаяхъ выведенныя изъ своего положенія подѣ влияніемъ новыхъ не принятыхъ во вниманіе условій.

№ § 48. Легко убѣдиться, что наблюденія Вейсса (§ 30) и Чезари (§ 38) вѣрны и что мы дѣйствительно имѣемъ здѣсь дѣло съ такими проявленіями механическихъ силъ, въ которыхъ характерной плоскостью является не  $\{110\}$ , а одинъ изъ пирамидальныхъ кубовъ. Присматриваясь къ свойствамъ этого пирамидальнаго куба и обратившись сперва къ фигурѣ удара, мы легко можемъ замѣтить слѣдующее. Почти всякая фигура удара въ каменной соли сопровождается сверхъ лучей, параллельныхъ плоскостямъ ромбическаго додекаэдра, еще цѣлымъ рядомъ лучей, отклоняющихся отъ положенія плоскостей  $\{110\}$ . Въ тѣхъ случаяхъ, когда это не можетъ быть наблюдаемо простымъ глазомъ, въ присутствіи этихъ побочныхъ лучей легко убѣдиться, изслѣдуя фигуру удара, при маломъ увеличеніи, подѣ микроскопомъ. Лучи фигуръ удара всегда въ видѣ трещины, отдѣльностей, продолжаютъ нѣсколько внутрь кристалла, и держа кристаллъ опредѣленнымъ образомъ по отношенію къ источнику свѣта можно получить отраженіе свѣта отъ внутренней плоскости—трещины. Этимъ путемъ можно убѣдиться въ перпендикулярности этихъ лучей къ плоскости куба. Если обратить вниманіе на свойства всѣхъ этихъ побочныхъ лучей удара, мы замѣтимъ слѣдующее: 1) Эти лучи всегда выражены значительно слабѣ обычныхъ большихъ лучей удара, всегда короче и 2) Они *никогда* не идутъ глубоко внутрь кристалла и въ болѣе глубокихъ частяхъ его какъ бы переходятъ въ обычнаго типа лучи. Иногда такой переходъ, измѣненіе въ направленіи трещины съ глубиною, можно прямо наблюдать. Никогда ни въ одномъ опытѣ не удавалось получать лучей, отклоняющихся отъ положенія въ  $45^\circ$  къ осямъ симметріи 4-го порядка на нѣкоторой глубинѣ—до какой *лежи* доходятъ лучи, дѣлающіе уголъ въ  $45^\circ$ . Совершенно тоже самое приходится наблюдать и для фигуръ удара, получаемыхъ при сверленіи кристалла (§ 27). Нерѣдко наблюдается, что эти лучи, отклоняющіеся отъ обычнаго положенія, сосредоточены лишь вблизи мѣста соприкосновенія острія съ кристалломъ и при продолженіи иногда непосредственно переходятъ въ обычную фигуру

удара. Уголь который дѣлаютъ эти лучи съ нормальными лучами обыкновенно не великъ, рѣдко превышаетъ  $7-8^\circ$ , обыкновенно около  $3-5''$ . Изъ его измѣренія можно вычислить индексы того пирамидальнаго куба, слѣдамъ плоскостей котораго соотвѣтствуютъ эти лучи. Получаемые индексы большею частью довольно сложны и приближаются лишь къ индексамъ нѣкоторыхъ болѣе простыхъ пирамидальныхъ кубовъ. Но такое вычисленіе едва ли законно, такъ какъ 1) уголь между нормальными и аномальными лучами мѣняется не только отъ кристалла къ кристаллу и отъ опыта къ опыту, но сильно колеблется въ разныхъ мѣстахъ одной и той же фигуры удара и 2) законность индексовъ можетъ быть чисто кажущаяся, такъ какъ мы имѣемъ рядъ болѣе или менѣе обычныхъ и довольно простыхъ пирамидальныхъ кубовъ, уголь плоскостей которыхъ съ кубомъ лежитъ между  $37^\circ$  и  $53^\circ$  (обычныя колебанія для этихъ лучей). Въ этихъ предѣлахъ извѣстно съ достовѣрностью больше двадцати различныхъ пирамидальныхъ кубовъ<sup>1)</sup>. Очевидно почти каждая числовая величина угла трещины съ плоскостью куба дастъ или пирамидальный кубъ или будетъ соотвѣтствовать вицинальному пирамидальному кубамъ. Въ виду этого я не привожу здѣсь измѣреній. Если разсматривать эти трещины, какъ трещины вицинальныхъ пирамидальныхъ кубовъ, то это будутъ кубы, б. ч. лежащіе между {320} и {710}.

§ 49. Къ совершенно тѣмъ же самымъ разсужденіямъ приведетъ и изученіе фигуръ черченія. Фигуры черченія являются исключительно поверхностнымъ явленіемъ. Онѣ никогда не идутъ въ глубину, а всегда принаровлены къ очень небольшому слою. Дѣлая ихъ попережные разрѣзы (§ 46), легко убѣдиться, что на нѣкоторой глубинѣ трещины отъ фигуръ черченія переходятъ въ нормальные лучи фигуръ удара, дѣлающіе  $45^\circ$  съ осями симметріи 4-го порядка. Чезаро (§ 38) даетъ опредѣленный уголь между плоскостями куба и плоскостями фигуръ черченія и даетъ опредѣленный индексъ тому пирамидальному кубу, который этимъ путемъ получается. Въ его опытахъ это былъ пирамидальный кубъ {340}. Но уже изъ разсмотрѣнія чиселъ, приводимыхъ Чезаро, мы видимъ значительныя колебанія въ нихъ,

---

<sup>1)</sup> См. *Dana System of miner.* 6 ed. 1892. p. XXI Ср. *Schmidt. Z. f. Kr.* 25. 1895. p. 500 и сл.



которыя въ лучшемъ случаѣ позволяютъ разсматривать этотъ пирамидальный кубъ лишь какъ вицинальный къ {340}. Повтореніе опытовъ Чезаро указываетъ, что мы имѣемъ разнообразнѣйшіе случаи пирамидальныхъ кубовъ въ предѣлахъ до  $7^\circ$  отъ положенія въ  $45^\circ$  и слѣдовательно мы имѣемъ здѣсь тѣ же самые пирамидальные кубы, какъ въ § 48. Изслѣдованіе фигуръ черченія подь микроскопомъ указываетъ на существованіе небольшихъ побочныхъ трещинъ; но въ общемъ для одной и той же черты явленіе выдерживается болѣе строго, и обыкновенно пирамидальные кубы колеблются значительно меньше и приближаются къ пирамидальному кубу, указанному Чезаро.

§ 50. «Фигуры черченія» могутъ быть получены инымъ путемъ, при чемъ онѣ получаются гораздо лучше и правильнѣе. Если въ кристаллъ каменной соли воткнуть иглу перпендикулярно плоскости куба, подобно тому, какъ это дѣлается для полученія фигуры удара, то мы замѣтимъ, что часть кубической поверхности *приподымается* вокругъ иглы со всѣхъ четырехъ сторонъ и отдѣляется отъ остальной части кубической плоскости рѣзкою линіей, параллельною ребрамъ куба. Другъ отъ друга эти приподнявшіяся части также отдѣляются рѣзкими прямыми. Вокругъ вошедшей иглы (фиг. 2 а) образуется 4 равнобедренныхъ треугольника сходящихся въ вершинахъ. Эти треугольники представляютъ изъ себя четыре плоскости пирамидального куба, которыя при фигурѣ черченія получаютъ каждая въ отдѣльности. Производя опыты осторожно, надавливая на иглу медленно и *не вводя ее глубоко*, мы можемъ получить такой совершенно правильный холмикъ изъ четырехъ плоскостей пирамидального куба безъ всякаго слѣда трещинъ. Явленіе нѣсколько деформируется при выпиманіи иглы. Получаемая такимъ образомъ четыре плоскости пирамидального куба имѣютъ одинаковый наклонъ къ плоскости куба, т.-е. принадлежать къ одной и той же простой формѣ. Индексъ этой простой формы (плоскости даютъ обыкновенно хорошій одиночный рефлексъ) приближались въ моихъ опытахъ къ индексамъ пирамидальныхъ кубовъ {10.1.0} и {15.1.0}. Углы этихъ плоскостей съ кубомъ были:

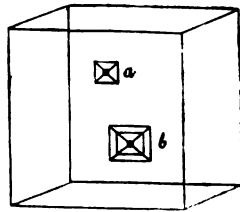


Рис. 2

Измѣренныя.

Вычисленныя.

$$(100) : (hk0) = \text{ок. } 8'' \quad (100) : (1 \cdot 15 \cdot 0) = 8^{\circ}4'$$

$$(100) : (h'k'0) = 5^{\circ}30' \quad (100) : (1 \cdot 10 \cdot 0) = 5^{\circ}23'$$

Въ иныхъ случаяхъ удается получить и вторую серію площадокъ другого пирамидальнаго куба въ той же фигурѣ и получается восемь площадокъ такой фигуры (фиг. 2 b). Въ этихъ случаяхъ обыкновенно наблюдается и фигура удара. Это явленіе исключительно поверхностное и на нѣсколько большей глубинѣ получается разломъ, обыкновенно по плоскости  $\{110\}$ , иштрихованной и неправильной. Во всякомъ случаѣ и здѣсь, подобно явленіямъ, указаннымъ въ § 48—49, мы имѣемъ дѣло: 1) съ явленіемъ въ поверхностномъ слоѣ кристалла и 2) съ пирамидальными кубами, индексы которыхъ весьма измѣнчивы и лишь приближаются къ простымъ числамъ <sup>1)</sup>).

§ 51. Указанные въ § 50 разломы совершенно аналогичны разломамъ по  $\{110\}$ , найденнымъ Брейтгауптомъ (§ 24), Біо (§ 25), и Рейшемъ (§ 27). Уже при опытахъ полученія фигуръ черченія отдѣльные треугольнички фигуръ черченія довольно легко отпадаютъ и получаютъ иштрихованныя или неправильныя плоскости разлома, обыкновенно соответствующія  $\{110\}$ . Въ тѣхъ случаяхъ однако, когда ножъ въ опытахъ черченія не заходилъ глубоко и всегда почти въ нѣкоторой части фигуры разлома, болѣе близкой къ поверхности, мы имѣемъ разломъ по пирамидальному кубу. Эти разломы могутъ быть легко получены, если произвести очень косою ударъ молоткомъ, какимъ нибудь тяжелымъ предметомъ, напр. гирькой, на часть куба каменной соли, близкую къ ребру. Получается разломъ не по кубу и не по ромбическому додекаэдру, а по пирамидальному кубу колеблющагося индекса. Плоскость этого разлома очень неправильна, носить ясные слѣды спайности и нѣсколько *мубже* ясно переходитъ въ плоскость ромбическаго додекаэдра.

§ 52. Сверхъ такихъ механическихъ отклоненій этихъ направлений, связанныхъ съ явленіями скольженія, отъ положенія плоскостей ромбическаго додекаэдра, въ §§ 45—46 указаны такія же отклоненія въ положеніи дѣйствующихъ на поляризованный свѣтъ полосъ, получаемыхъ въ каменной соли путемъ давленія или нагрѣванія. Изу-

<sup>1)</sup> Вѣроятно аналогичныя явленія даютъ правильныя вдавленія при давленіи полушаромъ — см. *Auerbach*. Wied. Ann. 45. 1892 p. 288.

ченіе этихъ явленій показываетъ, что и здѣсь они ограничиваются исключительно поверхностнымъ слоемъ. Если въ описанной въ § 27 просверленной пластинкѣ, дающей неправильныя оптическія явленія осторожно по спайности сбить верхній (или нижній) слой, то аномалія оптическихъ фигуръ исчезаетъ. Равнымъ образомъ при осторожномъ веденіи опыта могутъ быть сняты слои, въ которыхъ имѣются трещины, не соответствующія діагоналямъ сторонъ куба. Слѣдовательно, аномальные свѣтовые лучи принаровлены исключительно къ поверхностному слою. Совершенно также и въ тѣхъ оптически аномальныхъ полосахъ, которыя связаны съ фигурами черченія (§ 46). Достаточно снять верхній слой, слой со слѣдами фигуры черченія, для того чтобы исчезли оптическія полосы съ ненормальнымъ положеніемъ. При измѣреніи оказывается, что уголъ, который эти оптически аномальныя полосы дѣлаютъ съ ребрами куба, колеблется, въ предѣлахъ отъ  $36^\circ$  до  $53^\circ$ . Мы здѣсь имѣемъ, слѣдовательно, слѣды полосъ, расположенныхъ по совершенно тѣмъ же пирамидальнымъ кубамъ, какъ и въ предыдущихъ опытахъ.

§ 53. Итакъ, во всѣхъ опытахъ, указанныхъ въ §§ 30, 38, 45, мы замѣчаемъ, что 1) плоскости разлома или скольженія въ изучаемыхъ явленіяхъ, отличающіяся по своему положенію отъ плоскостей  $\{110\}$ , наблюдаются *исключительно* въ поверхностномъ весьма небольшомъ слое кристалла и 2) что тѣ пирамидальныя кубы, которымъ соответствуютъ эти направленія различны въ разныхъ случаяхъ и не имѣютъ простыхъ, опредѣленныхъ индексовъ. Нѣтъ ни одного явленія, связаннаго со скольженіемъ, въ которомъ плоскостью скольженія не была бы плоскость  $\{110\}$ , если только мы имѣемъ дѣло съ болѣе глубокими слоями кристалла. Мы должны заключить изъ всѣхъ опытовъ, что явленія скольженія претерпѣваютъ какія-то измѣненія вблизи поверхности кристалла. Эти измѣненія заключаются въ томъ, что вблизи поверхностныхъ слоевъ кристалла происходитъ нарушеніе въ положеніи плоскости скольженія и плоскость  $\{110\}$  превращается въ плоскость какого-нибудь  $\{hk0\}$ , причемъ  $h$  и  $k$  никогда, вообще говоря, не бываютъ простыми числами.

§ 54. Легче всего объяснить эти явленія существованіемъ опредѣленнаго измѣненія поверхностнаго слоя кристалла, нарушающаго его полную однородность. Теоретически необходимо допустить не только существованіе такого слоя, но и опредѣленнаго его вліянія,

при явленіяхъ кристаллизаціи и роста кристалловъ <sup>1)</sup>). Что поверхность кристалла обладаетъ особыми свойствами, можетъ быть выведено изъ цѣлаго ряда разнообразныхъ наблюденій и всѣ эти наблюденія согласно указываютъ на существованіе опредѣленнаго рода натяженій свойственныхъ этому слою, аналогичныхъ поверхностнымъ натяженіямъ жидкости. Хотя вліяніе этого поверхностнаго слоя на свойства однороднаго твердаго тѣла сильнѣе и глубже, чѣмъ въ тѣлахъ жидкихъ, тѣмъ не менѣе, толщина этого слоя едва ли можетъ быть такъ значительна, какъ та, въ которой происходитъ измѣненіе въ явленіяхъ скольженія. Въ цѣломъ рядѣ опытовъ можно было прослѣдить аномальныя явленія до глубины 1,5 mm, а въ нѣсколькихъ случаяхъ немного болѣе; гораздо чаще явленіе ясно на глубинѣ до 0,5 mm. Едва ли есть основаніе предполагать, что до этой глубины слой кристалла измѣненъ силами, развиваемыми на поверхности. Скорѣе всего это явленіе идетъ такъ глубоко внутрь кристалла благодаря употребленному способу изслѣдованія, связанному съ сильнымъ механическимъ или термическимъ нарушеніемъ условій установившихся на поверхности кристалла и на нѣкоторой глубинѣ позволяющихъ сильному проявленію поверхностныхъ силъ.

§ 55. Такимъ образомъ оставимъ пока безъ разсмотрѣнія это возмущеніе въ положеніи плоскостей скольженія, которое происходитъ вблизи къ поверхности кристалла. Всюду внутри его плоскостью скольженія является плоскость ромбическаго додекаэдра. Явленія скольженія, здѣсь происходящія, были выведены Рейшемъ на основаніи наблюденія расположенія отдѣльныхъ пластинокъ: 1) по штриховкѣ получаемой при этомъ на плоскостяхъ куба и 2) по удающимся опытамъ разлома по  $\{110\}$ , который также получается путемъ давленія и иногда неосторожнаго удара. Образованіе плоскостей разлома по  $\{110\}$ , проявляющееся и въ фигурахъ удара, едва ли легко можетъ быть понято съ точки зрѣнія обычныхъ представленій о скольженіи, происходящемъ всегда безъ разрыва непрерывности кристалла. Къ этому явленію я вернусь позже (§ 57). Штриховка, описанная Рейшемъ (§ 27) дѣйствительно можетъ получаться только при явленіяхъ скольженія и до сихъ поръ служить самымъ прямымъ

---

<sup>1)</sup> См. *Curie*. В. S. M. Fr. VII. 1884. Ср. *Вулфъ* О скорости роста крист. Варш. 1896.

доказательством существованія скользянія въ кристаллахъ каменной соли. Однако на кристаллахъ каменной соли можно *непосредственно* видѣть явленія скользянія, совершенно такъ же какъ это было показано Баумгауэромъ для кальцита <sup>1)</sup>).

§ 56. Для получения этихъ явленій необходимо выбрать возможно чистые и возможно однородные куски каменной соли. Положивъ такой кусокъ на толстую каучуковую пластинку ребромъ и надавливая на противоположное ребро тонкимъ лезвиемъ бритвы (совершенно аналогично постановкѣ опыта для кальцита Баумгауэромъ <sup>1)</sup>) строго перпендикулярно ребру, слабо толкая вещество каменной соли, удается получить ясное и опредѣленное передвиженіе части кристалла до нѣкоторой глубины. Этотъ опытъ, хотя и удается постоянно, однако, къ сожалѣнію, не даетъ возможности измѣрить силу, потребную для передвиженія, такъ какъ всегда сопровождается цѣлымъ рядомъ разнообразныхъ побочныхъ явленій. Если Аас плоскость куба, перпендикулярно которой происходитъ скользяніе вещества каменной соли, АЕ — ребро на которое надавливаетъ остріе бритвы (т.-е. линия АЕ параллельна плоскости скользянія) (фиг. 3),

то на плоскости Аас появляется рѣзкая черта *ac* параллельная діагонали и отдѣляющая скользящую часть кристалла. Однако въ огромномъ большинствѣ опытовъ одновременно образуются два такіе же другіе штриха *ab* и *cb*, которые отдѣляютъ треугольную пирамиду и въ концѣ концовъ отламывается болѣе или менѣе правильная трехгранная пирамида Аabc, которая отдѣляется отъ кристалла ложной плоскостью октаэдра.

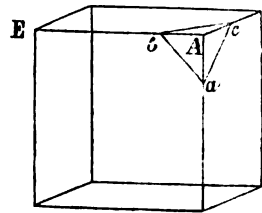


Рис. 3.

Другими словами при надавливаніи на одно ребро каменной соли, одновременно со скользяніемъ по одной плоскости {110} происходитъ скользяніе по двумъ другимъ и какъ результатъ этого явленія происходитъ разрывъ по ложной плоскости октаэдра. Сверхъ того при этихъ опытахъ часть ребра АЕ, прилегающая къ острію сильно изгибается и приподымается, давая сложные явленія на поверхности, аналогичныя фигурамъ черченія и т. п. Подуцаемая плоскость разлома по октаэдру почти гладка и блестяща,

<sup>1)</sup> *Baumhauer. Z. f. Kr. 3. 1878.*

если брать для опыта однородные куски каменной соли и тонкую бритву. Въ большинствѣ же случаевъ вдоль линій  $ba$  и  $cb$  образуются неправильныя трещины. Нерѣдко, при неосторожномъ введеніи острія образуется нѣсколько такихъ трещинъ, идущихъ болѣе или менѣе параллельно другъ другу. Получаемая плоскость октаэдра является покрытой цѣлымъ рядомъ углубленій вслѣдствіе слѣдовъ спайности по кубу. Даже въ тѣхъ случаяхъ, когда она на глазъ кажется ровной и блестящей, возможно съ помощью микроскопа замѣтить неправильное ея строеніе. Какъ уже упомянуто столбикъ сдвинутого вещества при слишкомъ сильномъ и неосторожномъ надавливаніи изгибается, т. е. конецъ его болѣе далекій отъ острія ножа приподымается, т. к. получается разломъ по плоскости скольженія и одновременно образуются трещины, соотвѣтствующія тѣмъ, которыя образуютъ разломъ по октаэдру. Полученіе такой плоскости разлома по  $\{110\}$  — плоскости скольженія — достигается очень легко; если надавливать на кристаллъ по линіи  $ac$ , всегда можно отбить пластинку по  $\{110\}$ , можно легко въ этомъ направленіи, такъ сказать, стругать кристаллъ каменной соли. Подобно плоскостямъ  $\{110\}$  получаемымъ въ опытахъ Рейша и эти плоскости  $\{110\}$  являются иштрихованными параллельно зонамъ  $\{110\} : \{100\}$ .

Изгибъ сдвинутыхъ кусочковъ каменной соли особенно легко получать если повторять этотъ опытъ вдали отъ края кристалла: здѣсь уже скоро сказывается сопротивленіе слоя скольженію, вызывающее появленіе скольженій по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{110\}$  одновременно.

§ 57. Эти явленія позволяютъ уяснить себѣ необъясненное наблюденіе, сдѣланное Браунсомъ, который описалъ пластинчатое строеніе кусковъ каменной соли по пирамидальному октаэдру сложнаго индекса (§ 37). Легко убѣдиться, что это явленіе чисто поверхностнаго характера и индексъ этого пирамидальнаго октаэдра: 1) постоянно мѣняется

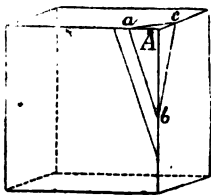


Рис. 4.

и 2) такъ же мало отвѣчаетъ закону рациональности и простоты индексовъ, какъ и пирамидальные кубы въ предыдущихъ опытахъ (§§ 48, 50). Если дѣлать опытъ, описанный въ § 56 безъ особой осторожности, то обыкновенно по краямъ штрихи  $ba$  и  $cb$  получаютъ неравномерно отклоненными, и уголъ  $Aba$  или  $Abc$  (фиг. 4) является угломъ болѣе острымъ

Если производить давление остриемъ не строго перпендикулярно ребру АЕ, то всегда получается подобнаго рода явленіе и даже для третьей черты ас, хотя послѣднее достигается съ бѣльшимъ трудомъ. Разломъ происходитъ по ложной плоскости октаэдра, и лишь небольшая часть поверхностнаго слоя отдѣляется въ видѣ неправильной приставки. Это доказываетъ поверхностность наблюдаемаго явленія. Углы, которые дѣлаютъ линіи аb или bc съ ребромъ куба, отличаются обыкновенно немного (на 3—5°) отъ 45° и соответствуютъ въ разныхъ случаяхъ различнымъ пирамидальнымъ октаэдрамъ. Если вводить косо нѣсколько разъ острие въ разныхъ точкахъ ребра, получается нѣсколько такихъ штриховъ, аналогично наблюдавшимся Браунсомъ штрихамъ. Разсматривая эти штрихи подъ микроскопомъ, оказывается, что въ большинствѣ случаевъ ихъ прямолинейность кажущаяся и они состоятъ изъ зигзагообразныхъ линій. Никакого внутренняго пластинчатаго строенія, соответствующаго этимъ штрихамъ нѣтъ, и Браунсъ въ своихъ наблюденіяхъ заключилъ о пластинчатомъ строеніи лишь по существованію штриховъ.

§ 58. Изъ этихъ опытовъ слѣдуетъ, что въ кристаллахъ каменной соли возможно полученіе столь же ясныхъ проявленій скольженія, какъ и въ кальцитѣ; но ясность эта сильно маскируется тѣмъ условіемъ, что одновременно получается скольженіе по нѣсколькимъ плоскостямъ {110}. Этого одновременнаго скольженія по нѣсколькимъ плоскостямъ {110} почти невозможно избѣжать ни въ одномъ опытѣ, ни въ явленіяхъ скольженія, описанныхъ въ предыдущихъ §§, ни при полученіи фигуръ удара (гдѣ скольженіе идетъ нерѣдко по всѣмъ шести плоскостямъ {110}). Тѣмъ менѣе можно этого избѣжать при неправильномъ или при интенсивномъ нагрѣваніи или давленіи. Въ этомъ случаѣ наиболѣе вѣроятно скольженіе одновременно по нѣсколькимъ плоскостямъ {110}. Въ опытахъ, ранѣе сдѣланныхъ, единственнымъ указаніемъ на скольженіе по одной плоскости {110} были опыты, связанные съ полученіемъ разломовъ по {110} — въ опытахъ Рейша и др. Эта плоскость разлома получается при совершенно опредѣленныхъ условіяхъ — или при интенсивномъ давленіи перпендикулярно данной плоскости (опытъ Рейша, § 27) или срѣзаніемъ, какъ бы скобленіемъ кристалла путемъ надавливанія по діагонали куба (§ 56). Во всѣхъ этихъ опытахъ явленіе очень сложное, весьма интенсивное. Получаются нерѣдко трещины, идущія и по другимъ

плоскостямъ {110}, кромѣ плоскости разлома, а оптическое изслѣдованіе *всегда* убѣждаетъ въ существованіи полосъ по нѣсколькимъ направленіямъ {110}, не совпадающимъ съ плоскостью разлома— т.-е. убѣждаютъ въ одновременномъ скольженіи вещества кристалла по нѣсколькимъ плоскостямъ {110}. Въ этомъ легко можетъ убѣдить и самый *характеръ* плоскости разлома. Эта плоскость всегда параллельна (ср. § 51) плоскости {110}, но въ то же время она *никогда* не бываетъ ровной, блестящей гранью. Она имѣетъ характеръ ложной, кажущейся плоскости. Обыкновенно плоскость эта является иштрихованной, какъ замѣтилъ еще Рейшъ; въ тѣхъ случаяхъ, когда такая штриховка на глазъ не замѣтна, она *всегда* видна подъ микроскопомъ и состоитъ тогда изъ цѣлой массы тончайшихъ штриховъ. Изслѣдованіе этихъ плоскостей разлома подъ микроскопомъ даетъ въ то же самое время указанія и о характерѣ этихъ штриховъ. Въ иныхъ случаяхъ можно было замѣтить, что разломъ шелъ такъ, что выше штриховъ сохранилась *пленка* кристаллическаго вещества, а штрихи шли *внутри* излома т.-е. мы имѣли какъ бы густую сѣть тончайшихъ каналовъ, по которымъ произошелъ разломъ и получился рядъ штриховъ, при чемъ въ нѣкоторыхъ случайныхъ мѣстахъ такіе каналы и послѣ разлома оказались прикрытыми веществомъ. Такого рода каналы видны при самыхъ слабыхъ увеличеніяхъ (объективъ и окуляръ 2 микроскопа № 2 Фуэсса) и имѣютъ размѣръ различный, обыкновенно небольшой діаметръ, впрочемъ сильно колеблющійся. Я дѣлалъ попытки окрашиванія этихъ каналовъ путемъ опусканія кусковъ съ такими плоскостями въ различнаго рода цвѣтныя жидкости; къ сожалѣнію, анилиновыя краски плохо растворяются въ насыщенныхъ растворахъ NaCl. Онѣ обыкновенно осаждаются и выпадаютъ изъ раствора. Въ нѣсколькихъ случаяхъ, заставляя распространяться по такой плоскости каплю раствора метильвіолета въ метильномъ спиртѣ, можно было замѣтить вхожденіе окрашеннаго раствора внутрь такого канала. Такимъ образомъ плоскость разлома по {110} не есть простая плоскость сдвига, а явленіе значительно болѣе сложное; разломъ происходитъ по тѣмъ мѣстамъ кристалла, гдѣ сосредоточивается густая сѣть тончайшихъ каналовъ, лежащихъ въ плоскости {110}.

§ 59. Происхожденіе этихъ каналовъ можетъ быть только аналогичнымъ тому способу образованія каналовъ при явленіяхъ сколь-



женія, который былъ найденъ Г. Розе для кальцита <sup>1)</sup>. При одновременно происходящемъ скольженіи и одновременно существующей спайности, внутри вещества кальцита образуется система незаполненныхъ, пустыхъ пространствъ — тонкихъ каналовъ, идущихъ по опредѣленному направленію и концентрирующихся въ опредѣленныхъ плоскостяхъ въ зависимости отъ направленія плоскостей спайности и скольженія. Совершенно такіе же каналы должны образоваться и въ каменной соли, если скольженіе одновременно и не вполне равномерно будетъ происходить по нѣсколькимъ или по всѣмъ плоскостямъ ромбическаго додекаэдра, или если одновременно со скольженіями будутъ проявляться разломы благодаря спайности по кубу. Для объясненія разсматриваемыхъ явленій необходимо выяснить: 1) образованіе подобныхъ пустыхъ промежутковъ и 2) ихъ сосредоточеніе по извѣстнымъ опредѣленнымъ плоскостямъ. Судя по опытамъ § 56 и § 58, такими плоскостями должны являться плоскости октаэдра и ромбическаго додекаэдра. Для образованія промежутковъ, очевидно, плоскости куба должны при скольженіи мѣнять свой наклонъ.

§ 60. Долгое время явленія скольженія смѣшивались съ явленіями двойниковыми, и даже получили названіе искусственныхъ двойниковъ. Въ тѣлахъ правильной системы мы имѣемъ рѣзко выраженные случаи, самымъ рѣшительнымъ образомъ доказывающіе невозможность такого объясненія. Плоскостью скольженія является здѣсь плоскость  $\{110\}$ . Двойники по плоскости  $\{110\}$ , какъ извѣстно, не измѣняютъ формы куба, такъ какъ двойниковая ось будетъ въ то же самое время и осью симметріи 2-го порядка. Между тѣмъ изъ опытовъ Рейша (въ чемъ легко убѣдиться, повторивъ ихъ) слѣдуетъ, что при давленіи получаютъ вмѣсто кубовъ каменной соли — кубы съ сторонами, *исстрихованными*, параллельно діагоналямъ или ребрамъ. Если бы мы имѣли дѣло съ полисинтетическимъ двойникомъ по  $\{110\}$ , ни малѣйшей штриховки не могло бы быть видно. Но такая штриховка должна появиться при скольженіи по  $\{110\}$ . Ибо при скольженіи кубъ деформируется въ совершенно иную фигуру и положеніе его плоскостей въ деформированномъ путемъ скольженія по плоскости  $\{110\}$  многогранникѣ не будетъ параллельно ихъ прежнему положенію. Явленія скольженія происходятъ такъ, что каждая точка кристалла

---

<sup>1)</sup> См. *Rose Abhandl. d. Berliner Akademie*. 1868 p. 57 и слл.

проходить тѣмъ большій путь, чѣмъ далѣе она отстоитъ отъ плоскости скольженія <sup>1)</sup>. Если мы имѣемъ, напр., (фиг. 5) кубъ

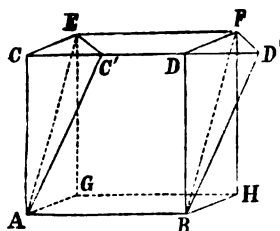


Рис. 5.

ABCDEFGH, въ которомъ ABEF будетъ плоскостью скольженія, то наибольшее разстояніе отъ своего прежняго положенія пройдутъ точки С и D—въ С' и D', тогда какъ точки В и F, А и Е останутся безъ движенія. Въмѣсто треугольниковъ BDF и AEC мы получимъ въ новомъ положеніи треугольники BD'F' и AEC', которые будутъ наклонены къ оставшейся неподвижной половинѣ куба ABHGFE.

Такъ какъ явленіе скольженія происходитъ строго пропорціонально разстоянію точекъ отъ плоскости скольженія, то, очевидно, наклонъ треугольниковъ BD'F' и AEC' къ прежнимъ плоскостямъ куба и къ плоскости скольженія }110{ будетъ равенъ 45°, ибо данная плоскости куба и ромбическаго додекаэдра были взаимно перпендикулярны. Мы будемъ имѣть входящій уголъ между BFH и BD'F' равный 135° и выходящій соотвѣтственный уголъ между AEG и AEC'. Плоскость куба, слѣдовательно, превращается при этой деформациі въ плоскость пирамидальнаго октаэдра, не имѣющаго простаго индекса, если его отнести къ оставшейся неподвижной части плоскости }100{ <sup>2)</sup>. Очевидно, такой деформированный многогранникъ, полученный путемъ скольженія *половины* кристалла, не имѣетъ ничего общаго съ двойникомъ куба по }110{. Если же мы доведемъ скольженіе до конца, то получимъ въ концѣ концовъ такую фигуру, въ которой четыре плоскости ABCD, EDCE и т. д. измѣнивъ нѣсколько свою форму останутся плоскостями куба, а плоскости перпендикулярныя къ плоскости скольженія—BDFH и ACEG перейдутъ въ плоскости пирамидальнаго октаэдра дѣлающаго съ (101) уголъ въ 45°, т. е. въ (2̄12̄).

§ 61. Тоже самое можетъ быть выведено и аналитически. Формулы, связывающія индексы плоскостей до и послѣ скольженія были выведены Либишемъ <sup>3)</sup>, Мюггэ <sup>4)</sup>, Федоровымъ <sup>5)</sup>, но въ общей формѣ

<sup>1)</sup> См. *Liebisch Lehrb. d. phys. Kryst.* 1891 p. 104.

<sup>2)</sup> Индексъ будетъ близокъ къ (40. 40. 7).

<sup>3)</sup> См. *Liebisch Nachr. Ges. Wiss. Goett.* 1887. *Его же Lehrb. d. phys.-Kr.* 1891. p. 110 и слѣд.

<sup>4)</sup> *Mügge N. Jahrb. f. Miner. Beil. Bd. VI.* 1889.

<sup>5)</sup> *Горный Журналъ* 1887. II. p. 113.

задача рѣшена лишь Федоровымъ. Прямо приложить къ этому случаю возможно лишь формулу Федорова вслѣдствіе нѣкоторыхъ особенностей плоскости симметріи, которая перпендикулярна плоскости скользянія. Плоскость симметріи, перпендикулярная плоскости скользянія остается плоскостью симметріи и деформированнаго кристалла. Въ данномъ случаѣ такой плоскостью симметріи будетъ одна изъ плоскостей  $\{110\}$ . Если  $(101)$  есть плоскость скользянія, то плоскостью симметріи ей перпендикулярной будетъ  $(\bar{1}01)$ , а осью симметріи, которая останется неподвижной при скользяніи будетъ ось  $Y$ . Очевидно всѣ плоскости, лежащая въ зонѣ оси  $Y$  при скользяніи по  $(101)$  не измѣняютъ своего кристаллографическаго значенія. Въ системахъ, гдѣ мало элементовъ симметріи, плоскости симметріи являются обыкновенно и координатными плоскостями; къ этому приравнены и вычисленія измѣненія индексовъ при деформации. Ничего подобнаго здѣсь нѣтъ, вслѣдствіе чего, формулы Либшица или Мюггэ, выясняющія условія сохраненія прежнихъ индексовъ или позволяющія вычислять новые послѣ деформации, сюда не подходятъ. Вычисления, однако, упрощаются нѣкоторыми особенностями правильной системы, благодаря обилію элементовъ симметріи. Направленіемъ скользянія или сдвига будетъ являться средняя ось эллипсоида деформации, т. е. линія пересѣченія обоихъ круговыхъ сѣченій эллипсоида деформации, въ данномъ случаѣ ось  $Y$ ; главными сѣченіями эллипсоида деформации будутъ плоскости симметріи  $(010)$ ,  $(001)$  и  $(100)$ . Слѣдовательно, второе круговое сѣченіе въ данномъ частномъ случаѣ должно: 1) Лежать въ зонѣ оси  $Y$  (т. е. принадлежать къ плоскостямъ ромбическаго додекаэдра или пирамидальныхъ кубовъ) и 2) быть перпендикулярно къ плоскости  $XZ$ , т. е.  $(010)$ . Въ виду симметріи кристалла и сохраненія элементами симметріи всегда своихъ свойствъ, очевидно и второе круговое сѣченіе эллипсоида данной деформации каменной соли должно совпасть съ плоскостью  $\{110\}$ , разъ одно изъ нихъ совпало съ плоскостью  $\{110\}$ , въ частномъ случаѣ съ  $(101)$ . (Ибо круговыя сѣченія эллипсоида деформации дѣлаютъ одинаковые углы съ главнымъ сѣченіемъ его, въ данномъ случаѣ съ  $ZY$ , а  $ZY$  въ каменной соли есть плоскость симметріи). Т. о. оба круговыхъ сѣченія являются здѣсь плоскостями ромбическаго додекаэдра <sup>1)</sup> и второе круговое сѣченіе— $(\bar{1}01)$  въ дан-

<sup>1)</sup> Мюггэ для системъ съ малымъ количествомъ элементовъ симметріи до-

номъ случаѣ—есть плоскость симметріи и послѣ деформаци. Въ общемъ рѣшеніи задачи, предложенномъ Федоровымъ, нужно только знать положеніе плоскости скольженія.

Его формула (5) слѣдующая:

$$r'_1 : r'_2 : r'_3 = r_1 \Delta - 2r_{21}(r_1 \pi_{21} + r_2 \pi_{22} + r_3 \pi_{23}) : \\ : r_2 \Delta - 2r_{22}(r_1 \pi_{21} + r_2 \pi_{22} + r_3 \pi_{23}) : r_3 \Delta - 2r_{23}(r_1 \pi_{21} + r_2 \pi_{22} + r_3 \pi_{23}).$$

гдѣ  $r'_1 r'_2 r'_3$ —знаки индекса плоскости послѣ деформаци

$r_1 r_2 r_3$  — „ „ „ до деформаци.

Детерминантъ— $\Delta$ —состоитъ изъ знаковъ индекса «основныхъ плоскостей»— $(r_{11}, r_{12}, r_{13}), (r_{21}, r_{22}, r_{23})$ . Единственное условіе,—которое Федоровъ ставитъ для своего основнаго параллелепипеда лишь то, чтобы второй членъ детерминанта былъ составленъ изъ индекса плоскости скольженія—въ данномъ случаѣ (101). За двѣ остальные примемъ (001) и (011), тогда

$$\Delta = \begin{vmatrix} 001 \\ 101 \\ 011 \end{vmatrix} = 1.$$

а субдетерминанты  $\pi_{21}=1, \pi_{22}=\pi_{23}=0$ .

Рѣшая это уравненіе, найдемъ что (010) превратится при скольженіи по (101) въ  $(\bar{2}1\bar{2})$ .

§ 62. Если бы въ кристаллахъ каменной соли произошли скольженія не по одной, а по нѣсколькимъ плоскостямъ ромбическаго додекаэдра, то сдвинулись бы и другія плоскости куба, въ разныхъ мѣстахъ различно. Явленіе это совершенно аналогично изученному Розе для кальцита и, подобно тому, какъ тамъ, такъ и въ каменной соли должны появиться пустыя пространства—каналы въ мѣстахъ пересѣченія пластинокъ, образованныхъ путемъ скольженія по разнымъ плоскостямъ  $\{110\}$ ,<sup>1)</sup> если только движеніе по

---

казалъ ирраціональность втораго круговаго сѣченія, разъ первое совпало съ кристаллографической плоскостью. Изъ самаго вывода его ясно, что это не распространяется на системы болѣе богатая симметріей. См. *Mügge N. J. f. Min. Veil.* Bd. VI. 1889. См. объ этомъ ниже.

<sup>1)</sup> Въ этомъ можно убѣдиться путемъ простыхъ разсужденій, совершенно аналогично тому, какъ Розе сдѣлалъ это для кальцита см. *Rose*. I. с.

всѣмъ 3-мъ направлениамъ не было идеально равномернымъ. Въ виду особенностей свойствъ каменной соли, у которой оба круговыхъ сѣченія эллипсоида деформации совпадаютъ съ  $\{110\}$ , всѣ эти пустыя пространства расположатся по плоскостямъ ромбическаго же додекаэдра—причемъ, когда скольженіе происходитъ по части плоскостей  $\{110\}$ , принадлежащихъ къ разнымъ зонамъ, каналы эти (линіи пересѣченія) группируются по плоскостямъ  $\{110\}$ , не совпадающимъ съ круговыми сѣченіями. Явленіе значительно сложнѣе при скольженіи по всѣмъ плоскостямъ ромбическаго додекаэдра.

§ 63. Совершенно подобно тому, какъ это указано Розе <sup>1)</sup> для кальцита мы имѣемъ здѣсь 2 рода каналовъ: 1) каналы, которые образуются даже при одной плоскости скольженія, благодаря явленіямъ спайности, т. е. когда часть кристалла, отдѣленная спайностью, не скользитъ и 2) система каналовъ, которая образуется, когда мы имѣемъ рядъ скольженій по разнымъ плоскостямъ  $\{110\}$ ,—благодаря не идеальной равномерности движенія по всѣмъ плоскостямъ  $\{110\}$ .

§ 64. Къ сожалѣнію, въ каменной соли нѣтъ возможности видѣть эти каналы съ той отчетливостію, съ какой они видны въ кальцитѣ, но ихъ существованіе доказывается побочными явленіями при скольженіи. Если въ каменной соли, дѣйствительно, при обычныхъ способахъ полученія явленій скольженія происходитъ одновременное скольженіе по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{110\}$ , вызывающее появленіе внутри вещества сѣти тончайшихъ, невидныхъ глазу, каналовъ, то ихъ существованіе должно проявляться и въ другихъ явленіяхъ, сверхъ указанныхъ въ § 58. Во-первыхъ, должно оно сказываться въ уменьшеніи удѣльнаго вѣса кристалловъ каменной соли, подвергавшихся деформации, т. к. каналы эти какъ бы разрѣжаютъ вещество каменной соли, какъ бы превращаютъ его въ порошокъ, сохраняя связь между частицами и сохраняя кристаллы каменной соли вполнѣ прозрачными и на видъ твердыми. Они должны въ извѣстныхъ условіяхъ допускать *окраску* кристалловъ каменной соли, подвергавшихся деформации. Наконецъ они должны сказываться на оптическихъ явленіяхъ въ связи съ явленіями деформации.

Эти выводы могли мною быть подтверждены лишь отчасти. Опыты окраски каменной соли, въ виду указанныхъ въ § 58 причинъ были не-

---

<sup>1)</sup> *Rose*. 1. с.

удачны. Куски каменной соли, клавшіеся въ растворы (насыщенные) NaCl, окрашеннаго красками, Violetblau 5BO, розанилиномъ, метиль-віолетомъ и др. въ закупоренныхъ сосудахъ или дали отрицательный результатъ, или такой сомнительный, который не допускаетъ никакихъ заключеній. Краски болѣе или менѣе быстро выпадали, и попытки мои найти подходящее вещество для окраски были неудачны.

§ 65. Но эти выводы могли быть подтверждены изученіемъ оптическихъ явленій въ кристаллахъ каменной соли.

Уже первые точные изслѣдователи кристалловъ, какъ напр. гр. де Бурнонь <sup>1)</sup>, изслѣдуя явленія астеризма, указали на вѣрную причину этого явленія, заключающуюся въ опредѣленномъ образомъ расположенныхъ пустотахъ внутри или на поверхности кристалла. Для изслѣдованія явленій астеризма въ кристаллахъ каменной соли я употребилъ обычный приѣмъ <sup>2)</sup>; рассматривалъ черезъ кристаллъ въ темной комнатѣ сильный источникъ свѣта, отгороженный ширмой съ небольшимъ отверстіемъ (проколомъ). Кристаллъ необходимо держать близко къ глазу. Кристаллы каменной соли, не подвергавшіеся деформациі или оптически изотропные, не даютъ никогда фигуры астеризма. Кристаллы, подвергавшіеся сильной деформациі—путемъ ли нагрѣванія или давленія, а равно кристаллы сильно дѣйствующіе на поляризованный свѣтъ, даютъ ясную фигуру астеризма, состоящую изъ четырехъ лучеваго, рѣдко восьми лучеваго креста. Четырехлучевой крестъ имѣетъ лучи, направленные по діагоналямъ куба, а лучи, меньшіе, вновь появляющіеся въ восьми—лучевомъ крестѣ параллельны ребрамъ. Такая фигура астеризма вполне соответствуетъ распредѣленію пустотъ по плоскостямъ  $\{110\}$  и вполне совпадаетъ съ той оптической фигурой, которая появляется въ кристаллахъ каменной соли, послѣ деформациі, въ прямолинейно поляризованномъ свѣтѣ. Попытки, путемъ вытачиванія пластинокъ параллельно  $\{110\}$ , получить круги (halo), соответствующіе поперечному разрѣзу каналовъ, были неудачны. Въ рѣдкихъ случаяхъ получались неясные круги, не позволявшіе сдѣлать никакихъ измѣреній. Сама поверхность искусственно полученныхъ плоскостей  $\{110\}$ , не была достаточно чиста для такихъ опытовъ.

<sup>1)</sup> *De Bournon* Traité complet de la chaux carbon. Vol. II.

<sup>2)</sup> См. *Volger* Sitz. Wien. Akad. 1856. Ср. также *Haushofer* Asterismus und Lichtfiguren bei Kalkspath. München. 1864.

§ 66. Гораздо важнѣе это явленіе для объясненія оптическихъ аномалій кристалловъ каменной соли. Всѣ работы неизмѣнно указываютъ на тѣснѣйшую связь этихъ оптическихъ аномалій съ измѣненіемъ каменной соли при давленіи или нагрѣваніи (§§ 23, 25), но объясненіе этого явленія встрѣчаетъ величайшія трудности. Полосы, на которыя оптически распадается каменная соль при давленіи или нагрѣваніи, обладаютъ слѣдующими свойствами: 1) Онѣ всегда параллельны плоскостямъ ромбическаго додекаэдра (кромѣ случаевъ параллельности плоскостямъ пирамидальныхъ кубовъ, указанныхъ въ § 52), 2) Обыкновенно состоятъ изъ двухъ взаимно перпендикулярныхъ системъ, всегда оптически положительныхъ по удлинению и 3) Окраска этихъ полосъ въ поляризованномъ блѣдомъ свѣтѣ является постоянной и неизмѣнной, мѣняясь лишь въ интенсивности. Она всегда нѣсколько фіолето-синеватаго оттѣнка. Всѣ изслѣдователи, занимавшіеся этимъ явленіемъ, считали, что *вещество* каменной соли претерпѣваетъ при этомъ опредѣленные измѣненія, какъ бы уплотняясь и уменьшаясь въ плотности въ нѣкоторыхъ мѣстахъ (Брюстеръ, Рейшъ и др.) или же допускали первоначальную анизотропность каменной соли, перенося ее въ другую систему (Марангони). Лишь Біо попытался, но неудачно, объяснить это явленіе съ помощью ламеллярной поляризации. Но объяснять его принадлежностью каменной соли къ другой кристаллической системѣ нельзя, это противорѣчитъ всей совокупности точныхъ физическихъ измѣреній, какія сдѣланы для свойствъ каменной соли въ большихъ размѣрахъ, чѣмъ для остальныхъ веществъ. Для такого признанія нѣтъ никакихъ данныхъ и выводы Марангони изъ его наблюдений не были подтверждены (§ 35), а изслѣдователи, пытавшіеся объяснять всѣ оптическія аномалии путемъ срастанія недѣлимыхъ низшей симметріи не могли произвести этого для каменной соли <sup>1)</sup>. Но также мало можетъ примѣняться для объясненія наблюдаемыхъ явленій и теорія натяженій. Она стоитъ въ прямомъ и рѣзкомъ противорѣчій съ явленіями скольженія, между тѣмъ оптическія аномалии каменной соли <sup>2)</sup> несомнѣнно тѣснѣйшимъ образомъ связаны, какъ слѣдствіе съ при-

<sup>1)</sup> См. напр. *Mallard*. *Annales des mines*. 1876.

<sup>2)</sup> Если оставить въ сторонѣ невзученныя оптическія аномалии другаго порядка, указанныя Біо (§ 25), Браунсомъ (§ 36) и др.

чиной, съ явленіями скольженія. При скольженіи вещества никогда не происходитъ измѣненія его объема — слѣдовательно ни о какихъ натяженіяхъ, измѣненіи въ плотности слоевъ каменной соли, не можетъ здѣсь быть и рѣчи.

§ 67. Это явленіе получаетъ очень опредѣленное объясненіе, если допустить, что при явленіяхъ скольженія образуются въ массѣ кристаллическаго вещества густыя сѣти тончайшихъ промежутковъ, каналовъ, расположенныхъ по плоскостямъ ромбическаго додекаэдра или по другимъ плоскостямъ, имѣющимъ опредѣленное кристаллографическое значеніе. Въ числѣ причинъ, вызывающихъ дѣйствіе вещества на поляризованный свѣтъ до сихъ поръ при объясненіи явленій наблюдаемыхъ въ кристаллическомъ веществѣ, принимали во вниманіе лишь 1) строеніе самаго вещества и 2) въ рѣдкихъ, легко исключаемыхъ, случаяхъ явленія отраженія или преломленія (лямеллярная поляризація Био). Но дѣйствіе вещества на поляризованный свѣтъ не ограничивается этими причинами. Къ числу причинъ, вызывающихъ дѣйствіе вещества на поляризованный свѣтъ, относится и явленіе *диффракціи*, прохожденія свѣта черезъ узкія щели или отраженіе его отъ разнообразной системы штриховъ и трещинъ. Это явленіе было открыто впервые Физо <sup>1)</sup> въ 1861 году и въ послѣднее время послужило предметомъ многочисленныхъ работъ въ виду его интереса для теоріи свѣта <sup>2)</sup>. Явленіе это состоитъ въ томъ, (оставляя въ сторонѣ диффракцію при отраженіи свѣта), что свѣтъ проходящій черезъ щели, черезъ разнообразной формы отверстія, поляризуется въ строгой зависимости отъ направленія и толщины щели и отъ длины волны. Судя по наблюденіямъ Гуи, есть зависимость и отъ вещества, изъ котораго состоятъ края щели, такъ какъ такой поляризованный свѣтъ является рѣзко окрашеннымъ. Распределеніе осей свѣтоваго эллипсоида находится въ опредѣленной зависимости отъ направленія и толщины щели, при чемъ (Физо) щели ббльшей

---

<sup>1)</sup> *Fizeau* Ann. de chimie et de phys. 3 ser. 63. 1861. p. 396, 402.

<sup>2)</sup> *Stokes*. Trans. of Cambridge philos. Soc. 1849. Vol. 9. *Quincke*. P. A. 1873. 149. 273. *Evo же* Nachrichten Ges. Wiss. Goettingen. 1873. p. 22. *Kundt*. Pogg. Ann. 123. 1864. p. 385. *Gouy*. Ann. chimie et physique. 6 ser. Vol. 8. 1886. p. 145. *Exner* Sitz. d. Wien. Acad. 99. 1890. p. 758. 101. 1892. p. 135. *Du Bois W.* Ann. 48. 1893. p. 546. *Quincke* Wied. Ann. 47. 765. *Du Bois und Rubens* Sitz. Berliner Akademie 1892. p. 1129 и др.



толщины являются, такъ сказать, оптически положительными по длинѣ. Одна и та же тонкая щель явится оптически положительной и оптически отрицательной въ разныхъ частяхъ спектра (Дю-Буа и Рубенсъ). — Это явленіе чрезвычайно распространено и въ той или иной формѣ всякій легко имѣетъ возможность наблюдать его въ тѣхъ микроскопическихъ трещинахъ, какія почти всегда видны въ каждомъ петрографическомъ препаратѣ <sup>1)</sup>. Оно нѣсколько мѣняетъ свой характеръ при цѣлой системѣ очень тонкихъ щелей или пустотъ, расположенныхъ въ прозрачномъ веществѣ, но при наложеніи системъ такихъ пластинокъ получаютъ сильные и ясные столбики, дѣйствующіе сильно на поляризованный свѣтъ (Квинке, Дю-Буа). Явленіе вполне аналогичное ламеллярной поляризаціи.

68. Существованіе пустыхъ промежутковъ — каналовъ и ихъ образованіе при явленіяхъ скольженія въ каменной соли, ихъ распределеніе въ плоскостяхъ {110} вызываетъ поляризацію свѣта путемъ дифракціи. Поэтому при прохожденіи поляризованнаго свѣта черезъ такія пластинки каменной соли, получаютъ опредѣленнаго рода явленія, связанныя съ поляризацией путемъ дифракціи. Дифракціонная фигура, вполне аналогична фигурѣ астеризма (§ 65) и ея существованіе не противорѣчитъ отсутствію всякихъ натяженій въ кристаллѣ при явленіяхъ скольженія. Она вполне объясняетъ весь характеръ наблюдаемыхъ оптическихъ аномалій.

§ 69. Къ описанію оптическихъ аномалій, сдѣланныхъ прежними изслѣдователями можно прибавить слѣдующее. Всякая щель и всякая трещина въ каменной соли, на примѣръ *фигура удара*, оказываетъ сильное дѣйствіе на поляризованный свѣтъ. При этомъ лучи фигуры удара даютъ затемненіе параллельно своей длинѣ и являются оптически положительными по удлиненію, т.е. обладаютъ совершенно тѣми же оптическими свойствами, какими обладаютъ полосы въ каменной соли, дѣйствующія на поляризованный свѣтъ. Въ свѣтовой фигурѣ, получаемой при сверленіи (§ 23) кристалла, лучи непосредственно переходятъ въ эти трещины и оптически съ ними идентичны. Уже раньше были указаны (§ 52) аномальные лучи этой фигуры; соответственно имъ, на ихъ продолженіи, наблюдаются

---

<sup>1)</sup> См. резюме моего сообщенія Об. Исп. Прир. „Bull. Soc. Natur. de Moscou“ за 1896.

аномальныя, дѣйствующія на поляризованный свѣтъ мѣста, въ такихъ точкахъ кристалла, гдѣ ни при какихъ увеличеніяхъ невидно никакихъ трещинъ. Совершенно такія-же явленія наблюдаются и въ мѣстахъ оптически аномальныхъ въ кристаллѣ послѣ нагрѣванія или вблизи фигуръ черченія и т. д. (§ 52). Всякая трещина (хотя бы отъ спайности) оказываетъ на поляризованный свѣтъ совершенно тоже дѣйствіе, какъ и оптически-аномальная полоса—только въ трещинѣ дѣйствіе это болѣе интенсивное. Любопытную особенность оптическихъ аномалій каменной соли представляютъ тѣ измѣненія, какія претерпѣваютъ фигуры въ разнообразныхъ частяхъ спектра. Разсматривая явленіе въ красномъ, желтомъ и синемъ (§ 45) свѣтѣ, мы получаемъ совершенно различные эффекты, при чемъ въ синемъ свѣтѣ видны многія частности явленія; въ немъ лучи свѣтовой фигуры видны дальше отъ конца трещинъ, чѣмъ въ красномъ свѣтѣ. Сверхъ того, въ цѣломъ рядѣ препаратовъ при наблюденіи въ синемъ свѣтѣ замѣчается ясное отклоненіе въ концахъ получаемой свѣтовой фигуры отъ прямолинейности лучей ея—явленіе, которое какъ бы указываетъ, что направленіе трещинъ не совпадаетъ съ осями свѣтоваго эллипсоида. Это явленіе гораздо слабѣе и совершенно сомнительно въ красномъ свѣтѣ. Восьмилучевой крестъ (§ 35) виденъ наиболѣе ясно въ синемъ свѣтѣ, и тотъ же препаратъ слабо даетъ это явленіе въ красномъ или желтомъ свѣтѣ.

§ 70. Можно объяснить всѣ эти свѣтотыя явленія поляризацией свѣта путемъ дифракціи, при прохожденіи черезъ рядъ тѣсно слѣдующихъ другъ за другомъ плоскостей съ густою сѣтью пустыхъ каналовъ. При такомъ строеніи кристалла будетъ казаться въ поляризованномъ свѣтѣ, что вещество состоитъ изъ полосъ, затемняющихся при параллельномъ положеніи ихъ съ главными сѣченіями поляризатора и анализатора <sup>1)</sup>; эти полосы въ *большомъ свѣтѣ* будутъ являться оптически положительными по удлинненію (направленію каналовъ); онѣ будутъ являться продолженіемъ видимыхъ подъ микроскопомъ «трещинъ» (т.-е. трещинъ по плоско-

<sup>1)</sup> По опытамъ Квинке, Дю - Буа и др. въ нѣкоторыхъ случаяхъ (въ зависимости отъ ширины щелей?) такого совпаденія нѣтъ. Происходитъ какъ бы „вращеніе“ плоскости поляризаціи свѣта при дифракціи. Сравни наблюденіе въ § 69.

стямъ, въ которыхъ сосредоточены каналы) (§ 58); цвѣтъ такихъ полосъ не будетъ мѣняться въ связи съ толщиной пластинки, или будетъ мѣняться очень слабо, такъ какъ онъ зависитъ отъ толщины каналовъ или пустотъ и отчасти, повидимому, отъ свойствъ вещества <sup>1)</sup>; направленіе полосъ будетъ мѣняться вблизи поверхностнаго слоя кристалла въ связи съ измѣненіемъ въ направленіи трещинъ (§ 51); свѣтовая фигура въ поляризованномъ свѣтѣ будетъ являться въ видѣ четырехъ лучевой звѣзды (лучи по діагоналямъ сторонъ куба), въ лучшемъ случаѣ въ видѣ восьми лучевой звѣзды (появляются лучи, параллельные ребрамъ сторонъ куба) — таковы слѣды плоскостей ромбическаго додекаэдра на плоскости куба. Наконецъ понятна и возможность измѣненія явленія въ разныхъ частяхъ спектра (§ 67).

§ 71. Такимъ образомъ оптическія аномаліи каменной соли не только не служатъ противорѣчіемъ теоріи скольженія кристаллическаго вещества безъ измѣненія объема, но онѣ указываютъ еще на то, что въ каменной соли необычайно легко проявляются скольженія по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{110\}$  при нагрѣваніи или при надавливаніи. Вещество каменной соли отличается чрезвычайной подвижностью и способностью двигаться по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{110\}$  при малѣйшемъ нарушеніи внѣшнихъ условій. Такая легкая подвижность твердаго однороднаго тѣла, невидная намъ при обычныхъ грубыхъ способахъ изслѣдованія, является однимъ изъ очень обычныхъ признаковъ кристалла, т.-е. чистаго твердаго вещества, какъ увидимъ ниже. Какъ въ жидкости, подъ вліяніемъ нарушенія внѣшнихъ условій чрезвычайно легко происходятъ скольженія, сдвиги по всѣмъ возможнымъ направленіямъ, такъ въ твердомъ веществѣ они могутъ идти лишь по немногимъ опредѣленнымъ направленіямъ. Не разрушая связи между частями твердаго тѣла, они въ то же время мѣняютъ его внутреннее строеніе. При ударѣ, при нагрѣваніи каменная соль какъ бы распадается по  $\{110\}$  въ порошокъ, но эти мельчайшія порошинки остаются на видѣ связанными и даютъ иллюзію однороднаго твердаго тѣла.

---

<sup>1)</sup> Постоянство окраски, подчеркнутое впервые Біо и въ которомъ легко убѣдиться, не можетъ быть объяснено съ точки зрѣнія строенія каменной соли изъ недвижныхъ иной системы, дѣйствующей на поляризованный свѣтъ или теоріей натяженій.

§ 72. На то же самое указывают и явления въ измѣненіи твердости (§ 28) и предѣла упругости (§ 29), наблюдавшіяся Экснеромъ и Фойхтомъ. Измѣненія кривыхъ твердости очевидно вполнѣ соотвѣтствуютъ теоріи скольженія по  $\{110\}$ , и потому я на нихъ останавливаться не буду. Не противорѣчатъ ей и наблюденія Фойхта. Онъ указалъ, что если какую нибудь пластинку или палочку каменной соли подвергать изгибу и т. д., и если такая палочка приметъ свой прежній линейный видъ, то, все же, внутреннія ея свойства измѣнятся. Она обладала по направленію изгиба — АВ, нѣкоторымъ предѣломъ упругости, послѣ изгиба и возвращенія въ прежній внѣшній видъ—она его утратила и приобрѣла *по направленію* изгиба — т.-е. по АВ — предѣлъ, лежащій ниже *maximum'a* передвиженія при изгибѣ, а по направленію противоположному, т.-е. по ВА совсѣмъ не имѣетъ предѣла упругости, т.-е. малѣйшая сила даетъ въ ней уже остающуюся деформацію. Очевидно внутри вещества произошло перемѣщеніе (скольженіе) приблизительно по направленію изгиба <sup>1)</sup>: сила меньшая той, которая произвела изгибъ по этому направленію, не произведетъ новыхъ скольженій; по противоположному, очевидно, всякая сила произведетъ новое скольженіе, т.-е. будетъ казаться, что вещество не обладаетъ вовсе предѣломъ упругости.

---

<sup>1)</sup> Въ опытахъ Фойхта употреблялись пластинки, параллельныя главнымъ образомъ кубу и ромбическому додекаэдру, слѣд. имъ перпендикулярно (направленіе изгиба) лежатъ всегда плоскости  $\{110\}$ .

## Г Л А В А II.

### Явленія скольженія въ кальцитѣ.

§ 73. Подобно каменной соли, кальцитъ принадлежитъ къ числу наилучше изученныхъ веществъ, строеніе которыхъ (ромбоэдр. геміэдрія гексагон. с.) опредѣлено съ возможной достовѣрностью. Явленія скольженія въ немъ необыкновенно рѣзко выражены и были замѣчены уже при первомъ научномъ изслѣдованіи вещества. Уже въ работѣ Э. Бартолина въ 1670 г. мы находимъ ясныя указанія на существованіе въ кальцитѣ, кромѣ обычной ромбоэдрической спайности, разломовъ по базопинакoidу, тѣсно связанныхъ, какъ увидимъ ниже, съ явленіями скольженія (§ 102).

§ 74. Въ 1678 году Хр. Гюйгенсъ<sup>2)</sup> подтвердивъ наблюденіе Бартолина, открылъ способность кальцита разламываться еще при извѣстныхъ условіяхъ по  $\{01\bar{1}2\}$ .

§ 75. Въ концѣ прошлаго столѣтія это явленіе разлома по  $\{01\bar{1}2\}$  было вновь открыто Робинсономъ<sup>3)</sup> и опубликовано Мартиномъ<sup>4)</sup>. Робинсонъ замѣтилъ не только разломы по плоскостямъ этого тупѣйшаго ромбоэдра, но одновременно описалъ слѣды этихъ плоскостей внутри кристалловъ и въ связи съ ними открылъ опредѣленныя оптическія аномаліи. Если разсматривать какой нибудь

<sup>1)</sup> *E. Bartolinus* Experim. crist. islandici. Hafniae 1670. p. 3.

<sup>2)</sup> *C. Huyghens*. Traité de la lumière. 1678. Ed. *Burchhardt*. Amst. s. a. (1885) p. 69—70.

<sup>3)</sup> См. *H. Brougham*. Philos. Trans. 1797. (Сокращен. изданіе. Vol. 18. L. 1809, p. 211).

<sup>4)</sup> Сочиненіе Мартина, изданное въ концѣ XVIII ст., подъ заглавіемъ *Anessay on Iceland Spar* было мнѣ недоступно.

предметъ черезъ такой кристаллъ, то вмѣсто двухъ обычныхъ изображеній предмета получается ихъ нѣсколько окрашенныхъ.

§ 76. Въ началѣ столѣтiя эти проявленiя скольженiя наблюдались не разъ, и не разъ замѣчалась ихъ связь съ оптическими аномалiями, такъ Гаюи <sup>1)</sup> считалъ плоскость разлома по  $\{01\bar{1}2\}$  рѣдкой случайной спайностью. Малюсъ <sup>2)</sup>, принимавшiй эти направленiя также за болѣе рѣдкую спайность, доказалъ постоянную связь ихъ съ оптическими аномалiями, аналогичными описаннымъ Робинсономъ, Мартинономъ, Брумомъ.

§ 77. Въ 1808 году гр. де-Бурнономъ была опубликована большая работа о кальцитѣ, сохранившая свое значенiе до сихъ поръ. Де-Бурнонъ изслѣдовалъ болѣе внимательно «спайность» по  $\{01\bar{1}2\}$  и нашелъ, что она проявляется несравненно труднѣе, чѣмъ спайность по  $\{10\bar{1}1\}$  и возможна лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда кристаллъ исптрихованъ параллельно слѣдамъ этой спайности <sup>3)</sup>. Онъ открылъ раздѣльность при нѣкоторыхъ условiяхъ кристалловъ кальцита по призмѣ — явленiе довольно рѣдкое, позже наблюдавшееся не разъ разными авторами <sup>4)</sup>. Онъ вполне подтвердилъ наблюденiе Бартолина (§ 73), о возможности разломовъ по  $\{0001\}$  и Гюйгенса по  $\{01\bar{1}2\}$ , при чемъ указалъ на связь ихъ съ существующими *внутри* кристалла слѣдами плоскостей и съ штриховкою сторонъ <sup>5)</sup>.

§ 78. Съ 1813 года начались замѣчательныя работы Брюстера. Подтвердивъ связь оптическихъ аномалiй кальцита съ существованiемъ въ нихъ разломовъ по  $\{01\bar{1}2\}$  и штриховкой, Брюстеръ доказалъ, что эта штриховка и эти оптическiя аномалiи зависятъ отъ тонкихъ пластинокъ кальцита, включенныхъ въ кристаллы его и расположенныхъ параллельно плоскости  $\{01\bar{1}2\}$ . Нѣкоторые кристаллы, по Брюстеру, состоятъ сплошь изъ такихъ пластинокъ, не теряя правильности своей наружной формы <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> *Hauy*. Tableau compar. des resultats de cristall. P. 1809. p. 126.

<sup>2)</sup> *Malus*. Mem. pres. à l'Institut par divers savants. II. P. 1811. p. 403.

<sup>3)</sup> *De Bournon*. Traité complet de la chaux carbon. II. Londres 1808. p. 1—3, 385.

<sup>4)</sup> *De Bournon* l. c. II. p. 201, 388. Ср. *Hauy* Journal des Mines. 31. P. 1812. p. 164—165.

<sup>5)</sup> *De Bournon* l. c. II. p. 385 — 388. Ср. рисунки ib. III. tab. 72. fig. 1 — 2.

<sup>6)</sup> *Brewster*. Philos. Trans. 1815. I. p. 271, 278. *Evo etc* Trans. R. Soc.

§ 79. Къ 1828 году относится работа Бедана <sup>1)</sup>, замѣтившего опредѣленные измѣненія удѣльнаго вѣса кальцита въ связи съ его структурой. Онъ нашелъ, что разные кристаллы кальцита имѣютъ разный удѣльный вѣсъ, такъ кристаллы  $\text{CaCO}_3$  въ порошокъ 2.723, а кристаллы кальцита, состоящіе изъ пластинокъ 2.705 и т. д.

§ 80. Въ 1844 году Гайдингеръ <sup>2)</sup> доказалъ, что пластинки кальцита, найденныя Брюстеромъ находятся какъ бы въ двойниковомъ положеніи къ цѣлому кристаллу и другъ къ другу. Плоскостью двойника является  $\{01\bar{1}2\}$ . Этимъ путемъ Гайдингеръ вполне объяснилъ всѣ оптическія аномаліи такихъ кристалловъ.

§ 81. Въ 1845 Брюстеръ <sup>3)</sup> открылъ существованіе въ нѣкоторыхъ кристаллахъ кальцита цѣлыхъ тысячъ полыхъ, мельчайшихъ трубокъ, каналовъ и указалъ на ихъ появленіе въ зависимости отъ штриховки кристалловъ, ранѣе имъ указанной, и на ихъ расположеніе параллельно ребру ромбоэдра спайности, т.-е. параллельно  $\{01\bar{1}2\}$ .

§ 82. Въ 1855 году Фольгеръ <sup>4)</sup> изученіемъ явленій астеризма доказалъ, что очень многіе кристаллы кальцита состоятъ изъ двойниковыхъ пластинокъ по  $\{01\bar{1}2\}$  и въ тѣхъ случаяхъ, когда кристаллы считались цѣльными. Оказалось, что огромное большинство кристалловъ кальцита состоитъ изъ такихъ двойниковъ, при чемъ пластинки, перпендикулярныя  $\{01\bar{1}2\}$  и двумъ плоскостямъ основнаго ромбоэдра даютъ halo—круги—а параллельныя  $\{0001\}$  звѣзду астеризма. Очень вѣроятно, что эти явленія искусственно получались Фольгеромъ при шлифовкѣ кристалловъ. Онъ первый описалъ фигуру удара кальцита.

§ 83. Въ 1859 году Пфаффъ <sup>5)</sup> указалъ, что при давленіи на кристаллы кальцита въ нихъ появляются оптическія аномаліи, схожія съ описанными выше (§§ 78, 80) и получается штриховка кристал-

---

Edinb. VIII. Ed. 1818. p. 168. *Его же* Treatise on new philosoph. instruments  
Edinb. 1813. p. 339 и сл.

<sup>1)</sup> *Beudant*. Ann. de ch. et de phys. 38. 1828. p. 408.

<sup>2)</sup> *Haidinger*. Pogg. Ann. 1844. 63, p. 154 и сл.

<sup>3)</sup> *Brewster*. Report of British Association. L. 1845. p. 9. Ср. *Его же* Philos. Magaz. 1848. 33. p. 490.

<sup>4)</sup> *Volger*. Sitz. Wien. Akad. 1856. 19. p. 112—113. *Его же*. Aragonit und Kalzit. Zür. 1855. p. 44, 63 и др.

<sup>5)</sup> *Pfaff*. Pogg. Annal. 107. 1859. p. 338. 108. 1859. p. 600.

ловъ, напоминающая двойниковую; части кристалловъ кальцита передвигаются съ нѣкоторой правильностью. Эти опыты были правильно поняты <sup>1)</sup> въ слѣдующемъ году Дове, доказавшимъ, что Пфеффъ путемъ давленія передвинулъ отдѣльныя части кальцита въ двойниковое положеніе другъ къ другу по  $\{01\bar{1}2\}$  — получилъ искусственные двойники.

§ 84. Въ 1860 году каналы кальцита, открытые Брюстеромъ, были вновь изучены Стонеемъ <sup>2)</sup>, давшимъ теорію хода лучей свѣта въ такой средѣ. Аналогичныя явленія были описаны Шарфомъ <sup>3)</sup>; — онъ нашелъ, что отдѣльность по  $\{0001\}$  связана съ определенной пористостью кристалловъ, безопынакоиды такихъ кристалловъ мутны и плоскости разломовъ по нимъ показываютъ существованіе многочисленныхъ, правильной формы пустотъ, сконцентрированныхъ въ этихъ мѣстахъ. Сверхъ отдѣльности по  $\{0001\}$  при этомъ образуется вслѣдствіе той же причины иногда отдѣльность по одному изъ ромбоэдровъ, близкому къ  $\{05\bar{5}4\}$ . Въ 1862 г. Кобелль <sup>4)</sup> указалъ на большую развѣдаемость, болѣе легкое проникновеніе кислоты въ кристаллы съ двойниковой штриховатостью по  $\{01\bar{1}2\}$ . Какъ будто между плоскостями существуютъ промежутки. Этимъ путемъ можно сдѣлать виднымъ пластинчатое строеніе чистыхъ и блестящихъ на видъ кристалловъ (ср. § 89).

§ 85. Въ 1865 г. Плюккеръ <sup>5)</sup> наблюдая паргелическіе круги черезъ кристаллы кальцита, богатые тончайшими каналами открытыми Брюстеромъ, пытался вычислить діаметръ этихъ каналовъ, — онъ нашелъ, что они достигаютъ 0.006 <sup>mm</sup> и меньше.

§ 86. Наконецъ въ 1867 году работы Рейша <sup>6)</sup> поставили вопросъ о явленіяхъ скольженія кальцита на точную почву. Рейшъ первый указалъ, что при давленіи на кристаллы кальцита получается *скольженіе* отдѣльныхъ частей его по опредѣленнымъ направленіямъ.

<sup>1)</sup> Dove. Pogg. Ann. 109. 1860. p. 286.

<sup>2)</sup> Stoney. Transactions of the R. Irish Acad. 1860. Vol. 24. Dublin. 1871. p. 31.

<sup>3)</sup> Scharff. Neues Jahrb. f. Miner. 1860. p. 423, 535.

<sup>4)</sup> Kobell. Sitzungsber. Bayer. Academie. 1862. p. 205.

<sup>5)</sup> Plücker. Verhandl. Niderrhein. Gesellsch. Bonn. 1865. p. 11, 100.

<sup>6)</sup> Reusch. Pogg. Annalen. 1867. 132: p. 444 и сл.



Плоскостью скольженія является плоскость  $\{01\bar{1}2\}$ . Сдавливая кристаллы кальцита въ прессѣ, легко вызвать такія двойниковыя пластинки въ каждомъ кристаллѣ. Кристаллы кальцита какъ бы имѣютъ два положенія устойчиваго равновѣсія—соотвѣтственныхъ положенію недѣлимыхъ въ двойникахъ по  $\{01\bar{1}2\}$ . Рейшъ же правильно понялъ *фигуру удара* въ кальцитѣ и доказалъ, что эта фигура удара является результатомъ тѣхъ же самыхъ явленій скольженія. На плоскости  $\{10\bar{1}1\}$  получается фигура удара, состоящая изъ равнобедреннаго треугольника, двѣ стороны котораго параллельны ребрамъ плоскостей  $\{10\bar{1}1\}$ , а одна—большая—параллельна большой діагонали стороны  $\{10\bar{1}1\}$ . Параллельно этой большой діагонали весь треугольникъ иштрихованъ. Эти штрихи указываютъ на рядъ образовавшихся мелкихъ пластинокъ, ставшихъ въ двойниковое положеніе по  $\{01\bar{1}2\}$ .

§ 87. Работа Рейша вызвала въ слѣдующемъ году большую работу Розе <sup>1)</sup>. Въ связи съ работами Рейша, Розе доказалъ, что открытые Брюстеромъ каналы внутри кальцита являются необходимымъ слѣдствіемъ двойниковаго строенія по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ . Розе доказалъ, что каналы внутри вещества известковаго шпата образуются всегда: 1) когда двойниковыя пластинки по одной плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  перекрещиваются съ двойниковыми пластинками по другой плоскости  $\{01\bar{1}2\}$ , 2) когда пластинки по одной плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  не доходятъ до конца кристалла и прикрываются новой пластинкой по тому же закону и 3) когда двойниковыя сростанія по  $\{01\bar{1}2\}$  встрѣчаются со спайностью по  $\{10\bar{1}1\}$ . Очевидно, легко можно получить кристаллъ весь переполненный каналами, разъ только онъ состоятъ изъ массы пластинокъ по двумъ или нѣсколькимъ двойниковымъ плоскостямъ одновременно. Очевидно, количество и распредѣленіе этихъ мелкихъ каналовъ будутъ находиться въ тѣсной зависимости: 1) отъ количества и толщины пластинокъ, составляющихъ кристаллъ и 2) отъ того, по сколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  онѣ сростаются. Эти каналы располагаются параллельно осямъ симметріи 2-го порядка, и Розе удалось получить ихъ искусственно, вызывая скольженіе по двумъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  съ помощью давленія. Розе первый указалъ, что такія же фигуры происходятъ

<sup>1)</sup> *Rose. Abhandlungen d. Berliner. Akademie. 1868. p. 58 и слѣд.*

при черченіи кристалла и описалъ получаемую фигуру черченія, аналогичную фигурѣ удара <sup>1)</sup>, онъ однако не принималъ объясненія Рейша, что эти явленія происходятъ путемъ скольженія <sup>2)</sup>, а рассматривалъ ихъ какъ явленіе двойниковаго сростанія и спайности (отдѣльность) по  $\{01\bar{1}2\}$  — безъ всякихъ, впрочемъ, доказательствъ своей мысли.

§ 88. Въ томъ же году, изслѣдовавъ вновь эти явленія, Рейшъ <sup>3)</sup> нашелъ, что фигура удара мѣняется въ зависимости отъ той плоскости, въ которой она наблюдается и на базопинакоидѣ кальцита получается трехлучевая звѣзда, аналогичная фигурѣ удара слюды. Вернувшись вновь къ этому вопросу въ 1872 г. <sup>4)</sup> онъ мало прибавилъ существенныхъ данныхъ; попытка его объяснить фигуры удара была неудачна. Важенъ лишь выводъ изъ всѣхъ его изслѣдованій: 1) О необычайной легкости получения «двойниковыхъ» пластинокъ и фигуръ удара при давленіи въ кальцитѣ и 2) наблюденіе, что часть этихъ явленій иногда исчезаетъ послѣ *нагрѣванія* кристалла.

§ 89. Черезъ нѣсколько лѣтъ, въ 1879 году, Баумгауэръ <sup>5)</sup> опубликовалъ свой знаменитый опытъ, доказавшій внѣ всякаго сомнѣнія, что при образованіи такихъ «искусственныхъ двойниковъ» происходитъ скольженіе части кристалла. Хотя самъ Баумгауэръ объяснялъ явленіе болѣе сложно, но позднѣйшія изслѣдованія вполне подтвердили правильность первоначальнаго объясненія Рейша. Баумгауэръ воспроизвелъ явленія скольженія надавливая лезвіемъ ножа перпендикулярно плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  въ тупое ребро ромбоэдра спайности кальцита. Онъ замѣтилъ, что такіа сдвинутыя части кристалла нѣсколько мѣняются въ своихъ свойствахъ, отличаясь значительно большей раздѣаемостью кислотами (ср. наблюденія Кобелля § 84). Въ то же время въ опытахъ Баумгауэра ясное скольженіе сдвинутой части кристалла видно изъ наблюдавшагося имъ явленія, что кругъ, начерченный на поверхности кристалла деформируется въ эллипсисъ съ отношеніемъ осей 1 : 0.686, причемъ не мѣняется лишь діаметръ, параллельный плоскости скольженія. При такихъ опытахъ скольженія

<sup>1)</sup> *Rose*, l. c. p. 73.

<sup>2)</sup> *Rose*, l. c. p. 75—78.

<sup>3)</sup> *Reusch*. Pogg. Ann. 1869. 136. p. 138.

<sup>4)</sup> *Reusch*. Monatsber. Berliner Akad. 1872. p. 243.

<sup>5)</sup> *Baumhauer*. Z. f. Kryst. 1879. III. p. 588.

получаются трещины по  $\{11\bar{2}0\}$ . Эти опыты были вскоре же повторены многими исследователями и вызвали двѣ работы Чермака <sup>1)</sup> и Бржезины <sup>2)</sup>, вполне подтвердившія выводы Баумгауэра, но не давшія ничего существенно новаго. Теоретическія ихъ соображенія не подтвердились дальнѣйшими исследованиями.

§ 90. Лишь въ 1883 году вышла работа Мюггэ <sup>3)</sup>, давшая много новыхъ данныхъ и поставившая вопросъ о скользяніяхъ на прочную почву. Мюггэ указала, что при опытахъ Баумгауэра всегда получается разломъ по плоскости скользянія, т.-е. по  $\{01\bar{1}2\}$  — если въ кристаллѣ уже раньше существовали двойниковыя пластинки по другой плоскости  $\{01\bar{1}2\}$ , или если надавливать на кристаллъ параллельно короткой діагонали  $\{02\bar{2}1\}$  <sup>4)</sup>. Очень эффектныя явленія, которыя происходятъ при сжатіи кристалла перпендикулярно оси симметріи третьяго порядка — образуются смѣщенія по данному закону цѣлыхъ частей кристалла и внутри кристалла появляются трещины параллельно  $\{11\bar{2}0\}$  и каналы, образованные благодаря спайности <sup>4)</sup>. Плоскости разлома по  $\{11\bar{2}0\}$  имѣютъ «волокнутое» строеніе. Въ иныхъ случаяхъ при такихъ давленіяхъ происходитъ отдѣльность по  $\{0001\}$ , причемъ плоскость  $\{0001\}$  иногда отличается отъ своего теоретическаго положенія и не является гладкой и блестящей. При передвиженіи путемъ новаго скользянія такой полученной плоскости  $\{0001\}$  (она переходитъ въ  $\{02\bar{2}1\}$ ), новая плоскость оказывается иштрихованной, а верхняя часть плоскости  $\{0001\}$  превращается въ порошокъ. Мюггэ указала также условія наблюдавшагося еще де-Бурнономъ (§ 77) разлома по  $\{11\bar{2}0\}$ , всегда не равнаго и иштрихованнаго по нѣсколькимъ направленіямъ; онъ легко получается при равностороннемъ давленіи на острые трехгранные углы ромбоэдра спайности. Важной стороною работы Мюггэ были: 1) Опытъ, доказывавшій, что обратнымъ равнымъ давленіемъ въ противоположномъ направленіи, пластинки кальцита могутъ быть приведены въ прежнее положеніе и «двойникъ» можетъ сдѣлаться опять цѣлымъ недѣлимымъ и

<sup>1)</sup> *Tschermak*. *Miner. u. Petrogr. Mittheil.* 1880. II. 520.

<sup>2)</sup> *Brzesina*. *Verhandl. Geolog. Reichsanstalt.* 1880. p. 46.

<sup>3)</sup> *Mügge*. *Neues Jahrbuch für. Miner.* 1883. I. p. 33 и слл.

<sup>4)</sup> Еще раньше Бржезина (l. c.) указала, что эта плоскость разлома легко получается, если сдѣлать надрѣзы въ кристаллѣ кальцита.

доказательство, что при скользяніи лишь  $\{10\bar{1}1\}$  не мѣняется своего индекса, тогда какъ всѣ другія плоскости переходятъ въ совершенно инныя кристаллографическія формы — такъ  $(0001)$  въ  $(02\bar{2}1)$ ,  $(01\bar{1}2)$  въ  $(11\bar{2}0)$  и т. далѣе.

§ 91. Въ томъ же году Линкъ <sup>1)</sup> доказаль, что явленія скользянія всегда проявляются въ кристаллахъ кальцита при всякомъ вытачиваніи, шлифовкѣ пластинокъ (ср. наблюденія Фольгера § 82). Эбнеръ <sup>2)</sup> подтвердилъ сдѣланныя наблюденія о большей растворимости въ кислотахъ кристалловъ кальцита, богатыхъ двойниковыми пластинками и показаль, что этимъ путемъ можно замѣтить двойниковое строеніе въ кристаллахъ на видъ совершенно цѣльныхъ.

§ 92. Въ 1886 году Леманнъ <sup>3)</sup> пашель, что при внезапномъ охлажденіи нагрѣтыхъ кусковъ кальцита трещины получаютъ гораздо чаще по  $\{01\bar{1}2\}$ , чѣмъ по  $\{10\bar{1}1\}$ . Точно также послѣ нагрѣванія кусковъ кальцита, запаянныхъ въ металлъ и ихъ охлажденія, получаютъ не трещины по  $\{10\bar{1}1\}$ , а многочисленныя двойниковыя пластинки по  $\{01\bar{1}2\}$  <sup>4)</sup>. Работа Чезаро <sup>5)</sup> не даетъ ничего существенна новаго.

§ 93. Въ 1887 году Марангони <sup>6)</sup> изучилъ явленіе разлома при прохожденіи электрической искры черезъ кристаллъ кальцита. Искра проходитъ черезъ плоскости  $\{10\bar{1}1\}$  по линіи, параллельной оси симметріи 3-го порядка. Ея отверстіе цилиндрическое и отъ него идутъ трещины во всѣ стороны, въ видѣ пера — эти трещины соотвѣтствуютъ разломамъ по плоскостямъ спайности  $\{01\bar{1}1\}$  и скользяніи  $\{01\bar{1}2\}$ . Иногда, когда искра проходитъ параллельно  $\{01\bar{1}2\}$ , получается разломъ по  $\{11\bar{2}0\}$  <sup>7)</sup> — иногда искра проходитъ по плоскости спайности или же по плоскости  $\{01\bar{1}2\}$ , а не идетъ параллельно оси симметріи 3-го порядка <sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> *Link* N. J. f. *Miner.* 1883. I. p. 203—204.

<sup>2)</sup> *Ebner*. Sitz. Wien. Akad. 1884. 89. p. 372—376. Ср. также *Judd Miner Magaz.* 1887. VII. 88—89.

<sup>3)</sup> *Lehmann* Z. f. Kr. 1886. 11. p. 610.

<sup>4)</sup> Очевидно, здѣсь могло вліять и давленіе при измѣненіи объема металла.

<sup>5)</sup> *Cesaro*. Bull. Soc. Miner. de France. 1886. 9. p. 241.

<sup>6)</sup> *Marangoni*. Atti d. Accad. dei Lincei. (4). III. 1887. p. 136

<sup>7)</sup> *Marangoni*. l. c. p. 203.

<sup>8)</sup> *Marangoni*. Atti Acad. d. Lincei. (4). IV. 1888. p. 218.

§ 94. Въ томъ же 1887 году Либишъ <sup>1)</sup> теоретически разобралъ изученные прежними экспериментаторами случаи и далъ подробную и вполне достаточную теорію явленій скольженія, сведя ихъ къ теоріи скольженій или сдвиговъ, выведенной Тэтомъ и Томсономъ. Онъ вычислилъ и величину сдвига  $S = 0.693395$  <sup>2)</sup>.

§ 95. Въ 1889 г. описанные Мюггэ <sup>3)</sup> естественные кристаллы кальцита изъ Биналена позволили ему выяснитъ характеръ отдѣльности по  $\{11\bar{2}0\}$ . На плоскостяхъ разлома наблюдаются штрихи, которые представляютъ изъ себя углубленія, нерѣдко выполненные вновь кальцитомъ и глиной. Отдѣльность появляется только тамъ, гдѣ находятся такія углубленія и идетъ лишь по одной изъ плоскостей  $\{11\bar{2}0\}$ . Кристаллы дающіе такую отдѣльность состоятъ изъ пластинокъ по всѣмъ тремъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ .

Попытка Фойхта <sup>4)</sup> связать явленія скольженія съ полученными имъ числами константъ упругости въ кальцитѣ не дала пока никакихъ новыхъ несомнѣнныхъ результатовъ.

§ 96. Послѣднія работы надъ явленіями скольженія въ кальцитѣ принадлежатъ Чезаро. Чезаро сильно видоизмѣнилъ способы полученія «двойниковъ» даннаго Рейшемъ, Баумгауэромъ, Мюггэ. По существу его опыты въ этомъ направленіи внесли мало новаго, но лишь указали на необыкновенную легкость, съ которой кальцитъ даетъ разнообразныя явленія скольженія <sup>5)</sup>. Гораздо интереснѣе его указанія на тѣ измѣненія, какія происходятъ съ базопинакоидомъ кальцита при давленіи <sup>6)</sup>. При легкомъ надавливаніи ножомъ, черченіи на  $\{0001\}$  кальцита легко получаютъ равнобедренные треугольники, правильнымъ образомъ расположенные. Эти треугольники образуются вслѣдствіе того, что базопинакоидъ превращается при давленіи въ  $\{02\bar{2}1\}$  — что было уже раньше указано Мюггэ. Такое измѣ-

<sup>1)</sup> *Liebig'sch. Nachr. Ges. Wiss. zu Goettingen. 1887. Ево же. N. J. f. Min. Beil.—Bd. 5. 1887. p. Ср. Ево же. Phys. Kryst. 1891. и Grundriss d. phys. Krist. 1897.*

<sup>2)</sup> Ср. теоретич. сообр. лорда Кельвина. „С. R.“ 1889. Vol. 109. p. 333.—

<sup>3)</sup> *Mügge. N. J. f. Min. 1889. I. 247.*

<sup>4)</sup> *Voigt. Nachr. Ges. Wiss. zu Goettingen. 1889. p. 512—515.*

<sup>5)</sup> См. *Cesaro. Ann. Soc. Géolog. Belge. XVII. Liege. 1890. p. 116.*

<sup>6)</sup> *Cesaro. l. c. p. 119. Ср. также. Ево же Bull. Soc. Miner. de France. 1890. 13. p. 193.*

неніе на плоскости базопинакоида может достигаться и надавливаніемъ мягкими предметами, напр. углемъ, который при этомъ крошится. Поштыки его теоретическихъ разсужденій не привели ни къ какимъ новымъ результатамъ <sup>1)</sup>).

§ 97. Наконецъ, нѣкоторыя наблюденія Фатера <sup>2)</sup>), которымъ онъ не могъ дать никакого объясненія, относятся, какъ мы увидимъ, также къ явленіямъ скольженія. Фатеръ замѣтилъ, что мелкіе кристаллики—искусственные и природные—кальцита, пролежавъ нѣкоторое время въ жидкости Тулэ окрашиваются въ синеватый цвѣтъ. Единственная, имъ указанная подробность, важная для объясненія явленія, заключалась въ томъ, что всѣ эти кристаллы имѣли *меньшій* удѣльный вѣсъ, чѣмъ кристаллы неокрашенные.

§ 98. На основаніи наблюденій многочисленныхъ изслѣдователей, въ теченіи почти двухъ столѣтій, можно сдѣлать общій обзоръ явленій скольженія въ кальцитѣ. Подъ вліяніемъ самаго малѣйшаго надавливанія, даже мягкими тѣлами (Чезаро § 96) кристаллы кальцита дѣють чрезвычайно легко скольженія по плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ . Повидимому (Рейшъ § 88, Леманъ § 92) измѣненіе температуры можетъ имѣть такое же дѣйствіе. При явленіяхъ скольженія могутъ происходить разломы по  $\{01\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$  и  $\{0001\}$ , условія образованія которыхъ ближе не опредѣлены, но которые, повидимому, находятся въ связи съ скольженіями, идущими сразу по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  (де-Бурнонъ § 77, Шарфъ § 84, Мюггэ § 95). При одновременномъ бразованіи двойниковъ по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  нерѣдко образуется система тончайшихъ каналовъ, параллельныхъ осямъ симметріи 2-го порядка, иногда заполняющихъ весь кристаллъ (Брюстеръ § 81, Плюккеръ § 85, Розе § 87). Въ связи съ системой пластинокъ по нѣсколькимъ направленіямъ наблюдается боже легкая разьедаемость такихъ кристалловъ (Кобель § 84, Эбнеръ § 91). Эти явленія въ кальцитахъ представляютъ несомнѣнныя явленія скольженія и по существу отличны отъ явленій двойниковаго срастанія, такъ какъ всѣ плоскости, кромѣ  $\{10\bar{1}1\}$  мѣняють при этомъ свое кристаллографическое значеніе (Баумгауэръ § 89, Мюггэ § 90, Либишъ § 94). На то же самое указываетъ полное тождество оптиче-

<sup>1)</sup> См. *Cesaro*. Ann. de la Soc. Géol. Belge. XVII. 1890. p. 248 и слд.

<sup>2)</sup> *Vater*. Z. f. Kryst. 1895. 24. p. 372—373.

ских измѣреній съ вычисленными оптическими свойствами (Гайдингеръ § 80, Довѣ § 83), прямыя наблюденія Баумгауэра и т. д.

§ 99. Обращаясь къ опытамъ надъ нѣкоторыми явленіями скольженія кальцита, я остановлюсь сперва на тѣхъ, которые показываютъ, что и въ кальцитѣ, подобно каменной соли, чрезвычайно легко происходятъ скольженія подѣ влияніемъ измѣненія температуры. Опыты Леманна (§ 92), не даютъ опредѣленнаго отвѣта, такъ какъ способъ его изслѣдованія вызываетъ возраженія — ибо онъ, бросая нагрѣтые кристаллы кальцита въ воду, могъ сильно измѣнить свойства поверхностнаго слоя и механически деформировать кристаллы при ударѣ (ср. Чезаро § 96). Болѣе важны опыты Рейша (§ 87), указавшаго, что при нагрѣваніи кристаллы кальцита, механически деформированные, иногда возстановляютъ свой прежній видъ, т.-е., что деформация исчезаетъ. Ему, однако, не удалось получить такіа деформации путемъ нагрѣванія.

Къ сожалѣнію, сильное дѣйствіе кристалловъ кальцита на поляризованный свѣтъ, лишаетъ насъ возможности изучать эти явленія деформации въ поляризованномъ свѣтѣ (§ 68). Разнообразныя мои попытки получить путемъ нагрѣванія ясныя передвиженія въ формѣ скольженій при давленіи въ опытахъ Чезаро, Мюггѣ или Баумгауэра — были не удачны. Но въ прозрачныхъ и чистыхъ, *большихъ* кускахъ исландскаго шпата <sup>1)</sup> внутри кристалла довольно легко путемъ неравнобѣрнаго нагрѣванія получаютъ большія двойниковыя пластинки. Такія пластинки легко получаютъ слѣдующимъ образомъ. Кристаллъ кальцита кладутъ (ромбоэдръ спайности) на толстую гуттаперчевую пластинку или даже прямо на столъ и нагрѣтымъ лезвіемъ ножа или сильно нагрѣтой, почти до красна, проволокой прикасаются къ нему параллельно длинной діагонали плоскости ромбоэдра; тогда внутри кристалла получаютъ пластинки, одна или нѣсколько, въ двойниковомъ положеніи. Существованіе этихъ пластинокъ доказывается: 1) штриховкой или одной чертой появляющейся на плоскостяхъ кальцита (на 4-хъ изъ нихъ) при образованіи пластинки и 2) отраженіемъ свѣта при опредѣленномъ положеніи кристалла отъ образовавшейся внутри его пластинки. Эти пластинки появляются обыкновенно на значительномъ разстояніи отъ мѣста прикосновенія ножа.

<sup>1)</sup> Для опытовъ я употреблялъ кальцитъ изъ Исландіи.

Опыт не удастся, когда кристаллъ кальцита не достаточно чистъ или недостаточно великъ <sup>1)</sup>). Нѣсколько разъ приходилось наблюдать, что образовавшіяся пластинки исчезали во время охлажденія.

§ 100. Гораздо легче и съ меньшей порчей весьма цѣннаго вещества удается получать *путемъ нагрѣванія «фигуры удара»*. Съ этой цѣлю приходится также употреблять довольно большіе куски кальцита. Въ маленькихъ кусочкахъ опытъ часто не удается, вѣроятно, благодаря ихъ быстрому нагрѣванію. Для ихъ полученія (ср. § 43) можно прикасаться къ кристаллу нагрѣтымъ металломъ, или расплавленнымъ перломъ какой нибудь соли. Въ послѣднемъ случаѣ опытъ гораздо лучше удается и легче получаютъ вполне опредѣленные, ясные результаты. При прикосновеніи расплавленнымъ перломъ буры или фосфорнонатріевой соли получается рѣзкая и ясная фигура удара, обыкновенно большихъ размѣровъ и болѣе ясная, чѣмъ при ударѣ кальцита. Она ничѣмъ не отличается отъ фигуры, получаемой механическимъ образомъ. Лишь иногда, когда она получается очень быстро, края ея слегка отклоняются *въ поверхностномъ слоѣ*, и въ немъ непараллельны ребрамъ ромбоэдра. Штриховка параллельно большой діагонали плоскости ромбоэдра видна чрезвычайно ясно, иногда довольно далеко отъ точки прикосновенія перла и пластинки достигаютъ мерѣдко довольно большой величины. При этихъ опытахъ, въ сторонѣ отъ полученной фигуры нагрѣванія, получается одна или двѣ пластинки внутри массы кристалла, аналогично случаямъ, описаннымъ въ § 99. Иногда полученная «фигура удара» *безсмѣнно* исчезаетъ по охлажденіи. Причина дѣйствовавшая и заставляющая ее исчезнуть существуетъ и черезъ нѣсколько дней, такъ какъ бывали случаи, когда фигура нагрѣва исчезала или измѣняла свой видъ (т.-е. двойниковыя пластинки въ ней становились шире) лишь черезъ нѣсколько дней <sup>2)</sup>). Фигура нагрѣванія получается очень легко; удавалось

---

<sup>1)</sup> Повидимому. въ послѣднемъ случаѣ, быстрое нагрѣваніе кристалла мѣшаетъ видѣть это явленіе.

<sup>2)</sup> Говоря о „произвольномъ“ восстановленіи нарушеннаго скольженіемъ состоянія кристалла, наблюдавшагося еще Рейшемъ, Гротъ (Physik. Kryst. 1895) считаетъ, что оно происходитъ лишь, когда слой *не дошелъ* до положенія новаго равновѣсія. Изъ опытовъ Рейша (Pog. Ann. 1869) этого не видно и наблюденія мои прямо противорѣчатъ этому. Причина — сила, которая производитъ вновь



получать ее даже при падении капель горячей ртути на свѣжую по спайности плоскость ромбоэдра кальцита. Къ сожалѣнію, опытъ въ такой формѣ очень капризенъ и полученная фигура быстро исчезаетъ. Во всякомъ случаѣ опыты §§ 99 — 100 несомнѣнно доказываютъ, что явленія скольженія одинаково происходятъ въ кристаллахъ кальцита не только при давленіи, но и при *неравномерномъ нагреваніи*.

§ 101. И при нагреваніи, какъ и при давленіи скольженіе происходитъ по плоскости тупаго ромбоэдра. Въ этомъ въ кристаллахъ кальцита не можетъ быть никакого сомнѣнія. Единственныя отклоненія отъ положенія  $\{01\bar{1}2\}$  составляютъ неправильныя трещины, исключительно въ поверхностномъ слое, наблюдаемая иногда въ фигурахъ нагреванія и которыя повидимому обуславливаются свойствами поверхностнаго слоя, аналогично явленіямъ въ каменной соли § 54. Получить такія аномальныя фигуры путемъ удара, мнѣ не удалось. Можно утверждать, слѣдовательно, что для кальцита единственной формой скольженія является форма  $\{01\bar{1}2\}$ , подобно тому какъ въ однородномъ веществѣ каменной соли такой простой формой будетъ  $\{110\}$ .

§ 102. Этому не противорѣчитъ нахождение многочисленныхъ плоскостей разлома, аналогичныхъ плоскостямъ не спайности, а скольженія. Эти разломы идутъ по  $\{0001\}$  (найлены Бартолиномъ § 73);  $\{01\bar{1}2\}$  (найлены Гюйгенсомъ § 74),  $\{11\bar{2}0\}$  (найлены де-Бурнономъ § 77) и наконецъ можетъ быть по одному изъ другихъ отрицательныхъ ромбоэдровъ другаго знака, чѣмъ  $\{01\bar{1}2\}$ , еще болѣе тупыхъ (см. Шарфъ § 84, Мюгге § 90 и при нагреваніи § 101). Всѣ эти плоскости, какъ можно заключить изъ имѣющихся наблюдений и въ чемъ можно убѣдиться при полученіи ихъ самому, являются при такихъ условіяхъ, которыя ясно указываютъ на ихъ связь со скольженіемъ по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  *одновременно*. Всѣ эти разломы происходятъ по тѣмъ плоскостямъ кальцита, по которымъ скучены каналы, существованіе и распространеніе которыхъ въ кальцитахъ находится внѣ всякаго сомнѣнія. Можно сказать, что эти плоскости разлома являются «ложными» плоскостями. Какъ показалъ уже Розе (§ 87), каналы въ кальцитахъ параллельны

движеніе—заключается, повидимому, въ натяженіи поверхностнаго слоя кристалла, т.-е. въ неполной однородности кристалла.

или перпендикулярны осямъ симметріи 2-го порядка. Такіе каналы получаются всегда при взаимномъ пересѣченіи нѣсколькихъ пластинокъ, образованныхъ по нѣсколькимъ плоскостямъ скользянія. Очевидно, что при такихъ условіяхъ,  $\{0001\}$ ,  $\{01\bar{1}2\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$  будутъ какъ разъ такими простыми формами, въ плоскостяхъ которыхъ расположатся эти каналы. Когда пересѣкаются три системы пластинокъ, каналы сосредоточиваются въ  $\{0001\}$ , когда же пересѣкаются двѣ системы пластинокъ, то образуются или разломы по плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  или же по плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ . Наконецъ уже Розе (§ 87) указалъ на полученіе каналовъ наклонныхъ къ оси Z, которые получаютъ при неправильномъ неполномъ развитіи пластинокъ и одновременномъ проявленіи снайности. Этотъ случай долженъ вызвать тѣ неправильныя и плохо выраженныя отдѣльности, которые были указаны Шарфомъ и Мюгге. Характерную черту этихъ отдѣльностей составляетъ еще то, что отдѣльности по  $\{01\bar{1}2\}$  или по  $\{11\bar{2}0\}$ , когда онѣ существуютъ, должны всегда идти лишь по одной изъ плоскостей  $\{01\bar{1}2\}$  или  $\{11\bar{2}0\}$  и никогда не могутъ идти по нѣсколькимъ плоскостямъ въ одномъ и томъ же кристаллѣ, если они представляютъ изъ себя разломы по плоскостямъ, въ которыхъ скучены каналы. Въ случаѣ одновременнаго скользянія, равнаго и одинаковаго по всѣмъ тремъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ , каналы располагаются такъ, что наибольшая масса ихъ скопится по плоскости  $\{0001\}$  и отдѣльность будетъ идти по этой плоскости. Между тѣмъ отъ одновременнаго скользянія только по двумъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  не можетъ произойти плоскости разлома больше чѣмъ по одной плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  или  $\{11\bar{2}0\}$ . Можно болѣе или менѣе легко различить, когда разломъ будетъ идти по призмѣ и когда по ромбоэдру. Плоскости разлома являются въ данномъ случаѣ наиболѣе хрупкими мѣстами въ кристаллѣ, такъ какъ въ нихъ расположена масса пустотъ. Если пластинки будутъ очень густы и очень тонки и пойдутъ по всѣмъ тремъ направленіямъ  $\{01\bar{1}2\}$ , то при такомъ положеніи ихъ, каналы (перпендикулярныя осямъ симметріи 2-го порядка) составятъ какъ бы ромбоэдрическую сѣть. Плоскости, въ которыхъ они будутъ лежать наиболѣе густо, будутъ представлять изъ себя наиболѣе благоприятныя плоскости разлома. Можно примѣнить сюда тѣ разсужденія, которыми пользовался Бравэ и его послѣдователи для объясненія

спайности. Кромѣ плоскостей ромбоэдра <sup>1)</sup>, призма 2-го рода будетъ всегда находиться въ болѣе благопріятномъ положеніи въ смыслѣ густоты сѣти, чѣмъ призма перваго рода <sup>2)</sup>, разломъ по ней будетъ совершаться скорѣе чѣмъ по призмѣ 1-го рода. Эти три плоскости разлома представляютъ слѣдующую послѣдовательность съ точки зрѣнія «густоты» каналовъ <sup>3)</sup>:  $\{01\bar{1}2\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$  и  $\{0001\}$ . Последняя плоскость имѣетъ меньшее значеніе. Но такія заключенія имѣли бы полную силу лишь въ системѣ правильныхъ молекулярныхъ каналовъ, мы же имѣемъ дѣло съ явленіемъ значительно болѣе грубымъ гдѣ пластинки расположены на разныхъ разстояніяхъ и имѣютъ разную толщину. Явленіе въ такомъ случаѣ можетъ сильно измѣняться въ своемъ характерѣ.

§ 103. Наблюденія вполне подтверждаютъ такое объясненіе. Разломъ по  $\{01\bar{1}2\}$  всегда легко образуется лишь при одновременномъ существованіи пластинокъ по разнымъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  (Бржезина § 89, Мюггэ § 90) и всегда идетъ лишь по одной изъ плоскостей  $\{01\bar{1}2\}$  <sup>4)</sup>, точно также и разломъ по  $\{11\bar{2}0\}$  всегда совершается всего лишь по одной плоскости  $\{11\bar{2}0\}$  (см. Мюггэ § 94). Самый характеръ плоскостей разлома указываетъ на такое же ихъ происхожденіе. Плоскости  $\{11\bar{2}0\}$  и  $\{0001\}$  *никогда* не бываютъ гладкими и блестящими. Мюггэ имѣлъ возможность наблюдать каналы на плоскостяхъ разлома по  $\{11\bar{2}0\}$  позже заполненные другими веществами; на то же самое указываютъ наблюденія Шарффа надъ плоскостями разлома по  $\{0001\}$ . Лишь разломъ по плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  является иногда совершенно ровнымъ, гладкимъ и блестящимъ, однако большею частью и онъ не гладокъ, а является болѣе или менѣе правильно исштрихованнымъ. Чѣтъ ничего невозможнаго, впрочемъ, что при скользяніи вещества параллельно  $\{01\bar{1}2\}$ , въ той или иной плоскости образуется сдвигъ и при сильномъ надавливаніи связь въ плоскости сдвига исчезаетъ.

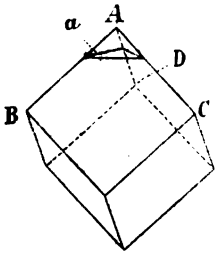
<sup>1)</sup> Въ данномъ случаѣ ромбоэдръ  $\{01\bar{1}2\}$  долженъ, конечно, имѣть значеніе основнаго ромбоэдра.

<sup>2)</sup> Ср. *Mallard*. Tr. de cristall. I. P. 1875 p. 313. Система ромбоэдрическихъ осей здѣсь обратная той, которая принята Маллардомъ, но точно также обратенъ (отрицательный) и „основной“ ромбоэдръ ( $\{01\bar{1}2\}$ ).

<sup>3)</sup> Ср. *Mallard* l. c.

<sup>4)</sup> *Rose*. Abhandl. Berl. Ak. 1868.

§ 104. Изъ этихъ плоскостей наибольшій интересъ представляетъ разломъ по  $\{0001\}$ , совершенно аналогичный разлому по  $\{111\}$  въ каменной соли. Образуется онъ очень легко и иногда даетъ начало своеобразнымъ явлениямъ связаннымъ какъ бы съ *крученіемъ* угловъ кристалла. Въ тѣхъ случаяхъ, когда образуются сдвиги <sup>1)</sup> по тремъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  можно различить теоретически два разныхъ случая — 1) когда сдвигъ идетъ по разнымъ направленіямъ по всѣмъ тремъ плоскостямъ скольженія кальцита напр. (рис. 6) по плоско-



Рис; 6;

стямъ параллельнымъ къ АВ, АС и АД—сдвиги идутъ всѣ къ точкѣ А, т.-е. по направленіямъ ВА, СА и DA. Въ такомъ случаѣ какъ результатъ такихъ сдвиговъ получится лишь система каналовъ внутри кальцита, расположенныхъ перпендикулярно оси Z, напримѣръ а. Совершенно другое въ другомъ случаѣ—когда сдвигъ происходитъ также по всѣмъ тремъ плоскостямъ, но идетъ по разнымъ направленіямъ, т.-е. напр. по ВА, АС и DA — въ такомъ случаѣ — сверхъ образованія каналовъ въ той же пластинкѣ, можно видѣть какъ бы скручиваніе пирамиды Аа вокругъ вертикальной оси — на извѣстный уголъ. Вертикальная ось не мѣняетъ своего положенія и вслѣдствіе трехъ противоположныхъ движеній остается параллельной прежнему положенію. Это видно на нѣкоторыхъ большихъ кускахъ кальцитовъ въ очень многихъ случаяхъ, напр. на большомъ прозрачномъ кускѣ исландскаго шпата, хранящемся въ коллекціи Московскаго Университета <sup>2)</sup> (табл. рис. 1). *Плоскость крученія* здѣсь  $\{0001\}$ . Она вся исштрихована и покрыта глубокими бороздами, идущими къ центру оси, такія борозды (каналы) видны всегда, во всѣхъ подобныхъ кристаллахъ. Это явленіе наблюдается чрезвычайно часто, въ цѣломъ рядѣ мѣсторожденій кальцита, оно, напримѣръ, очень рѣзко

<sup>1)</sup> Въмѣсто довольно обычнаго термина „сдвигъ“ (см. Федоровъ З. Мпн. Об. 29) я употреблялъ все время слово „скольженіе“, такъ какъ послѣднее передаетъ гораздо точнѣе явленіе заключающееся въ передвиженіи не отдѣльныхъ частей, а всѣхъ точекъ кристалла (т.-е. когда одновременно существуетъ множество параллельныхъ плоскостей сдвига). Въ данномъ случаѣ удобнѣе употреблять слово „сдвигъ“ такъ какъ дѣло идетъ о передвиженіи части кристалла.

<sup>2)</sup> Инв. катал. № 8621.

выражено въ Байдарскомъ мѣсторожденіи кальцита въ Крыму; въ кальцитахъ изъ Ауэрбаха въ окр. Дрездена <sup>1)</sup> и т. д. Въ иныхъ случаяхъ происходитъ разломъ по такой плоскости, но гораздо чаще видно лишь болѣе или менѣе ясное небольшое кручение <sup>2)</sup>.

§ 105. Въ маленькомъ видѣ такое кручение, а гораздо чаще разломъ по  $\{0001\}$  происходитъ всегда при полученіи «двойниковъ» кальцита по способу Баумгауэра. Въ томъ мѣстѣ, гдѣ, при надавливаніи, остріе ножа или бритвы входитъ въ вещество кальцита, всегда образуется небольшая площадка базопинакоида. Это явленіе аналогично полученію октаэдра въ каменной соли (§ 56). Повидимому, явленіе въ кальцитѣ болѣе сложно вблизи мѣста вхожденія ножа. Здѣсь не простое скольженіе по одной плоскости тупаго ромбоэдра, а происходитъ скольженіе по крайней мѣрѣ по тремъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ . Изучая подъ микроскопомъ явленія, представляемыя такими кристаллами, можно въ огромномъ большинствѣ случаевъ замѣтить скольженія по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  и въ связи съ ними трещины по  $\{0001\}$ , которыя иногда при этомъ образуются.

§ 106. Такимъ образомъ въ кальцитѣ мы имѣемъ одну форму скольженія —  $\{01\bar{1}2\}$  и въ то же время три ложныхъ формы разлома — по  $\{0001\}$ ,  $\{01\bar{1}2\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ , которыя получаютъ благодаря системамъ каналовъ, образующихся въ веществѣ кальцита при скольженіи по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ . Системы такихъ каналовъ весьма часто, какъ извѣстно, видны простымъ глазомъ и были изучены Джонстонъ Стонеемъ (§ 84), Брюстеромъ (§ 81), Шлюккеромъ (§ 85) и Розе (§ 87). Чѣмъ заполнены такіе каналы, когда они образуются безъ выхода наружу? Не могутъ ли они быть безвоздушными и въ такомъ случаѣ не являются ли указателемъ опредѣленныхъ свойствъ молекулъ твердаго тѣла тѣ чрезвычайно тонкіе каналы (до  $0.0006 \text{ mm}$ ), которыя наблюдались Шлюккеромъ? Опыты не дали мнѣ, пока, никакого положительнаго отвѣта на этотъ вопросъ. Сильная распространенность системы каналовъ въ тѣхъ случаяхъ, когда они не видны глазомъ ясна изъ опытовъ надъ асте-

<sup>1)</sup> Ср. *Zschau. Jsis.* 1894.

<sup>2)</sup> Такое крученіе можно было бы объяснить еще тѣмъ, что по разнымъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  дѣйствуютъ разныя силы, но изъ самаго характера явленія скольженія ясно (ср. § 109), что скольженіе требуетъ опредѣленной силы и разъ прилагается большая сила—она даетъ иной эффектъ, а не скольженіе.

ризмом Фольгера (§ 82). Провѣряя его опыты, я получалъ тѣ же результаты. Почти каждый, на видъ однородный кусокъ кальцита, особенно шлифованныя пластинки, даютъ явленія астеризма. Можетъ быть при шлифовкѣ кристалловъ получается скольженіе по 3-мъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$  съ разной скоростью. На распространенность этого явленія указываютъ также колебанія удѣльнаго вѣса кристалловъ кальцита и возможность ихъ легкой окраски.

§ 107. Деформированные кристаллы кальцита окрашиваются довольно легко. Если выбитые по спайности и подвергнутые деформации — путемъ ли сильного нагрѣванія или давленія — куски кальцита положить на нѣсколько дней въ растворы различныхъ красокъ, то они легко окрашиваются. Краски розанилинъ, метиль виолетъ и т. д. не только проникаютъ внутрь по трещинамъ между спайностью, но распространяются по *каналамъ*, заполняютъ ихъ и этимъ путемъ каналы, не видные раньше, легко могутъ быть наблюдаемы подъ микроскопомъ. Контуръ ихъ неправильны. Они отходятъ отъ плоскостей спайности подъ угломъ внутрь кристалла, совершенно аналогично большимъ каналамъ, видимымъ простымъ глазомъ. Вѣроятно то же самое явленіе было въ непонятныхъ доселѣ наблюденіяхъ Фатера (§ 97); меньшій удѣльный вѣсъ окрашенныхъ кристалловъ въ его опытахъ указываетъ на то, что это были кристаллы деформированные во время роста.

§ 108. Кристаллы кальцита, благодаря силѣ и постоянству происходящихъ деформаций даютъ возможность измѣрить ту *силу*, которая нужна для полученія этого явленія. Очевидно, новое положеніе равновѣсія, въ которое становятся кристаллы кальцита при давленіи или нагрѣваніи, происходитъ съ затратой известной силы. Это та сила, которая при всякой деформации идетъ сперва на скольженіе — тогда какъ другія явленія — расширеніе и сжатіе, проявленіе силъ упругости и т. д. наступаютъ лишь позже. Для измѣренія величины скольженія я употребилъ слѣдующій пріемъ. Можно легко замѣтить, что при производствѣ скольженія по способу Баумгауэра, явленіе происходитъ съ большой правильностью — новое надавливаніе заставляетъ лишь идти ножъ глубже, но не сдвигаетъ уже передвинутую часть дальше. При этомъ передвигается часть кристалла которая представляетъ изъ себя опредѣленную косую трехгранную призму. Объемъ такой призмы можетъ быть вычисленъ изъ измѣреній ея элементовъ сдѣланныхъ въ микроскопѣ съ помощью

окуляръ-микрометра съ большою точностью. Въ то же самое время можно измѣрить и грузъ, который производит такое передвиженіе. Для этого я употребилъ небольшой приборъ, сдѣланный по рисунку моему университетскимъ механикомъ В. И. Чибисовымъ. Приборъ этотъ состоитъ изъ стального остраго ножа А представляющаго изъ себя подобіе гильотины; ножъ А свободно двигается вверхъ и внизъ. На ножъ надѣвается подставка В, позволяющая накладывать грузъ, измѣряющій силу давленія, или еще лучше, наливать ртуть въ чашечку С, для того, чтобы не было при нагрузкѣ неправильнаго удара, который можетъ вызвать самъ по себѣ скольженіе и другія явленія. Этимъ путемъ зная вѣсъ А+В+С+ртуть или А+В+грузъ и вычисливъ объемъ сдвинутой части, можно вычислить ту массу кальцита, которая передвигается при грузѣ въ 100 gr. При этомъ получается рядъ неизбѣжныхъ ошибокъ, отъ которыхъ можно избавиться лишь отчасти: 1) часть груза тратится на образованіе разлома по {0001} (§ 105), 2) появляются побочныя трещины и иногда побочныя двойниковыя пластинки вдали отъ мѣста проникновенія ножа, 3) сверхъ совершенно правильнаго *скольженія* происходятъ сдвиги отдѣльныхъ частей. Эта послѣдняя причина наиболѣе сильно вліяетъ на ходъ опытовъ. Числа мною полученныя до сихъ поръ являются лишь предварительными, и они даютъ на 1000 gr. давленія скольженіе трехгранной призмы, равной по объему 0.4377 куб. милим. (колебанія 5 опытовъ 0.3930—0.5266).

§ 109. Я не буду приводить здѣсь подробныхъ данныхъ отдѣльныхъ опытовъ, такъ какъ они являются незаконченными и при ихъ воспроизведеніи встрѣтились нѣкоторыя новыя явленія, которыя послужатъ предметомъ особой работы. Мнѣ важно было для цѣли этихъ изслѣдованій лишь констатировать извѣстное постоянство груза, производящаго опредѣленное скольженіе. При явленіяхъ скольженія — сила тратится—или на преодоленіе внутренняго тренія вещества по плоскости скольженія или на преодоленіе сопротивленія тѣла нарушенію его условій равновѣсія. Какое бы значеніе эти числа не имѣли, они указываютъ несомнѣнно на затрату опредѣленной силы для скольженія опредѣленнаго количества вещества (См. Na NO<sub>3</sub>,—§ 199) и, слѣдовательно, служатъ подтвержденіемъ того, что въ этомъ явленіи мы имѣемъ дѣло съ нѣкоторымъ общимъ свойствомъ твердаго однороднаго тѣла.

## Г Л А В А III.

### Явленія скольженія въ другихъ веществахъ и сводъ данныхъ о явленіяхъ смальженія.

§ 110. Явленія скольженія наблюдались въ очень многихъ другихъ веществахъ кромѣ каменной соли и кальцита. Судя по тому, что ихъ удавалось всегда воспроизводить во всякомъ веществѣ, когда оно изучалось съ этой точки зрѣнія и по обилію отдѣльныхъ случайныхъ наблюденій скольженія въ разныхъ веществахъ, эти явленія представляютъ не только очень распространенное, но общее свойство кристаллическаго вещества. Повидимому всякій кристаллъ при неравномѣрномъ нагрѣваніи или при давленіи даетъ въ началѣ разнообразныя передвиженія своихъ частей. Эти движенія слагаются: 1) изъ скольженій по опредѣленнымъ плоскостямъ и 2) изъ разломовъ и трещинъ по другимъ плоскостямъ, въ которыхъ сосредоточились пустоты (каналы) образовавшіяся при скольженіи. Подобно этому и жидкости, прежде расширенія и сжатія или развитія «упругихъ» силъ при давленіи или нагрѣваніи—даютъ многообразныя передвиженія—но въ то время какъ въ жидкостяхъ, въ которыхъ по любой плоскости одинаково легко можетъ происходить скольженіе, эти движенія имѣютъ для насъ малый законообразный характеръ—въ кристаллахъ они приобрѣтаютъ глубокой интересъ. Въ нихъ движеніе—безъ сжатія и расширенія—можетъ происходить легко лишь по немногимъ плоскостямъ и указываетъ намъ на опредѣленную молекулярную структуру кристаллическаго вещества. Задачей этой главы является: 1) показать, что наличность имѣющихся наблюденій—при полномъ отсутствіи систематическихъ работъ въ этой области—указываетъ на распространенность и общность этого явленія въ кри-



сталлахъ и 2) опредѣлить, какія плоскости въ разныхъ кристаллическихъ строеніяхъ являлись плоскостями скольженія. Такой сводки насколько мнѣ извѣстно не существуетъ, она же необходима для провѣрки теоретическаго вывода о возможныхъ плоскостяхъ скольженія (см. ниже). На ряду съ имѣющимися въ литературѣ данными, я привожу и тѣ наблюденія по интересующему насъ вопросу надъ различными веществами, которыя мнѣ пришлось сдѣлать. Вещества указаны безъ всякаго порядка — на прилагаемой таблицѣ (см. въ концѣ главы) они расположены по кристаллическимъ строеніямъ, къ которымъ они принадлежатъ. Къ сожалѣнію, для цѣлаго ряда веществъ намъ неизвѣстно кристаллическое строеніе; раньше обращали вниманіе только на опредѣленіе системы; какъ разъ теперь является необходимымъ съ этой точки зрѣнія переопредѣлить строеніе значительнаго числа самыхъ обычныхъ минераловъ. Это не могло, конечно, входить въ задачу моей работы.

### 1. Моноклиническіе авгиты (діопсидъ, авгитъ и т. д.)

§ 111. Строеніе этого самаго распространеннаго минерала не опредѣлено съ достаточной точностью. Повидимому, всѣ моноклиническіе авгиты кристаллизуются въ *гемиморфизмъ моноклинической системы*, т.-е. обладаютъ лишь одною плоскостью симметріи. Обыкновенно это строеніе скрыто благодаря полнограннымъ на видъ комбинаціямъ и двойникамъ. Принадлежность всѣхъ авгитовъ, благодаря колебанію кристаллографическихъ константъ и химическаго состава, къ гемиморфизму моноклинической системы не можетъ считаться прочно установленной, тѣмъ болѣе, что среди нихъ несомнѣнно встрѣчаются случаи двойныхъ солей, строеніе которыхъ часто совершенно иное, чѣмъ простыхъ солей соответственнаго состава. Для нѣкоторыхъ разностей авгитовъ, однако, гемиморфизмъ долженъ считаться вполне установленнымъ. Прямые наблюденія имѣются для діопсидовъ изъ Алы въ Пьемонтѣ (Гессенбергъ <sup>1)</sup>, Стрюверъ), изъ гр. Варвикъ въ Нью-Йоркѣ <sup>2)</sup>, изъ Ханаана въ Коннектикутѣ (Уильямсъ) — во всѣхъ этихъ кристаллахъ оба конца оси *Z* развиты различно,

<sup>1)</sup> См. *Hessenberg*. Abhand. Senkenberg. Gesellsch. 1856.

<sup>2)</sup> *Descloiseaux* Man. de miner. I. P. 1862. p. 54.

т.-е. ось  $Y$  не имѣетъ свойствъ оси симметріи 2-го порядка. Пироксеновыя изслѣдованія Ганкеля подтвердили такой же характеръ оси  $Z$ . Общность этого явленія для авгитовъ доказывается изученіемъ фигуръ вытравленія <sup>1)</sup> которыя являются схожими для всѣхъ пироксеновъ и въ которыхъ въ фигурахъ вытравленія на  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{010\}$  и т. д., ясно отсутствіе въ кристаллахъ оси симметріи 2-го порядка <sup>2)</sup>.

§ 112. Первые наблюденія надъ скольженіями въ авгитахъ были сдѣланы де-Бурнономъ, открывшимъ «спайность» въ салитѣ по одной изъ діагоналей салита, т.-е. не по призмѣ. Это наблюденіе вызвало въ началѣ споръ между Гауи и де-Бурнономъ, споръ, который въ концѣ концовъ привелъ къ несомнѣнному констатированію отдѣльностей по двумъ формамъ  $\{100\}$  и  $\{010\}$  <sup>3)</sup>.

§ 113. Эти отдѣльности лишь въ 1881 году послужили предметомъ работы Фомъ Рата <sup>4)</sup>, который доказалъ, что отдѣльность по  $\{001\}$  является слѣдствіемъ двойниковаго сростанія по  $\{001\}$ . Сверхъ того нерѣдки пластинчатые двойники по  $\{100\}$ .

§ 114. Въ 1883 г. ванъ-Вервеке <sup>5)</sup> и Мюггэ <sup>6)</sup> доказали, что эти двойниковыя пластинки образуются благодаря скольженіямъ при давленіи. Ванъ Вервеке пришелъ къ такому заключенію путемъ микроскопическаго изслѣдованія діаллаговъ, а Мюггэ путемъ точныхъ опытовъ надъ діопсидами. Мюггэ указалъ, что плоскости скольженія различны въ разныхъ разностяхъ пироксеновъ—въ малаколитѣ плоскостью скольженія является  $\{001\}$ , а въ салитѣ  $\{100\}$ . Раздѣльность идетъ весьма часто—въ діопсидахъ изъ Алы и т. д. по пло-

---

<sup>1)</sup> См. *Wulfing*. Beitr. z. Kenntn. d. Pyroxenfamilie. Heid. 1891. p. 5 и слл. *Baumhauer*. Pog. An. 1874. 153. 78. *Greim*. N. J. f. Min. 1889. I. *Pelikan*. Min. u. Petrogr. Mitth. 1896. XVI. 18.

<sup>2)</sup> Хотя ни Греймъ, ни Вюльфингъ, ни Баумгауэръ не дѣлаютъ этого вывода, но онъ ясенъ изъ ихъ чертежей; на плоскостяхъ  $\{100\}$  фигура не имѣетъ *горизонтальной* симметріи, слѣд. при поворотѣ вокругъ  $Y$  на  $180^\circ$ —плоскости  $(100)$  и  $(\bar{1}00)$  не окажутся идентичными, т.-е. ось  $Y$  не будетъ осью симметріи и такъ далѣе.

<sup>3)</sup> См. *Haüy*. Journ. des Mines. 1815. Vol. 38. p. 13 и др.

<sup>4)</sup> См. *Vom Rath*. Zeit. f. Kryst. 1881. 5. p. 495.

<sup>5)</sup> *Van Werwecke*. N. J. f. Min. 1883. II. p. 100. Ср. другія наблюденія петрографическаго характера у *Zirkel* Lehrb. d. Petrogr. I. 1893.

<sup>6)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1883. I. p. 84.

скости {010}. — Эти плоскости разлома являются иногда довольно блестящими и ровными, но дают отклоненія (до 1°54') отъ положенія {010}. Мюггэ считаетъ ихъ за структурныя плоскости, аналогичныя {11 $\bar{2}$ 0} въ кальцитѣ (ср. § 90). Рѣже удается получить разломъ по нештрихованной плоскости {100}.

§ 115. Вскорѣ Фомъ Ратъ описалъ легкое разламываніе кристалловъ діопсида изъ Ахматовской копи по {001}. — Они оказались сложенными изъ пластинокъ по {001} въ двойниковомъ положеніи <sup>1)</sup>.

§ 116. Попытки получить прямыя явленія скольженія въ діопсидахъ, сдѣланныя Мюггэ, были въ началѣ мало удачны <sup>2)</sup>. Куски діопсидовъ, запаянные въ металлическій свинецъ и подвергнутые давленію, давали многочисленныя трещины и раскалывались болѣе или менѣе правильно. Постоянно получалась плоскость разлома по {001}. Лишь въ нѣкоторыхъ случаяхъ надавливая по направленію ортооси удавалось получать «двойниковыя» пластинки <sup>3)</sup>. Черезъ нѣсколько лѣтъ Мюггэ доказалъ, что надавливая кристаллы въ прессѣ, получаютъ чрезвычайно легко правильныя скольженія по {001} <sup>4)</sup>.

§ 117. Въ томъ же 1887 году Леманнъ <sup>5)</sup> подвергалъ кристаллы діопсида быстрому охлажденію, опуская ихъ въ холодную воду. При этомъ въ діопсидахъ получались трещины по {010}, отчасти по {110} (спайность) и рѣдко по {100}. Сверхъ того рядъ «неправильныхъ трещинъ» по плоскостямъ пирамидальнаго (?) характера.

§ 118. Наконецъ, послѣднее мнѣ извѣстное наблюденіе, относящееся къ этимъ явленіямъ, сдѣлано Джеддомъ <sup>6)</sup>. Онъ замѣтилъ, что въ авгитахъ плоскостью растворенія является большею частію {100} — въ деформированныхъ же, пластинчатыхъ по {001} — наиболѣе легко растворители проникаютъ по {001} <sup>7)</sup> (ср. кальцитъ §§ 84, 91).

§ 119. Къ этимъ наблюденіямъ можно прибавить еще слѣдующія.

<sup>1)</sup> *Vom Rath. Zeit. f. Kryst.* 1884. VIII. p. 47.

<sup>2)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1886. I. 186.

<sup>3)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1886. I. p. 190.

<sup>4)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1889. I. 238.

<sup>5)</sup> *Lehmann. Z. f. Kr.* 1886. 11. p. 610.

<sup>6)</sup> *Judd. Mineral. Magaz.* 1887. VII. 87.

<sup>7)</sup> Ср. также *Osann. N. J. f. Min.* 1884. I. p. 48.

При накаливаніи кристалловъ авгита <sup>1)</sup> до краснаго каленія и быстраго ихъ охлажденія получается сверхъ обычной спайности и отдѣльность по {001} и {100}. Изученіе такого кристалла подь микроскопомъ показываетъ, что онъ пронизанъ цѣлой массой трещинъ параллельно {001} и {100} — въ которыхъ нѣсколько позже, при болѣе продолжительномъ дѣйствіи нагрѣванія идетъ рядъ разнообразнѣйшихъ химическихъ процессовъ. — При прикосновеніи перловъ расплавленной соли на плоскостяхъ {010} кристалловъ авгита получаютъ трещины болѣе или менѣе правильнаго характера по {110} (спайность) и {001} (скольженіе).

§ 120. Изъ всѣхъ этихъ наблюденій слѣдуетъ, что вещество моноклиническихъ пироксеновъ даетъ скольженіе по {001} и рѣже по {100}, какъ при давленіи, такъ и при нагрѣваніи. Благодаря одновременно идущимъ скольженіямъ должны получаться пустые промежутки, которые расположатся въ плоскостяхъ {001} и {100} и, очевидно, должны вызвать возможность разломовъ (малую устойчивость) плоскости {010} или къ ней близкой.

## 2. Ромбическіе пироксены.

§ 121. Явленія скольженія въ ромбическихъ пироксенахъ, которые, повидимому кристаллизуются въ голоэдріи ромбической системы, совсѣмъ не изучены. Имѣется лишь одно прямое наблюденіе Бюккинга <sup>2)</sup> надъ пластинчатыми двойниками по {014}. Гинтце <sup>3)</sup> считаетъ что {014} имѣетъ при этомъ характеръ плоскости скольженія. На существованіе такихъ скольженій кромѣ наблюдаемыхъ рѣдкихъ находеній такихъ двойниковъ (въ гиперстенъ—андезитахъ Буковины, при условіяхъ позволявшихъ предполагать дѣйствіе давленія) указываютъ отдѣльности по {100} и {010} сверхъ обычной спайности по {110}. <sup>4)</sup> Это не спайность, а разломъ по такимъ плоскостямъ, въ которыя могли проникнуть и выдѣлиться разнообраз-

<sup>1)</sup> Для опытовъ служили діопсиды изъ Тироля.

<sup>2)</sup> *Bücking. Z. f. Kr. VII.*

<sup>3)</sup> *Hintze. Handb. d. Min. p. 963.*

<sup>4)</sup> См литературу о нихъ. *Rosenbusch. Mikr. phys. I. 1892. p. 457 и слл. Zirkel Lehrb. d. Petrogr. L. 1893. I. 274 и слл.*

ные вторичные продукты. <sup>1)</sup> Эти вторичные продукты и пустоты вызывают особый блескъ—шиллеризацію этихъ плоскостей, какъ замѣтилъ еще Шеереръ. <sup>2)</sup> Такія пустоты будутъ всегда образовываться на такихъ плоскостяхъ или при образованіи скользяній по двумъ плоскостямъ макродомъ (пустоты=каналы—на {100}) или по обѣимъ плоскостямъ брахидомъ (каналы на {010}). Существованіе шиллеризаціи и разлома по {100} и {010} служитъ т. о. подтвержденіемъ возможности существованія скользяній по домамъ

### 3. Моноклиническія роговыя обманки.

§ 122. Моноклиническія роговыя обманки кристаллизуются, по-видимому, въ *головѣриі моноклинической системы*. <sup>3)</sup> Явленія скользянія для нихъ совершенно не изучены,—но точно также, какъ и для авгитовъ плоскость скользянія лежитъ въ зонѣ оси У. Для роговыхъ обманокъ первыя наблюденія были сдѣланы Брюстеромъ <sup>4)</sup>, который замѣтилъ въ нѣкоторыхъ роговыхъ обманкахъ фигуру астеризма, ясно указывающую на явленія скользянія. Паргелическій кругъ получается при разсматриваніи кристалла *по направленію* вертикальной оси—слѣдовательно, система каналовъ или пустотъ параллельна оси Z <sup>5)</sup>—свѣтовая фигура на плоскости призмы показываетъ также существованіе пустотъ въ плоскостяхъ, проходящихъ главнымъ образомъ черезъ Z.

§ 123. Специальныхъ опытныхъ изслѣдованій надъ скользяніемъ кристалловъ роговой обманки не было сдѣлано. Въ роговой обманкѣ,

<sup>1)</sup> Rosenbusch l. c. *Zirkel*. l. c. *Hintze Miner.* p. 963-964.

<sup>2)</sup> *Scheerer Pog. Ann.* 64. 1845. p. 165.

<sup>3)</sup> Указанія на геміэдрію были сдѣланы Скаккя въ его статьѣ, помѣщенной въ *Atti d. Acad. di Napoli*. V, мнѣ недоступной (см. ниже статью Франко). Единственное мнѣ извѣстное новое указаніе на геміэдрію моноклинич. роговыхъ обманокъ было сдѣлано Франко для кристалловъ изъ Монтесануго. Измѣренія Франко указываютъ для этихъ амфиболовъ однако скорѣе триклиннич. с. См.: *France. Rendic. d. Acad. Sc. di Napoli* (3). I. 1895. p. 126.

<sup>4)</sup> *Brewster Trans. R. Soc. Edinb.* XIV. 1839. p. 167.

<sup>5)</sup> Къ сожалѣнію, Брюстеръ не далъ тоннаго опредѣленія. Онъ говоритъ, что этотъ кругъ (фиг. 4 его статьи) даютъ "the four summit planes at each end of the prism..."

однако, мы наблюдаемъ многочисленные двойники по  $\{101\}$ , которые вѣроятно образовались путемъ давленія <sup>1)</sup>. Существованіе ясно выраженной отдѣльности по  $\{\bar{1}01\}$  и  $\{100\}$  указываетъ на то же самое. Очевидно, разъ плоскостью скольженія будетъ являться  $\{100\}$  и  $\{\bar{1}01\}$ , то пустоты (каналы) будутъ группироваться на пересѣченіи этихъ двухъ плоскостей и получатся столь часто <sup>2)</sup> наблюдаемыя отдѣльности по  $\{\bar{1}01\}$  и  $\{100\}$ .

§ 124. Къ проявленіямъ скольженія принадлежатъ весьма частые въ роговыхъ обманкахъ искривленія ея кристалловъ. Эти искривленія происходятъ постоянно въ тѣхъ породахъ, которыя подвергались динамометаморфизму. Изслѣдованій надъ искривленными кристаллами роговой обманки мнѣ неизвѣстно. Всѣ тѣ экземпляры, которые были у меня подъ рукою—показываютъ, что искривленіе *всегда* идетъ съ опредѣленною правильностью и что изгибъ совершается такъ, что ось  $Y$ , т. е. ось симметріи 2-го<sup>3)</sup> порядка остается параллельной и всѣ плоскости этой зоны, и послѣ деформации лежатъ въ той же зонѣ. Особенно рѣзко выражено это явленіе въ актинотахъ изъ Грейнера въ Тиролѣ. <sup>3)</sup> Въ этихъ кристаллахъ актинота, плоскость скольженія, проходитъ черезъ ось  $Y$ , т. е. ось симметріи. Въ то же самое время разломы получаютъ по какой то, очень плохо выраженной, (разломы даютъ колеблющіеся углы) пирамидальной плоскости.

§ 125. Всѣ имѣющіяся до сихъ поръ данныя указываютъ, слѣдовательно, что въ моноклиническихъ роговыхъ обманкахъ образуются при давленіи скольженія по 2-мъ плоскостямъ, лежащимъ въ зонѣ оси  $Y$  — повидимому, по  $\{\bar{1}01\}$  и можетъ быть по  $\{100\}$ . — Разломы по пирамидамъ заставляютъ предполагать еще другія плоскости скольженія другой зоны.

#### 4. Сурьмяной блескъ.

§ 126. Сурьмяной блескъ кристаллизуется въ *головодріи ромбической системы*. Кристаллическое его строеніе опредѣлено, повидимому,

<sup>1)</sup> См. *Williams Americ. Journal of science*. 1889. 39, p. 352. Онъ предлагаетъ принять  $\{101\}$  за  $\{001\}$ . *Dathe. J. Geolog. Landesanst.* 1891. p. 195.

<sup>2)</sup> Ср. напр. *Hintze Miner. p.* 1187-1188. *Cross Min. u. Petr. Mitth.* III 1880, p. 387-388 и др.

<sup>3)</sup> Коллекція Москов. университета, № 2800.

весьма точно изъ изученія его кристаллической формы (благодаря чрезвычайному обилію въ немъ простыхъ формъ). Вещество это отличается большимъ богатствомъ плоскостей скользянія. Уже Гаюи замѣтилъ, что въ немъ кромѣ главной «спайности» есть нѣсколько побочныхъ, весьма сильно усложняющихъ его механическую структуру.

§ 127. Въ 1865 году эти явленія были точно изслѣдованы Креннеромъ. Креннеръ <sup>2)</sup> нашелъ, что кристаллы чрезвычайно легко изгибаются вокругъ оси X—причемъ лишь въ очень тонкихъ листочкахъ можно получить изгибы и по другимъ направленіямъ. Другими словами скользянія всегда происходятъ по плоскостямъ, лежащимъ въ зонѣ оси X <sup>3)</sup>. На плоскости спайности {010} слѣды этихъ скользяній выразятся въ видѣ горизонтальной штриховки. Надавливая на кусокъ спайности антимонита, легко можно получить штриховку,—а слѣдовательно и скользяніе искусственно. Въ кристаллахъ антимонита нерѣдки кажущіяся ложныя плоскости—мѣста выходовъ головокъ пластинокъ пронизывающихъ весь кристаллъ. Эти пластинки всегда получаютъ путемъ скользянія параллельно оси X. Изъ работы Креннера (ср. рисунки его) слѣдуетъ, что плоскость скользянія наклонна къ координатнымъ плоскостямъ.

§ 128. Въ 1880 г. Зелигманъ <sup>4)</sup> подтвердилъ наблюденія Креннера. Онъ указалъ на легкость раздѣленія кристалла по плоскости базопинакоида. Эта плоскость базопинакоида при такомъ полученіи всегда является иштрихованной по брахидіагонали.

§ 129. Въ 1884 г. явленія скользянія въ сурьмяномъ блескѣ были изслѣдованы Мюггъ <sup>5)</sup>, который сдѣлалъ однако, не вполне вѣрные выводы изъ своихъ наблюденій. Мюггъ подтвердилъ наблюденіе Зелигмана, что сурьмяной блескъ даетъ чрезвычайно легко разломы по {001}, при этомъ на плоскостяхъ спайности—{010}—появляются горизонтальные штрихи. Фигура удара на {010} также состоитъ изъ трещинъ параллельныхъ {001}. Отсюда Мюггъ заклю-

<sup>1)</sup> *Hauy Journ. des Mines.* 38. 1815. p. 169.

<sup>2)</sup> *Krenner. Sitzungsber. Wiener Akad.* 51. 1865 p. 479—480.

<sup>3)</sup> Принимая постановку кристалловъ сурьмянаго блеска, данную Гаюи.

<sup>4)</sup> *Seigmann N. J. f. Min.* 1880. I. p. 137.

<sup>5)</sup> *Mügge N. Jahrb. f. Miner.* 1884.I. 55. Ср. *Ето же Neues Jahrb. f. Min.* 1883. II 19.

чиль, что  $\{001\}$  является плоскостью скольжения, хотя онъ могъ изъ этихъ фактовъ вывести лишь, что плоскость разлома (§ 58) есть  $\{001\}$ , а плоскости скольжения лежатъ въ зонѣ оси  $X$ , ибо плоскость скольжения не опредѣляется однимъ существованіемъ по ней разломовъ. На большую сложность явленія указываетъ получение при давленіи тупымъ остриемъ на  $\{010\}$  «несовершенныхъ спайностей» по  $\{101\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{100\}$  и сильная изогнутость плоскости  $\{010\}$  при полученіи фигуры удара.

§ 130. На большую сложность получаемыхъ скольженій, чѣмъ скольженія по  $\{001\}$  указываютъ также наблюденія Бомбиччи <sup>1)</sup> надъ винтовой изогнутостью нѣкоторыхъ кристалловъ сурьмянаго блеска изъ Японіи. Генератриксой этой винтовой изогнутости является ось  $Z$ . Эти явленія заставляютъ признать скольженія одновременно по плоскостямъ, лежащимъ въ осяхъ зонъ  $X$  и  $Y$  <sup>2)</sup>, ибо лишь при этомъ условіи ось  $Z$  не будетъ выведена изъ параллельнаго прежнему положенія.

§ 131. Наконецъ, въ 1895 году Икль <sup>3)</sup> опредѣлялъ плоскости скольженія при изгибѣ, точно изображенныя еще Креннеромъ. Онъ нашелъ ихъ равными  $\{014\}$  и  $\{015\}$  для антимонитовъ изъ неизвѣстной мѣстности.

§ 132. Легко убѣдиться изъ чиселъ Креннера, а также повторяя опыты надъ другими антимонитами (Венгріи, Японіи и Гарца), что сверхъ этихъ двухъ брахидомъ, скольженія могутъ происходить еще и по другимъ брахидомамъ, другаго индекса. Очевидно, одновременное скольженіе по нѣсколькимъ брахидомамъ — даетъ концентрированіе каналовъ (параллельныхъ оси  $X$ ) въ плоскостяхъ  $\{001\}$  и  $\{010\}$ . Этимъ вызовутся штриховки такихъ ложныхъ плоскостей — плоскостей разлома, что и наблюдается.

<sup>1)</sup> См. *Bombicci Memorie d. Acad. di Bologna* (4) VII. 1886. p. 129. fig. 4.

<sup>2)</sup> Бомбиччи считаетъ, почему-то, что такія винтовая изогнутости не могутъ быть получены при механическихъ деформацияхъ. Какъ показали Креннеръ, тонкія пластинки антимонита даютъ при давленіи сразу скольженіе по плоскости, лежащей въ зонѣ  $X$  и по плоскости, лежащей въ зонѣ  $Y$ . Разъ скольженіе въ зонѣ  $Y$  больше, чѣмъ скольженіе по плоскостямъ въ зонѣ  $X$  или не идетъ до конца кристалла и разъ скольженіе по втораго рода плоскостямъ въ разныхъ частяхъ кристалла различное — получаются винтовая плоскости съ осью  $Z$ .

<sup>3)</sup> *Eade. Zeitschr. f. Kryst.* 1895. 24. p. 587.



Такимъ образомъ мы имѣемъ въ антимонитѣ плоскости скольженія—рядъ брахидомъ {014}, {015} и др. и можетъ быть рядъ макродомъ. При скольженіи по брахидомамъ разломы будутъ по {001} и {010}, при скольженіи болѣе рѣдкомъ по макродомамъ по {100} и {101}—при одновременномъ скольженіи по обѣимъ домамъ легко могутъ получиться разломы по {110} <sup>1)</sup>.

### 5. Плавиковый шпатъ.

§ 133. Плавиковый шпатъ кристаллизуется въ правильной системѣ, но строеніе его не можетъ считаться вполне точно установленнымъ. Наблюденія Беккэ надъ фигурами вытравленія <sup>2)</sup> указываютъ на нѣкоторыя аномаліи въ расположеніи фигуръ вытравленія — которыя если не вызваны позднѣйшими причинами <sup>3)</sup> — не позволяютъ считать плавикъ принадлежащимъ къ голоэдрии правильной системы. Явленія скольженія выражены очень слабо и изучены плохо — они вытекаютъ лишь изъ изученія оптическихъ аномалій <sup>4)</sup> и фигуръ удара.

§ 134. Брюстеръ первый открылъ дѣйствіе нѣкоторыхъ кристалловъ плавиковаго шпата на поляризованный свѣтъ и замѣтилъ усиленіе этого дѣйствія при давленіи. Отдѣльныя части кристалловъ по наблюденіямъ Брюстера <sup>4)</sup>, затемняются параллельно ребрамъ куба, но одновременно есть дѣйствіе на поляризованный свѣтъ въ слояхъ, параллельныхъ діагоналямъ сторонъ куба. Нѣсколько позже онъ имѣлъ возможность наблюдать въ кристаллахъ плавика фигуру астеризма, которая, впрочемъ, могла здѣсь происходить отъ дезагрегаціи поверх-

---

<sup>1)</sup> Такъ какъ {110} дѣлаетъ углы, близкіе къ 45° съ {010} и {100}. Можетъ быть плоскость скольженія есть {101} — по которой Мюгтэ наблюдалъ разломъ.

<sup>2)</sup> *Becke. Min. Petrogr. Mitthell. IV.*

<sup>3)</sup> Беккэ считаетъ ихъ за аномаліи роста.

<sup>4)</sup> Причина оптическихъ аномалій не можетъ быть сведена ни къ одной изъ существующихъ теорій, см. *Brauns. Die optische Anomalien d. Krystalle. L. 1891.*

<sup>1)</sup> *Brewster. Philos. Trans. 1816. p. 167. Ею же. Transactions of R. Edinb. Philos. Soc. VIII. 1818. 159. Ею же. Optics. Ed. 1852. p. 338.*

ности кристалла. Лучи шли (плоскость куба) параллельно діагоналям и ребрамъ плоскости куба <sup>1)</sup>).

§ 135. Эти явленія были вновь изучены въ 1842 году Біо <sup>2)</sup>, который доказалъ, что при быстромъ охлажденіи нагрѣтыхъ кристалловъ плавикового шпата получается: 1) Спайность-разломъ, идущій по {111} и 2) Сильное дѣйствіе—иногда неправильное—на поляризованный свѣтъ. Наблюденіе распредѣленія полосъ, дѣйствующихъ на поляризованный свѣтъ, сдѣланное Біо, подтвердило выводы Брюстера.

§ 136. Фигуры удара плавиковъ были изучены Вейссомъ <sup>3)</sup>, который замѣтилъ двоякаго рода явленія. На плоскостяхъ {100} получаются большею частію разломы (трещины) по {111} — но иногда трещины идутъ параллельно ребрамъ {100} и Вейссъ принимаетъ ихъ за трещины параллельно плоскостямъ куба, хотя изъ его опытовъ не видно, чтобы онѣ были перпендикулярны плоскостямъ куба, на которыхъ получается фигура удара.

§ 137. Наблюденія Малляра <sup>4)</sup> не дали ничего новаго; также мало новаго въ наблюденіяхъ Гуссакъ <sup>5)</sup>. Однако Гуссакъ подтвердилъ наблюденія Біо и Брюстера о нахожденіи полосъ, дѣйствующихъ на поляризованный свѣтъ не только параллельно ребрамъ, но и параллельно діагоналямъ <sup>6)</sup> сторонъ куба. Эти послѣднія полосы значительно слабѣе. Отсюда Гуссакъ заключилъ, что аномальные кристаллы флюорита какъ бы состоятъ изъ пластинокъ параллельныхъ {110}.

Попутно въ 1889 году коснулся этихъ явленій Поккельсъ <sup>7)</sup>. Онъ нашелъ, что оптическія аномальныя полосы идутъ параллельно свѣ-

---

<sup>1)</sup> *Brewster*. Trans. R. Soc. Edinb. 1837. 14. p. 167—169.

<sup>2)</sup> *Biot*. Mem. de l'Acad. de Paris. 1842. 18 p. 658.

<sup>3)</sup> *Weiss* Z. Deutsch. geol. Ges. 1877. p. 211.

<sup>4)</sup> *Mallard*. Ann. des Mines. 1876.

<sup>5)</sup> *Hussak*. Zeitschr. f. Kryst. 12. 1887. p. 555—556.

<sup>6)</sup> Противъ этого были сдѣланы возраженія Браунсомъ N. Jahrb. f. Miner. 1888. 2. 28. также *Optische Anomalien d. Krystalle*. L. 1891. Возраженіе основано на томъ, что Браунсъ ихъ не видѣлъ, а также по его мнѣнію никто изъ другихъ наблюдателей. Но эти полосы описаны уже Брюстеромъ и Біо.

<sup>7)</sup> *Pockels*. W. A. 37. 1889. p. 373.

дамъ реберъ куба, вслѣдствіе чего счель кристаллы флюорита составленными изъ пластинокъ параллельно  $\{100\}$  <sup>1)</sup>.

§ 138. Въ виду такого разногласія въ оптическихъ наблюденіяхъ являлось необходимымъ выяснить болѣе опредѣленно *фигуру удара* флюорита. Явленіе значительно болѣе сложное, чѣмъ казалось изъ опытовъ Вейсса (§ 136). Фигура удара легко получается и нагрѣваніемъ и при механическомъ ударѣ остриемъ. Для опытовъ я употреблялъ большіе чистые кристаллы изъ Арентала въ Тиролѣ съ хорошо развитыми кубами. На плоскостяхъ куба фигура удара даетъ обыкновенно ясную спайность по октаэдру. При этомъ однако верхняя часть фигуры отскакиваетъ и сильно иштрихованная «ложная» плоскости принадлежатъ трапецоэдру и иногда рѣдко заканчиваются плоскостью куба очень неправильной и нехорошо развитой. Эти плоскости трапецоэдра фигуры удара иштрихованы въ срединѣ фигуры параллельно ребру  $(111):(100)$ —т.-е. указываютъ на ступенчатое развитіе спайности по октаэдру, благодаря существованію отдѣльности по кубу <sup>2)</sup>. Но на нѣкоторомъ разстояніи штриховка закругляется. Однако, въ значительной части фигуръ удара видны еще трещины, идущія параллельно ребрамъ кубическихъ плоскостей, какъ то было замѣчено Вейссомъ. Но во всѣхъ опытахъ, которыя я дѣлалъ, эта плоскость всегда была наклонена не подъ прямымъ угломъ къ грани куба и, слѣдовательно, представляла изъ себя плоскость ромбическаго додекаэдра или чаще пирамидальнаго куба. Иногда и по этой плоскости проявлялся разломъ въ фигурѣ удара, преимущественно *облизи* вхожденія иглы въ кристаллъ. Та же самая плоскость иногда ясно была видна *снутри* кристалла ниже предѣла, до котораго достигала игла. Закругленность штриховъ фигуры удара при разломѣ по трапецоэдру къ краямъ, также указываетъ на нахожденіе сверхъ  $\{111\}$  и  $\{100\}$  еще отдѣльности параллельной  $\{hko\}$ , т.-е. въ зонѣ осей симметріи 2-го порядка. Фигура нагрѣва на плоскостяхъ куба во всемъ аналогична фигурѣ удара; получается

<sup>1)</sup> Ср. также неясныя указанія Ауэрбаха на правильныя углубленія, получаемыя при вдавливаніи посторонняго тѣла въ флюоритъ. *Auerbach. W. Ann.* 1892. 45. p. 238.

<sup>2)</sup> Кристаллы флюорита, какъ извѣстно, (см. *Sadebeck Angew. Krystal.* 1876.) чрезвычайно часто состоятъ изъ мелкихъ кубиковъ и, м. б., этимъ и вызвана ступенчатая спайность по октаэдру въ верхней части фигуры удара.

чрезвычайно легко и точно также дает трещины параллельно  $\{111\}$  и менее ясны параллельно  $\{100\}$  или  $\{hko\}$ . Разломовъ по трапецеоэдру и отдѣльности по  $\{100\}$  замѣтить не удается, т. к. нѣтъ рѣзкаго разрушенія наружнаго слоя. Иногда появляется, однако, раздѣльность параллельно плоскости куба, на которой получается фигура нагрѣва, т. к. параллельно этой плоскости появляется ирризація. — На плоскостяхъ  $\{111\}$  и фигура удара и фигура нагрѣва даютъ лишь трещины по  $\{111\}$  <sup>1)</sup>.

§ 139. Во всякомъ случаѣ фигуры удара даютъ прямое указаніе на существованіе плоскостей разлома по  $\{110\}$ . Оптическія явленія плавиковога шпата не отличаются по существу отъ оптическихъ явленій въ каменной соли. Въ обоихъ случаяхъ *цѣль* оптически аномальныхъ частей, синеватый, и не мѣняется съ толщиной кристалла<sup>2)</sup>. Въ обоихъ случаяхъ (см. §§ 134, 25) полосы идутъ параллельно діагоналямъ и ребрамъ плоскостей куба. Эти *оба* (ср. § 27) направленія соотвѣтствуютъ пластинкамъ по  $\{110\}$  (т. к. пластинки расположенныя напр., параллельно плоскостямъ  $(101)$ ,  $(\bar{1}01)$ ,  $(011)$  и  $(0\bar{1}1)$  даютъ на  $(001)$  слѣды параллельные ребрамъ плоскости  $(001)$  и т. д.). Единственное различіе заключается лишь въ томъ, что въ каменной соли преобладаютъ, полосы параллельныя діагоналямъ (т.-е. *перпендикулярныя* той плоскости куба, черезъ которую изучается кристаллъ), а въ плавикѣ полосы параллельныя ребрамъ куба (т.-е. *наклонныя* подъ  $45^\circ$  къ той плоскости куба, черезъ которую изучается кристаллъ). Это явленіе получаетъ легко объясненіе, если считать дѣйствіе кристалловъ каменной соли и плавика на поляризованный свѣтъ за проявленіе поляризаціи свѣта путемъ дифракціи. Дифракція свѣта происходитъ благодаря пустотамъ, каналамъ, расположеннымъ въ кристаллографически опредѣленныхъ плоскостяхъ. Появленіе же напаловъ въ тѣхъ или другихъ плоскостяхъ, (ср. § 59) находится въ связи съ той спайностью, какую имѣемъ въ каменной соли (перпендикулярно къ плоскости куба) и плавикѣ (наклонно къ плоскости куба). Прямыхъ явленій скольженія въ плавикѣ наблюдать не уда-

<sup>1)</sup> Трещины по  $\{110\}$  не могутъ быть отличены при этомъ отъ трещинъ по  $\{111\}$ , т. к. слѣды ихъ совпадаютъ, а наклонъ по ирризаціи, опредѣляется грубо, на глазъ.

<sup>2)</sup> Ср. *Brauns* l. c.

лось. Изъ всѣхъ этихъ явленій можно сдѣлать заключеніе, что въ плавиковомъ шпатѣ при нагрѣваніи и при давленіи происходятъ явленія скольженія при чемъ плоскостью скольженія, вѣроятно, является или плоскость  $\{110\}$  или какого нибудь  $\{hko\}$ .

### 6. Сурьма.

§ 140. Металлическая сурьма кристаллизуется въ ромбоэдрической геміэдріи гексагональной системы. Кристаллическое строеніе опредѣлено довольно точно путемъ изученія кристаллической формы. Первые наблюденія надъ явленіями скольженія въ этомъ чрезвычайно подвижномъ веществѣ были сдѣланы Мосомъ въ 1824 году <sup>1)</sup>, описавшимъ явленія скольженія, какъ спайность. Мосъ замѣтилъ слѣдующія спайности — по  $\{0001\}$ ,  $\{01\bar{1}2\}$ ,  $\{20\bar{2}1\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ . Эти спайности всѣ различны по степени и спайность по  $\{11\bar{2}0\}$  всегда является иштрихованной параллельно ребрамъ. Марксъ <sup>2)</sup> уже доказалъ, что значительная часть этихъ указанныхъ Мосомъ спайностей не обладаетъ характеромъ настоящихъ плоскостей спайности. За спайность онъ призналъ лишь «спайность» по  $\{20\bar{2}1\}$ . Однако, его попытка объяснить остальные, *иногда* удающіеся разломы, была неудачна.

§ 141. Въ 1875 году эти явленія были точно установлены Ласпейресомъ, который подтвердилъ наблюденія Моса <sup>3)</sup>. Наибольше совершенная спайность идетъ по базопинакoidу. Одновременно съ этой спайностью при ея полученіи начинается скольженіе по нѣсколькимъ плоскостямъ, которыя Ласпейресъ призналъ за спайности. Плоскость  $\{0001\}$  спайности (если это не отдѣльность вслѣдствіе скольженій по нѣсколькимъ плоскостямъ одновременно) нерѣдко даетъ штрихи по тремъ направленіямъ, параллельнымъ ея слѣдамъ съ  $\{01\bar{1}2\}$ . Очень легко получить и плоскости  $\{01\bar{1}2\}$ , которыя также всегда иштрихованы благодаря существованію «спайности» по  $\{0001\}$  и  $\{20\bar{2}1\}$ . Тоже самое наблюдается и на плоскостяхъ  $\{20\bar{2}1\}$ .

<sup>1)</sup> Mohs Grundr. d. Mineralogie. II. Dr. 1824. p. 497.

<sup>2)</sup> Marx Journal für Chemie. 1830. Bd. 69. p. 214.

<sup>3)</sup> Laspeyres Zeit. Deutsch. Geolcg. Gesellsch. 1875. p. 608 и сл.

§ 142. Наконецъ, въ 1886 г. Мюггэ <sup>1)</sup> доказаль, что эта штриховка на {0001} получается при ударѣ и давленіи чрезвычайно легко, т.-е. что {10 $\bar{1}$ 1} есть форма скольженія. Вѣроятно тотъ же характеръ имѣютъ и плоскости {20 $\bar{2}$ 1}. Вещество сурьмы до такой степени подвижно при малѣйшихъ измѣненіяхъ вѣншихъ условій, что мы едва ли можемъ имѣть дѣло съ недеформированными кристаллами. Эта необычайная подвижность кристалловъ сурьмы мѣшаетъ ихъ точному изученію при современномъ развитіи нашихъ методовъ.

### 7. Топазъ.

§ 143. Топазъ кристаллизуется въ ромбической системѣ, повидимому, въ голоэдріи, хотя наблюдались нѣкоторыя отклоненія въ наружной формѣ кристалловъ (кажущійся гемиморфизмъ), въ пироэлектрическихъ свойствахъ и т. д. Можетъ быть кристаллы его окажутся принадлежащими къ гемиморфизму ромбической системы. Явленія скольженія въ немъ изучены плохо. Первые относящіяся сюда наблюденія были сдѣланы Брюстеромъ <sup>2)</sup>. Брюстеръ констатироваль въ нѣкоторыхъ топазахъ существованіе пустотъ-каналовъ — аналогичныхъ каналамъ кальцита — правильно расположенныхъ въ кристаллѣ. Эти пустоты вызываютъ обычныя свѣтovyя фигуры — halo — и крестъ. Каналы сосредоточены въ топазахъ параллельно осямъ симметріи 2-го порядка.

§ 144. Въ 1884 г. Мюггэ <sup>3)</sup> изучиль фигуры удара, получаемыя на {001} съ помощью алмазной иглы. Фигуры весьма неправильныя и даютъ нѣсколько направленій разломовъ, изъ которыхъ наиболѣе распространены разломы приблизительно параллельные {021} и {201}. Между этими плоскостями появляются въ фигурѣ удара еще два не вполне правильныхъ луча, лежащихъ симметрично по отношенію къ первымъ, но дѣлающихъ между собою различный уголъ въ разныхъ опытахъ.

§ 145. Наконецъ, къ 1886 г. относятся еще наблюденія Леманна <sup>4)</sup>, который показаль, что при быстромъ охлажденіи кристалловъ разломъ идетъ не по {001}, а по {120} или иногда по {010}.

<sup>1)</sup> *Mügge* N. J. f. Min. 1886. I. 185.

<sup>2)</sup> *Brewster* Philos. Magaz. 1848. (3). 31. p. 103.

<sup>3)</sup> *Mügge* N. Jahrb. f. Miner. 1884. I. p. 61.

<sup>4)</sup> *Lehmann* Z. f. Kr. Vol. XL 1886. p. 611.

§ 146. При нагрѣваніи съ помощью расплавленнаго перла какого нибудь мѣста на плоскости  $\{001\}$  топаза получается фигура нагрѣва, состоящая изъ креста, обѣ вѣтви котораго направлены по діагоналямъ призмы—т.-е. фигура аналогичная фигурѣ удара. Можно убѣдиться, что плоскости разлома наклонены къ базопинакниду — т.-е. что мы имѣемъ дѣло съ разломами по домамъ.

Изъ всѣхъ этихъ наблюденій слѣдуетъ, что плоскостями скольженія въ топазѣ являются вѣроятно макро и брахидомы, также и призмы, если вѣрны наблюденія Леманна.

### 8. Гранаты.

§ 147. Гранаты кристаллизуются въ голоэдріи правильной системы. Наблюдавшіяся въ нихъ оптическія аномаліи не позволяютъ относить ихъ къ другой системѣ; причина аномалій еще далеко не выяснена. Явленія, связанныя со скольженіемъ изучены въ нихъ плохо. Первые относящіяся сюда наблюденія были сдѣланы Брейтгауптомъ въ 1835 году <sup>1)</sup>. Брейтгауптъ замѣтилъ въ кристаллахъ гранатовъ фигуру астеризма, указывавшую на правильность (пластинчатость) гранатовъ по  $\{110\}$ . Эти фигуры астеризма были вновь описаны въ 1837 г. Брюстеромъ <sup>2)</sup> и Бабинэ <sup>3)</sup>. Бабинэ далъ совершенно точное описаніе явленія. Онъ объяснилъ астеризмъ кристалловъ гранатовъ «волоками или нитями или отражающими свѣтъ пустотами» <sup>4)</sup>, расположенными въ опредѣленныхъ кристаллографически плоскостяхъ—по мнѣнію Бабинэ въ плоскостяхъ лежащихъ въ зонѣ  $[(111) : (110)]$ , т.-е. въ плоскостяхъ пирамидальныхъ октаэдровъ. Согласно такому ихъ расположенію въ пластинкахъ, выточеннымъ перпендикулярно пирамидальнымъ октаэдрамъ (т.-е. перпендикулярныхъ каналамъ) получается halo, въ пластинкахъ перпендикулярныхъ осямъ симметріи 4-го пор.—четырёхлучевой крестъ и т. д.

§ 148. Брюстеръ показалъ, что кристаллы граната весьма часто

<sup>1)</sup> *Breithaupt* Vollständ. Handb. d. Mineralogie. I. 1835. p. 87.

<sup>2)</sup> *Brewster* Trans. R. Soc. of Edinb. 14. 1839. p. 167.

<sup>3)</sup> *Babinet* Comptes Rendus de l'Acad. 1837. Vol. IV. p. 763.

<sup>4)</sup> *Babinet* l. c. „Les filaments ou les solutions de continuité miroisantes“.

оптически аномальны и эти аномалии увеличиваются съ давленіемъ <sup>1)</sup>. Эти оптическія аномалии гранатовъ <sup>2)</sup> послужили предметомъ многочисленныхъ работъ и спора между приверженцами ученія о строеніи гранатовъ изъ элементовъ низшей симметріи и между сторонниками теоріи натяженій. Точныя работы Клейна не позволяютъ приложить ни теорію строенія изъ двойниковъ кристалловъ низшей симметріи, ни теорію натяженій. Оптическія аномалии гранатовъ весьма сложны и мѣняются въ зависимости отъ наружной формы кристалловъ. При современномъ состояніи нашихъ знаній, можно лишь заключить, что ими нельзя пользоваться для опредѣленія плоскостей пластинчатого строенія кристалла.

§ 149. Значительно важнѣе существованіе опредѣленной отдѣльности въ кристаллахъ граната. Эта отдѣльность наблюдалась очень многими авторами, идетъ она по  $\{110\}$  <sup>3)</sup>. По этой же плоскости концентрируются разнообразныя включенія, можетъ быть вызывающія явленія астеризма (Мюггэ). Менѣе ясны отдѣльности по  $\{111\}$  и  $\{100\}$  (Рёмеръ). Изъ всѣхъ наблюденій видно, что явленія скольженія въ гранатѣ изучены мало и что плоскость скольженія можетъ быть лишь съ большими оговорками указана, какъ плоскость  $\{110\}$ .

### 9. К в а р ц ь.

§ 150. Вещество кварца кристаллизуется въ трапецоэдрической тетартоэдрии гексагональной системы. Это доказывается всей совокупностью точно изученныхъ физическихъ свойствъ, измѣреніемъ оптическихъ явленій, вытравленіемъ, кристаллографическими измѣреніями и проч. Попытки Малияра, Вырубова и др. придать кварцу строеніе двусосныхъ системъ не могли поколебать количественныхъ измѣреній, доказывающихъ принадлежность кварца къ гексагональной системѣ.

---

<sup>1)</sup> Brewster Optics. 1852. p. 338.

<sup>2)</sup> См. литературу у Браунса; Opt. Anom. d. Kryst. 1891.

<sup>3)</sup> См. Becke Min. Petrogr. Mitteil. 1882. 4. p. 317. Roemer Z. d. deutsch. Geol. Ges. 1886. p. 724. Карниускій Mel. chim. et phys. de l'Acad. des Sc. de Petersbourg. 1887. 12. p. 640 и сл. Mügge Neues Jahrb. f. Min. 1889. I. 339.



Они основывались на явлениях качественного характера, которые могут быть притомъ объясняемы иначе. Явленія скольженія въ кварцѣ изучены мало. Первые указанія, мнѣ извѣстныя, были сдѣланы Франкенгеймомъ <sup>1)</sup>, который доказалъ, что при быстромъ охлажденіи нагрѣтыхъ кварцевъ является «спайность» по ромбоэдру.

§ 151. Въ 1836 году Вейссъ <sup>2)</sup> описалъ весьма своеобразныя деформациі кварца выражающіяся въ винтовой изогнутости плоскостей кварца (см. антимонитъ § 127). Онъ считалъ причиной такой изогнутости деформацию, происходящую при ростѣ кристалла. Направление (правое и лѣвое) винтовой изогнутости связано съ появленіемъ правыхъ и лѣвыхъ формъ, правымъ и лѣвымъ вращеніемъ плоскости поляризаціи. Черезъ нѣсколько лѣтъ въ 1839 г. Брюстеръ <sup>3)</sup> наблюдалъ въ кристаллахъ аметиста астеризмъ, фигура котораго указывала на правильное распредѣленіе вызывающихъ астеризмъ элементовъ въ плоскости ромбоэдра. Нѣсколько раньше Беданъ <sup>4)</sup> замѣтилъ колебанія въ удѣльномъ вѣсѣ кварца въ связи съ его структурой—такъ кварцъ чистый прозрачный 2.6530—2.6531, въ порошокъ 2.6541, волокнистый 2.6358—2.6365 и т. д.

§ 152. Слѣдующія наблюденія относятся лишь къ 1880 годамъ. Въ 1888 году Марангони <sup>5)</sup> указалъ на цѣлый рядъ болѣе или менѣе правильныхъ разломовъ, которые получаютъ въ кварцахъ при прохожденіи электрической искры черезъ пластинки, выточенныя параллельно {0001}. Такими плоскостями разлома, иногда исптрихованными, являются повидимому {10 $\bar{1}$ 1}, {10.7. $\bar{7}$ 7}, {11 $\bar{2}$ 0}. Точно опредѣлить направленіе трещинъ Марангони не удалось.

§ 153. Въ томъ же году изъ наблюденія кварцевъ, находящихся въ горныхъ породахъ, Джеддъ <sup>6)</sup> замѣтилъ, что тѣ мѣста кварца, которые претерпѣли особенно сильное давленіе въ породахъ, подверглись измѣненію и развили «двойниковыя» пластинки, параллельно {10 $\bar{1}$ 1} и {01 $\bar{1}$ 1}. Эти самыя плоскости были легко получены въ

<sup>1)</sup> *Frankenheim* Die Lehre von d. Cohesion. Br. 1835. p. 325.

<sup>2)</sup> *Weiss* „Archiv f. Mineral.“ B. 1836. IX. p. 549 и сл. Также ср. *Его же* Abhandlung. Berliner Academie 1838. p. 187 и сл.

<sup>3)</sup> *Brewster* Trans. R. Soc. Edinb. 14. 1839. p. 167.

<sup>4)</sup> *Beudant* An. ch. et. phys. 38. 1828. p. 407.

<sup>5)</sup> *Marangoni* Atti d. Acad. dei Lincei. Rendic. (4) IV. 1888. p. 125.

<sup>6)</sup> *Judd* Mineral. Magaz. VIII. 1889. p. 5—7.

видѣ разломовъ Верленомъ и описаны Малларомъ <sup>1)</sup>; они появляются чрезвычайно легко при давленіи, производимомъ на тонкія пластинки кварца. Разломы по двумъ формамъ основнаго ромбоэдра совершаются съ разною легкостью. Они легче происходятъ по плоскостямъ  $\{10\bar{1}1\}$ , чѣмъ по плоскости  $\{01\bar{1}1\}$ . Сверхъ этихъ разломовъ Малляръ замѣтилъ еще разломъ по  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$  <sup>2)</sup>. Эти оба разлома не даютъ плоскостей отражающихъ свѣтъ.

§ 154. Наконецъ въ 1894 г. вышла работа Чермака <sup>3)</sup> надъ скрученностью кристалловъ кварца. Еще раньше Рейшъ <sup>4)</sup> не былъ въ состояніи дать объясненіе наблюдаемому явленію, но указалъ, что винтообразное крученіе какъ бы произошло вслѣдствіе изгибовъ по двумъ взаимно перпендикулярнымъ направленіямъ. Чермакъ доказалъ, что всѣ эти изгибы объясняются одновременнымъ существованіемъ двойниковыхъ сростаній (пластинчатыхъ) по двумъ или тремъ двойниковымъ законамъ. Такими «двойниковыми» плоскостями будутъ являться: 1) плоскость  $\{10\bar{1}0\}$ , 2) плоскость вицинальная къ  $\{0001\}$  и 3) плоскость вицинальная къ  $\{11\bar{2}0\}$ . Чермакъ доказываетъ существованіе вицинальныхъ «двойниковыхъ» плоскостей отклоненіемъ угловъ вычисленныхъ отъ угловъ наблюденныхъ и иногда весьма значительнымъ колебаніемъ измѣренныхъ угловъ.

§ 155. Малляръ (§ 153) указываетъ какъ плоскость разлома въ тонкихъ пластинкахъ кварца, дѣйствительно, иногда получается, причемъ плоскость разлома *иситрихована* (видно подъ лупой) параллельно ея ребру съ  $\{0001\}$ . Такая же большая плоскость разлома по  $\{10\bar{1}0\}$  (и еще чаще по  $\{10\bar{1}1\}$ ) видна иногда въ естественныхъ кварцахъ. Въ одномъ кристаллѣ изъ коллекціи Московскаго Университета, неизвѣстнаго происхожденія <sup>5)</sup>, разломъ по этой плоскости виденъ необыкновенно ясно. Если взять плоскость разлома (табл. I. рис. 2) за  $(10\bar{1}0)$ , то кристаллъ получитъ слѣдующій видъ. Кристаллъ, слегка дымчатый, образованъ изъ обыкновен-

<sup>1)</sup> *Mallard Bull. Soc. Miner.* XIII. 1890. p. 61.

<sup>2)</sup> Разломы по призмѣ вытекаютъ, по видимому, изъ опытовъ надъ опредѣленіемъ твердости кварца раздавливаніемъ см. *Auerbach. Wiedem. Ann.* 1891. 43. p. 85.

<sup>3)</sup> *Tschermak Ueb. gewundene Bergkrystalle.* W. 1894. p. 19—20.

<sup>4)</sup> *Reusch Sitz. Berlin. Acad.* 1882. p. 146 и сл.

<sup>5)</sup> Основная коллекція Московскаго Университета, № 7114.

новенныхъ формъ  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{01\bar{1}1\}$ . Кристаллъ ясно выраженъ съ одного конца, съ другаго оббитъ. Весь кристаллъ претерпѣлъ рядъ весьма сильныхъ механическихъ поврежденій. Сверхъ разлома по  $(10\bar{1}0)$  въ немъ внутри видна трещина, идущая параллельно  $(1100)$  и нѣсколько трещинъ менѣе ясно выраженныхъ идущихъ параллельно  $(1\bar{1}00)$  и  $(01\bar{1}0)$ . Плоскость разлома по  $(10\bar{1}0)$  является *исштрихованной* параллельно своему ребру съ  $(0001)$  и вполнѣ имѣетъ характеръ *естественной призматической плоскости кварца* съ ея столь извѣстной штриховкой. Разломъ идетъ не вдоль всей старой естественной плоскости  $(10\bar{1}0)$ , часть ея по краямъ осталась нетронутой. Внутри кристалла виденъ ясный разломъ по двумъ ромбоэдрамъ, указывающій на одновременное «скольженіе» по крайней мѣрѣ по двумъ разнымъ плоскостямъ. Такимъ образомъ «несовершенная» спайность по  $\{10\bar{1}0\}$  имѣетъ характеръ ясной отдѣльности, образующейся при условіи существованія нѣсколькихъ плоскостей скольженія (ср. антимонитъ § 129). Любопытно, что получаемые въ опытахъ Верлена и здѣсь разломы по призмѣ имѣютъ вполнѣ физическій характеръ естественныхъ исштрихованныхъ призматическихъ плоскостей кварца.

§ 156. Изъ всѣхъ этихъ наблюденій нельзя вывести *плоскость скольженія* въ кристаллахъ кварца безусловно точно. Однако изъ явленія крученія и разломовъ по нѣсколькимъ весьма разнообразнымъ плоскостямъ, можно лишь съ увѣренностью сказать, что такихъ плоскостей нѣсколько. Повидимому, плоскости *призмы* являются плоскостями скольженія. На это указываютъ наблюденія Чермака и этому не противорѣчатъ разломы по  $\{10\bar{1}0\}$ . Наблюденія Чермака даютъ вѣдущую призму къ  $\{10\bar{1}0\}$ —но наблюденія винтовыхъ крученій связано съ нарушениями, какія вводитъ поверхностный слой кристалла и настоящая плоскость скольженія можетъ быть иная, той же зоны (ср. § 53). Существованіе разлома по  $\{10\bar{1}1\}$  указываетъ въ то же время на какую то другую *ромбоэдрическую* плоскость скольженія.

### 10. Желѣзный блескъ.

§ 157. Желѣзный блескъ кристаллизуется въ ромбоэдрическомъ отдѣленіи гексагональной системы. Строеніе его опредѣлено довольно точно путемъ изученія кристаллической формы. Явленія скольженія

въ желѣзномъ блескѣ установлены плохо, главнымъ образомъ потому, что не удалось ясно вызвать ихъ искусственно. Первая, относящаяся сюда наблюденія были сдѣланы въ 1804 году Мосомъ <sup>1)</sup>, который замѣтилъ, что нѣкоторые кристаллы желѣзнаго блеска состоятъ изъ тончайшихъ двойниковыхъ пластинокъ по  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{0001\}$ . Позже Брюстеръ <sup>2)</sup> доказалъ тоже самое, констатировавъ существованіе 3-хъ лучевой свѣтовой фигуры на плоскостяхъ спайности желѣзнаго блеска по  $\{0001\}$ , которая на видъ казалась гладкими и блестящими. Въ 1874 г. Бауэръ <sup>3)</sup> описалъ тончайшую штриховку на  $\{0001\}$ , которую призналъ двойниковымъ строеніемъ по тремъ плоскостямъ  $\{10\bar{1}1\}$  и Мюггэ <sup>4)</sup> пытался объяснить ея происхожденіе путемъ давленія.

§ 158. Въ 1880-хъ годахъ вещество было изучено Мюггэ <sup>5)</sup> безъ особаго успѣха. Искусственно воспроизвести штриховку не удалось. Но онъ замѣтилъ, что эти «двойниковыя» пластинки появляются обыкновенно въ деформированныхъ частяхъ кристалловъ — вокругъ трещинъ, въ углахъ, въ прикосновеніи съ посторонними твердыми предметами. Это все указываетъ на недвойниковый характеръ такихъ пластинокъ. Къ тому же заключенію приводятъ существованіе и раскальванія — отдѣльности — кристалловъ гематита по этой «двойниковой» плоскости <sup>6)</sup>.

Такимъ образомъ  $\{10\bar{1}1\}$  можно съ большою долей вѣроятія считать плоскостью скольженія въ желѣзномъ блескѣ.

### 11. Свинцовый блескъ.

§ 159. Свинцовый блескъ кристаллизуется въ голоэдріи правильной системы. Есть, правда, нѣкоторыя аномаліи въ фигурахъ вы-

---

<sup>1)</sup> Его ссчяненіе „Der Herrn v. d. Null Miner. Kabinet. 1804. III. Abth.“ — было мнѣ недоступно. См. *Mohs Mineralogie*. II. 1824. p. 472. Ср. *Struever Rendiconti d. Academia dei Lincei* (4). IV. 1888. p. 348.

<sup>2)</sup> См. *Brewster*. Trans. R. Soc. Edinb. 1839. 14. p. 167.

<sup>3)</sup> *Bauer Z. Deutsch. Geol. Ges.* 1874. p. 189 — 190.

<sup>4)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1884. I. 217.

<sup>5)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1886. II. 85.

<sup>6)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1889. I. 237. Еще Брейтгауптъ (*Mineral. Studien* 1866. p. 85) доказалъ, что это не спайность, т. е. изъ трехъ направленій  $\{10\bar{1}1\}$  разломъ идетъ легко по одному, а по двумъ другимъ трудно или совсѣмъ не идетъ (ср. § 103).

травленія, но, пока, онѣ не даютъ права относить его къ другому строенію. Явленія скользянія свинцоваго блеска чрезвычайно напоминаютъ явленія скользянія въ каменной соли. Но еще бѣльшая пластичность свинцоваго блеска дѣлаетъ ихъ менѣе рѣзкими, а непрозрачность не допускаетъ примѣнить оптическіе приемы изслѣдованія. Первыя относящіяся сюда наблюденія были сдѣланы де-Бурнономъ въ началѣ столѣтія <sup>1)</sup>. Де-Бурнонъ замѣтилъ, что нѣкоторые кубы свинцоваго блеска являются иштрихованными параллельно діагоналямъ всѣхъ своихъ плоскостей. Съ большимъ трудомъ удастся при этомъ получить разломы по діагоналямъ—по плоскостямъ {110}. Въ тоже время де-Бурнонъ первый замѣтилъ на плоскостяхъ куба другую штриховку, которая при правильномъ продолженіи ея на всѣхъ плоскостяхъ куба соотвѣтствовала бы пластинчатости по плоскостямъ пирамидальнаго октаэдра (ср. каменная соль § 57). Разлома по этой плоскости нѣтъ, но де-Бурнонъ убѣдился, что есть выходящія края кристалла по этому направленію.

§ 160. Въ 1828 г. Беданъ <sup>2)</sup> замѣтилъ измѣненіе удѣльнаго вѣса кристалловъ свинцоваго блеска въ зависимости отъ ихъ структуры—колебанія достигали первой десятной.

§ 161. Въ 1874 году Задебекъ <sup>3)</sup> описалъ особаго рода двойниковый законъ въ свинцовомъ блескѣ—причемъ двойниковой плоскостью является плоскость вицинальная къ {441}. Кристаллы всегда даютъ полисинтетическія сростанія по этой плоскости и выражается это соотвѣтственной штриховкой на кубахъ (уже замѣченной де Бурнономъ). Разлома по этой плоскости Задебекъ не наблюдалъ. Вызвать искусственную штриховку посредствомъ давленія ему также не удалось. Каналовъ, аналогичныхъ наблюдавшимся Розе для кальцита также не видно. Любопытно, однако, особое измѣненіе плоскостей куба, гдѣ такая штриховка идетъ по нѣсколькимъ направленіямъ. Онѣ въ отраженномъ свѣтѣ даютъ особый отблескъ, благодаря присущей имъ

---

<sup>1)</sup> *De Bournon*. *Traité complet de la chaux carbon*. II. Londres 1808. p. 393 и сл.

<sup>2)</sup> *Beudant*. *Ann. de chimie et de phys.* 38. 1828. p. 402.

<sup>3)</sup> *Sadebeck*. *Z. D. G. Ges.* 1874. p. 631.

по словам Задебека волокнистости (Faserigkeit). Эти «двойниковыя сростанія» наблюдались не разъ и позже Задебека <sup>1)</sup>.

§ 162. Въ 1877 г. Вейссомъ <sup>2)</sup> были изучены фигуры удара на кубическихъ кристаллахъ свинцоваго блеска. Получаются разломы по {100}—но которые даютъ по бокамъ цѣлый рядъ тончайшихъ пластинокъ, направленныхъ въ сторону отъ трещинъ параллельныхъ ребрамъ куба. Часть свинцоваго блеска приподымается (ср. § 50) вокругъ мѣста удара. Черезъ нѣсколько дней фигура иногда сама собою сглаживается и детали ея исчезаютъ.

Въ томъ же году Цефаровичъ <sup>3)</sup> описалъ двойниковую штриховку по {113} въ связи съ отдѣльностью по {111}. Онъ замѣтилъ, что послѣ *нагрѣванія* отдѣльность по {111} дѣлается менѣе совершенной.

§ 163. Въ 1882 г. довольно трудные опыты убѣдили Бауэра <sup>4)</sup>, что измѣненіе свинцоваго блеска при давленіи происходитъ путемъ скольженія по {110}. При вдавливаніи иглы въ вещество свинцоваго блеска (въ тонкую пластинку, лежащую на каучуковой пластинкѣ) нерѣдко образуется четырехугольное углубленіе — стороны котораго параллельны *диагоналямъ* кубическихъ граней—а на другой сторонѣ получается выпуклость, состоящая изъ плоскостей различныхъ пирамидальныхъ кубовъ (ср. каменная соль § 50).

§ 164. Опыты сдавливанія кристалловъ свинцоваго блеска въ запаянномъ оловѣ, сдѣланные Мюггэ <sup>5)</sup> указали лишь на его значительную пластичность. Кубы превратились въ «ромбоэдры» съ угломъ колеблющимся отъ 110 до 120°—но не дали ни трещинъ, ни плоскостей разлома. Эти наблюденія Мюггэ были вскорѣ подтверждены Кроссомъ <sup>6)</sup>. Кроссъ также нашелъ, что свинцовый блескъ чрезвычайно легко превращается въ такіе «ромбоэдры» и неправильные параллелипипеды (ср. каменная соль § 26). Наблюдая штриховку на

---

<sup>1)</sup> См. напр. *Groth Mineraliensamml. v. Strassburg. 1878. p. 48. Hobbs Z. f. Kr. 25. 1895. p. 264 и т. д.*

<sup>2)</sup> *Weiss. Z. D. G. G. 1877. p. 209—210.*

<sup>3)</sup> *Zepharovich. Z. f. Kryst. I. 1877. p. 156.*

<sup>4)</sup> *Bauer. N. J. f. Min. 1882. II. 139.*

<sup>5)</sup> *Mügge. N. J. f. Min. 1886. I. 191.*

<sup>6)</sup> *Cross. Proceed. of Colorado Scientific Society. II. Denver. 1887. p. 172.*

граняхъ {100} онъ подтвердилъ наблюденія Задебека, что штриховка эта отвѣчаетъ слѣдамъ пирамидальныхъ октаэдровъ, но не {441}, а нѣсколькихъ другихъ, изъ которыхъ онъ опредѣлилъ {331}. Дать такія явленія штриховки могутъ повидимому ряды формъ лежащихъ между {100} и {110}. Изъ описанія Кросса вытекаетъ, что направленія эти непостоянны и отвѣчаютъ вицинальнымъ формамъ.

§ 165. Замѣченная де Бурнономъ отдѣльность по {111} (§ 159) послужила предметомъ цѣлаго ряда наблюдений. Такъ напримѣръ Торрей нашель ее въ свинцовомъ блескѣ изъ гр. Лебанонъ въ Пенсильваніи <sup>1)</sup> и замѣтилъ, что это не спайность, такъ какъ при нагрѣваніи и при давленіи октаэдрическіе куски этого свинцоваго блеска распадаются на {100} и что отдѣльность по {111} не идетъ до конца. Это наблюденіе тогда же было провѣрено Кукомъ <sup>2)</sup>, который показалъ, что при истираніи въ порошокъ кубики даютъ иногда разломы и по {111}. Наконецъ въ 1889 году Мюггэ <sup>3)</sup> указалъ, что въ плоскостяхъ октаэдрической отдѣльности наблюдается какъ бы отклоненіе отъ положенія {111} и приближеніе къ {441}.

§ 166. Всѣ эти наблюденія согласно показываютъ что въ PbS существуетъ скольженіе по {110} подобно каменной соли. Разломы по {111} и *штрихи* по пирамидальнымъ октаэдрамъ являются побочными явленіями указывающими на существованіе плоскостей разломовъ вслѣдствіе скольженія по нѣсколькимъ плоскостямъ {110} одновременно и на вліяніе поверхностнаго слоя (ср. § 54). На то же указываетъ и фигура удара, измѣненная въ поверхностномъ слоѣ въ пирамидальный кубъ. Неправильная деформация при сдавливаніи кубовъ свинцоваго блеска (§ 164) также указываетъ на скольженіе по нѣсколькимъ плоскостямъ {110} <sup>4)</sup>.

## 12. А р а г о н и т ъ.

§ 167. Кристаллизуется это вещество въ гемиморфизмѣ ромбиче-

<sup>1)</sup> *Torrey. Am. J. Sc. (2). 35. 1863. p. 127.*

<sup>2)</sup> *Cooke. Am. J. Sc. (2) 35. 1863. p. 127—128.*

<sup>3)</sup> *Mügge. N. J. f. Min. 1889. I. 248.*

<sup>4)</sup> Формы ромбоэдра изъ куба при скольженіи по {110} получаютъ при одновременномъ скольженіи по тремъ плоскостямъ {110}. Тогда каждая плоскость въ {100} соотвѣтственно измѣнится въ {212}. (см. § 61).

ской системы <sup>1)</sup>, образуя обыкновенно двойники самого разнообразнаго вида. Благодаря постояннымъ двойниковымъ сростаніямъ опредѣленіе механическихъ измѣненій представляетъ въ арагонитѣ необычайныя трудности. Явленія скольженія въ немъ, повѣтому, не изучены, а лишь доказаны. Въ 1828 году Беданъ <sup>2)</sup> наблюдалъ чрезвычайно рѣзкія измѣненія удѣльнаго вѣса чистыхъ кристалловъ арагонита въ связи съ ихъ структурой; эти колебанія доходили до 0,05. Въ 1855 году, исходя изъ наблюденій астеризма Фольгеръ <sup>3)</sup> указалъ на сосредоточиваніе каналовъ гл. обр. въ плоскостяхъ брахимомъ {013}, иногда и по другимъ. Леманнъ <sup>4)</sup> въ 1886 году показалъ, что при быстромъ охлажденіи нагрѣтые кристаллы арагонита даютъ разломы по цѣлому ряду плоскостей главнымъ образомъ по {001}, а затѣмъ по {110}, {010} и {100}. Въ 1889 г. въ фигурахъ вытравленія Беккенкампъ <sup>5)</sup> нашелъ каналы внутри вещества арагонита, расположенные, какъ видно изъ его чертежей, въ зонахъ координатныхъ осей. Наконецъ въ 1890 г. Чезаро <sup>6)</sup> описалъ фигуру черченія арагонита, состоящую на {110} изъ равнобедренныхъ треугольниковъ, одна сторона которыхъ параллельна оси Z, а двѣ другія дѣлаютъ съ ней уголъ въ 32°. Изъ всѣхъ этихъ наблюденій видно до какой степени плохо изучены явленія скольженія въ арагонитѣ. Судя по существованію каналовъ плоскостью скольженія является одна изъ брахимомъ и {110}, что подтверждается наблюденіями Леманна и Чезаро.

### 13. Доломитъ.

§ 168. Доломитъ кристаллизуется въ ромбоэдрической тетартоэдрин гексагональной системы. Принадлежность его къ этому строенію дока-

<sup>1)</sup> См. *Beckenkamp*. Z. f. Kr. Vol. 14. 1888 и 19. 1891. Онъ на основаніи явленій вытравленія счелъ его гемиморфнымъ по тремъ осямъ, что невозможно. На принятое строеніе указываетъ доказанный мною (см. ниже) гемиморфизмъ KNO.

<sup>2)</sup> *Beudant*. Ann. ch. et ph. 1828. 38. p. 400

<sup>3)</sup> *Vo'ger*. Aragonit und Kalzit. Zür. 1855. p. 22 и сл.

<sup>4)</sup> *Lehmann*. Z. f. Kryst. 1886. 11. p. 610—612.

<sup>5)</sup> *Beckenkamp*. Z. f. Kr. XIX. Благодаря существованію этихъ каналовъ параллельныхъ оси Y, Беккенкампъ принялъ фигуры вытравленія на {100} за асимметрическія и невѣрно опредѣлилъ строеніе арагонита.

<sup>6)</sup> *Cesaro*. Ann. Soc. Geol. Belge. 17. Liège. 1890. p. 95.



зывается изученіемъ его кристаллической формы и фигуръ вытравленія. Явленія скольженія въ немъ изучены плохо. Въ 1844 году были сдѣланы первыя наблюденія Гайдингеромъ <sup>1)</sup>. Сходство доломита съ кальцитомъ и въ немъ заставило искать двойниковыхъ пластинокъ, аналогичныхъ описаннымъ въ это время въ кальцитѣ Брюстеромъ. Гайдингеръ дѣйствительно описалъ кристаллы съ такимъ же пластинчатымъ двойниковымъ строеніемъ, но плоскостью «двойниковой» являлась не  $\{10\bar{1}1\}$ , какъ у кальцита, а  $\{02\bar{2}1\}$ . Кристаллы образованы обыкновенно въ видѣ двойниковъ по нѣсколькимъ плоскостямъ этого остраго ромбоэдра.

§ 169. Эти свойства доломита были подробнѣе изучены Чермакомъ <sup>2)</sup>. Чермакъ указалъ, что внутри цѣлаго ряда кристалловъ доломита наблюдаются *каналы*, которые лежатъ перпендикулярно плоскостямъ  $\{10\bar{1}1\}$ . Они находятся въ связи съ двойниковыми сростаніями по  $\{02\bar{2}1\}$ . Обыкновенно они не видны, но ясно проявляются при изученіи явленій вытравленія на плоскостяхъ  $\{10\bar{1}1\}$ . Чермаку не удалось вызвать явленій скольженія никакими приѣмами. Фигура удара на плоскостяхъ  $\{10\bar{1}1\}$  — ассиметрична. Нѣсколько позже Мюггэ <sup>3)</sup> указалъ на полученіе при давленіи въ иныхъ случаяхъ разлома по  $\{11\bar{2}0\}$ , а Леманъ <sup>4)</sup> при быстромъ охлажденіи нагрѣтыхъ кристалловъ наблюдалъ раскалываніе ихъ по  $\{10\bar{1}1\}$  и изрѣдка по  $\{01\bar{1}2\}$ .

§ 170. На явленія скольженія указываетъ еще одно явленіе въ кристаллахъ доломита, давно извѣстное, нѣсколько ближе изученное Бомбиччи <sup>5)</sup>. Оно заключается въ изогнутости плоскости ромбоэдра; — кристаллы даютъ геометрически правильныя сѣдлообразныя поверхности. Какъ замѣтилъ Бомбиччи весь кристаллъ при этомъ разбить на мелкіе ромбоэдры, сдвинутые непараллельными рядами. — Плоскость скольженія и спайности въ доломитѣ различна, два раз-

<sup>1)</sup> *Haidinger*. Pogg. Annalen. 1844. 69. p. 154.

<sup>2)</sup> *Tschermak*. Miner. u. Petrogr. Mitteil. 1881. IV. p. 108—111.

<sup>3)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. Miner. 1883. I. p. 36.

<sup>4)</sup> *Lehmann*. Zeit. f. Kryst. 1886. XI. p. 610.

<sup>5)</sup> *Bombicci*. Mem. d. Acad. di Bologna. Vol. 1884. p. 316. Кромѣ описанныхъ Бомбиччи, подобныя кристаллы доломита чрезвычайно часты, такъ въ коллекціи Московскаго Университета имѣются такіе образцы изъ Лебжанскаго мѣстор. въ Нижне-Тагильск. окр., Раммельсберга на Гарцѣ и т. д.

ныхъ ромбоэдра—почему мы и получаемъ такіе разбитые на мелкіе «субиндивиды» деформированные ромбоэдры.

§ 171. При полученіи фигуры нагрѣва, а равно и фигуры удара появляется частію спайность по  $\{10\bar{1}1\}$ —но сверхъ того нерѣдко наблюдаются лучи фигуры идущіе наклонно къ ребрамъ основнаго ромбоэдра и образуются разломы по плоскостямъ, слѣды которыхъ составляютъ эти лучи. Эти плоскости разлома видны также при раздавливаніи мелкихъ ромбоэдровъ спайности доломита. Плоскости рѣдко являются гладкими, а обыкновенно округлы и изборожжены неправильной штриховкой. Наклонъ этихъ слѣдовъ къ ребрамъ  $\{10\bar{1}1\}$  различный и мы имѣемъ, повидимому, нѣсколько различныхъ *ромбоэдровъ 3-го рода*.

Изъ всѣхъ этихъ данныхъ трудно сдѣлать опредѣленное заключеніе; повидимому, плоскостью скольженія является  $\{02\bar{2}1\}$ —но есть и другія плоскости скольженія, на что указываетъ разломъ по ромбоэдрамъ 3-го рода и сѣдлообразная изогнутость ромбоэдрическихъ кристалловъ.

#### 14. Корундъ.

§ 172. Кристаллизуется въ ромбоэдрической геміэдриі гексагональной системы, и строеніе его опредѣлено довольно точно. Явленія оптическихъ аномалій приводили нѣкоторыхъ изслѣдователей, какъ напр. Малляра, Чермака и др. къ предположенію, что вещество корунда кристаллизуется въ одной изъ двусосныхъ системъ. Принадлежность его къ гексагональной системѣ доказывается, однако, количественными измѣреніями и оптическія аномаліи могутъ быть слѣдствіемъ позднѣйшихъ измѣненій. Первыя наблюденія надъ явленіями скольженія сдѣланы были еще въ 18 вѣкѣ. Квистъ <sup>1)</sup> въ 1768 г. первый описалъ фигуру астеризма, а въ 1796 г. Соссюръ <sup>2)</sup> правильно объяснилъ ея происхожденіе въ связи съ существованіемъ въ кристаллѣ тонкихъ пустотъ или волоконъ параллельныхъ ребрамъ призмы; онъ связалъ ее съ штриховкой внутренняго строенія

<sup>1)</sup> См. *Tschermak. Miner.* 1894. p. 149.

<sup>2)</sup> *De Saussure. Voyage dans les Alpes.* Vol. IV. Neuch. 1796. p. 70.

кристалла. Въ 1802 г. де-Бурнонъ <sup>1)</sup> указалъ, что «спайность» корунда является весьма измѣнчивою, спайность по  $\{10\bar{1}1\}$  иногда удаётся, иногда не удаётся получать, по разнымъ плоскостямъ той же формы она совершается съ различной легкостью <sup>2)</sup>. Въ некоторыхъ корундахъ есть разломъ по  $\{0001\}$  и слѣды отдѣльности по  $\{11\bar{2}0\}$ . Разломъ по  $\{0001\}$  иногда совершается не по  $\{0001\}$ , а по плоскости близкой къ  $\{0001\}$ . Въ некоторыхъ корундахъ наблюдается своеобразная игра блеска на плоскостяхъ  $\{0001\}$ , и де-Бурнонъ совершенно правильно объяснилъ ее пустотами, промежутками, образовавшимися между пластинками по разнымъ направлѣнiямъ; эти пустоты расположены совершенно правильно въ корундѣ. Сверхъ описанныхъ здѣсь разломовъ позже де-Бурнонъ <sup>3)</sup> указалъ еще на существованiе нѣсколькихъ другихъ, которые ему не удалось ближе опредѣлить; они идутъ, повидимому, по двумъ другимъ ромбоэдрамъ, близкимъ къ  $\{0001\}$ .

§ 173. Въ 1837 году фигуры астеризма изучилъ Бабинъ <sup>4)</sup>. Онъ объяснилъ ихъ совершенно правильно, доказалъ ихъ связь съ мелкими волокнами (fibres) или пустотами («перерывами непрерывности») расположенными параллельно или перпендикулярно осямъ симметрiи 2-го порядка. Въ связи съ этими пустотами или волокнистостью кристалла въ данномъ направлѣнiи находится штриховка на плоскостяхъ  $\{0001\}$ . Нѣсколько позже Брюстеръ <sup>5)</sup> связалъ эти фигуры астеризма съ каналами расположенными параллельно осямъ сим. 2-го порядка, которые, по мнѣнiю Фольгера <sup>6)</sup> лежатъ въ плоскостяхъ  $\{10\bar{1}1\}$ . Эти плоскости являются не плоскостями спайности, а плоскостями особой структуры (Texturflächen).

§ 174. Въ 1885 г. фонъ-Лазо <sup>7)</sup> доказалъ, что и плоскости  $\{0001\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$  также какъ и  $\{10\bar{1}1\}$  никогда не бываютъ плоскостями спайности, а суть отдѣльности — структурныя плоскости. Получить такія образованiя путемъ давленiя Лазо не удалось. Въ

<sup>1)</sup> *De Bournon*. Philosoph. Transactions. 1802. I. 264, 270.

<sup>2)</sup> Ср. *Breithaupt*. Mineralog. Studien. L. 1866. p. 75.

<sup>3)</sup> *De Bournon*. Traité complet de la chaux carbon. II. Londres 1808 p. 391.

<sup>4)</sup> *Babinet*. C. R. IV. 1837. p. 762.

<sup>5)</sup> *Brewster*. Phil. Magaz. 1848. 33. p. 494.

<sup>6)</sup> *Volger*. Sitz. Wien. Akad. 1856. 19. p. 105, 115.

<sup>7)</sup> *Von Lasocki*. Zeitschr. f. Kryst. 1885. 10. p. 351.

слѣдующемъ году Мюггэ <sup>1)</sup> совершенно точно выяснилъ характеръ такихъ образованій корундовъ, какъ явленій скользянія, хотя получить ихъ опытнымъ путемъ ему не удалось. Въ 1895 году Джеббъ <sup>2)</sup> изучилъ строеніе наблюдаемыхъ въ корундахъ пустотъ подъ микроскопомъ и доказалъ, что онѣ идутъ параллельно  $\{0001\}$ , а также  $\{11\bar{2}0\}$  и что разломъ по этимъ плоскостямъ происходитъ вслѣдствіе концентрации въ нихъ пустотъ. По нимъ же идетъ и разѣданіе—они являются плоскостями растворенія. Изъ наблюденій Джебба слѣдуетъ, что двойниковая штриховка параллельно  $\{10\bar{1}1\}$  происходитъ, повидимому, путемъ давленія.

§ 175. Кромѣ этихъ прямыхъ наблюденій въ корундахъ замѣчены многочисленныя неправильности въ строеніи кристалловъ, которыя указываютъ также на явленія скользянія. Нѣкоторые такіе случаи были описаны Барвиромъ <sup>3)</sup>; его объясненіе разнообразныхъ сростковъ—очень мало вѣроятно; по его наблюденіямъ попадаются кристаллы корунда, въ которыхъ разломъ происходитъ по  $\{0001\}$  не до конца, а одна часть (верхняя) поворочена на нѣкоторый уголъ по базопинаконду. Случай этотъ совершенно аналогиченъ описанному въ § 104 случаю для кальцита и указываетъ на одновременное скользяніе въ разныя стороны по тремъ направленіямъ ромбоэдра. (См. § 176). Наконецъ попадаются искривленныя червеобразныя формы—въ которыхъ отдѣльныя недѣлимые, очевидно, срослись не по *базопинаконду*, а по ромбоэдрамъ разныхъ знаковъ, ближе опредѣлить которые Барвиру не удалось и которые близки къ  $\{0001\}$ .

§ 176. Совершенно аналогичныя явленія случаямъ, описаннымъ Барвиромъ, представляютъ многіе кристаллы корунда изъ Ильменскихъ горъ. Всевозможныя явленія деформациі въ нихъ чрезвычайно рѣзки и между прочимъ можно наблюдать перемѣщенія, «сдвиги» частей кристалла по плоскости  $\{0001\}$ . Таковъ напр. кристаллъ въ которомъ развита  $\{11\bar{2}0\}$  изъ коллекціи Московскаго Университета <sup>4)</sup>;

<sup>1)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1886. I. 146.

<sup>2)</sup> *Judd*. Miner. Magazine. 1895. XI. p. 50—53. Ср. также *Bauer*. N. J. f. Min. 1896.

<sup>3)</sup> *Barvir*. Annalen d. Hofmuseums. W. 1892. VII. p. 141—142.

<sup>4)</sup> Инв. Катал. № 8622. Изъ окр. Селявиной въ Ильменскихъ горахъ.

фотографія съ него даетъ это явленіе чрезвычайно ясно (табл. рис. 2). На этомъ кристаллѣ помимо поремѣщенныхъ по  $\{0001\}$  ясно видны трещины по  $\{10\bar{1}1\}$  и менѣе ясны, болѣе рѣдкіе «сростки» (смѣщенія) по плоскости тупаго ромбоэдра, вичинальнаго къ  $\{0001\}$ . Легко убѣдиться, что здѣсь мы имѣемъ не сдвигъ по  $\{0001\}$ , но крученіе благодаря скольженію въ разныя стороны по нѣсколькимъ плоскостямъ  $\{10\bar{1}1\}$ . Всякая пластинка  $\{0001\}$ , по которой часть кристалла сдвинулась, является иштрихованной на безчисленное множество участковъ, причемъ плоскостью скольженія въ предѣлахъ этой пластинки является  $\{10\bar{1}1\}$ . На этой пластинкѣ сосредоточена густая сеть пустотъ аналогично случаямъ въ кальцитѣ (§ 104) и при скольженіи пластинка смѣстилась по такой ложной плоскости сдвига. Такъ какъ здѣсь явленіе развито тоньше, чѣмъ въ кальцитѣ, всѣ плоскости скольженія расположены гуще—плоскость базопивакоида развита правильнѣе. То же самое явленіе мы встрѣтимъ и въ другихъ веществахъ съ плоскостью скольженія пирамидальной или ромбоэдрической (см. бериллъ § 178).

§ 177. Изъ всѣхъ этихъ наблюденій слѣдуетъ, что въ корундѣ плоскостью скольженія является  $\{10\bar{1}1\}$ . Можетъ быть существуютъ плоскости скольженія и по другимъ болѣе тупымъ ромбоэдрамъ, т. е. иногда разломы идутъ по плоскостямъ въ зонѣ  $[(10\bar{1}1) : (0001)]$ .

### 15. Бериллъ.

§ 178. Бериллъ почти навѣрное принадлежитъ къ голоэдрич. гексагональной системы. Замѣченный Арцруни <sup>1)</sup> и нѣкоторыми другими изслѣдователями ромбоэдрической habitus нѣкоторыхъ кристалловъ берилла, самъ по себѣ не можетъ служить основаніемъ къ отнесенію берилла къ другому кристаллическому строенію <sup>2)</sup>. Первые наблюденія надъ скольженіемъ кристалловъ берилла были сдѣланы въ 1837 году Бабинэ <sup>3)</sup>, который описалъ фигуры астеризма въ бериллахъ. Его фигура астеризма весьма аналогична фигурѣ астеризма корунда; лучи ея идутъ перпендикулярно  $\{10\bar{1}0\}$  и указы-

<sup>1)</sup> *Arzruni*. Зап. Минер. Общ. 31. 1894.

<sup>2)</sup> Ср. изслѣдованія фигуръ вытравленія напр. у *Traube*. N. J. f. M. 1896

<sup>3)</sup> *Babinet*. C. R. 1837. IV. p. 764.

вають на расположені трещинъ въ этомъ направленіи. Въ 1848 году Брюстеръ <sup>1)</sup> описалъ другую фигуру астеризма, происходящую отъ чрезвычайно тонкихъ каналовъ, пустотъ расположенныхъ параллельно плоскостямъ призмы. Каналы эти могли быть видны непосредственно; иногда отчасти они заполнены были жидкостью. Въ 1886 г. Леманъ <sup>2)</sup> наблюдалъ, что при быстромъ охлажденіи нагрѣтые бериллы даютъ разломы по  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$ . Эти разломы очень неровны. Разломъ по призмѣ Гинтце <sup>3)</sup> счелъ за доказательство слоистаго (зонарнаго) строенія кристалловъ. Наконецъ среди многочисленныхъ наблюдаемыхъ въ кристаллахъ берилла неправильностей есть явленія, которыя указываютъ на происходящія въ бериллахъ скольженія. Таковы явленія, описанныя Дэна <sup>4)</sup> для берилловъ изъ Монроэ—въ которыхъ произошло крученіе по плоскости базопинакоида (ср. кальцитъ § 105, корундъ § 176). Такія смѣщенія указываютъ на одновременное скольженіе по нѣсколькимъ одинаковымъ кристаллографическимъ плоскостямъ, въ разныя стороны (см. § 104).

§ 179. Кристаллы берилла, однако, отличаются, чрезвычайной способностью къ разнообразнымъ деформациямъ. Очень часто встрѣчаются кристаллы изогнутые и надтреснутые. Нѣкоторые изумруды изъ слюдистыхъ сланцевъ всегда носятъ многочисленные слѣды деформаций и нерѣдко всѣ покрыты болѣе или менѣе правильными трещинами; иногда эти трещины даже имѣютъ характеръ круговъ <sup>5)</sup>. Плоскость разлома такихъ кристалловъ является плоскостью базопинакоида, но изломъ идетъ такъ, что получается впечатлѣніе какой нибудь пирамидальной отдѣльности, ложная плоскость разлома наклонена къ оси Z; это видно очень ясно на кристаллахъ изъ Адунъ-Чилонга, Боденмайса въ Баваріи <sup>6)</sup> и т. д. Въ существованіи отдѣльности только по  $\{0001\}$  можно иногда убѣдиться лишь путемъ гониометрическаго измѣренія. Среди многихъ мною пересмотрѣнныхъ кристалловъ въ нѣсколькихъ

<sup>1)</sup> *Brewster*. Philos. Magaz. 1848. 33. p. 492.

<sup>2)</sup> *Lehmann*. Zeit. f. Kryst. 1886. XI. p. 611.

<sup>3)</sup> *Hintze*. Habb. d. Miner. I. L. 1894. p. 1272.

<sup>4)</sup> *Dana*. System of miner. 1892. p.

<sup>5)</sup> Колл. Моск. Унив. № 2939. (изъ изумрудныхъ копей на Уралѣ).

<sup>6)</sup> Коллекція Московскаго Университета № 2906.

Бериллахъ изъ Адунъ Чилонга нашлись ясныя отдѣльности по плоскостямъ пирамиды втораго рода и двѣнадцатигранной пирамиды. Плоскости разлома не ясныя и не позволяютъ дѣлать измѣреній

§ 180. Эти разломы по плоскостямъ пирамидъ втораго рода и по плоскостямъ двѣнадцатигранной пирамиды иногда наблюдаются *стутри* кристалла. Въ такомъ случаѣ способъ ихъ происхожденія не вызываетъ сомнѣній. Въ одномъ изъ кристалловъ Минералогическаго Собранія Московскаго Университета это явленіе видно очень рѣзко. Кристаллъ вѣроятно съ Урала <sup>1)</sup>, представляетъ комбинацію  $\{10\bar{1}0\}$ .  $\{0001\}$ .  $\{11\bar{2}1\}$ . Послѣднія плоскости развиты слабо. На нѣкоторомъ разстояніи отъ конца кристалла, внутри видны ясныя слѣды *разлома* по плоскостямъ  $\{0001\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$  одновременно—причемъ (табл. р. 4) эти слѣды повторяются нѣсколько разъ и затѣмъ снаружи даютъ ясныя, хотя и слабо выраженные трещины. Эти трещины ограничиваютъ небольшія пластинки параллельно  $\{11\bar{2}1\}$ . Т. о. несомнѣнно, что второй разломъ, сверхъ описанныхъ по  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$ , идетъ еще по  $\{11\bar{2}1\}$ . Онъ можетъ быть полученъ искусственно (въ видѣ плохо выраженныхъ плоскостей) посредствомъ удара молоткомъ на лезвіе ножа, лежащее на ребрѣ призмы вблизи  $\{0001\}$ .

§ 181. Другой разломъ былъ замѣченъ Леманномъ и идетъ по плоскости  $\{10\bar{1}0\}$ . Этотъ разломъ носить совершенно иной характеръ. Онъ выраженъ чрезвычайно рѣзко въ большихъ синихъ кристаллахъ изъ Адунчилонга. Онъ идетъ какъ по одной плоскости призмы, такъ и по нѣсколькимъ сразу. Этотъ разломъ тѣсно связанъ съ *вертикальной штриховкой* кристалловъ берилла. Извѣстно, что призмы берилла являются нерѣдко съ ясной и рѣзкой вертикальной штриховкой <sup>2)</sup>. Эта штриховка наблюдается далеко не всегда и связана съ существованіемъ внутри кристалла пластинокъ, параллельныхъ  $\{10\bar{1}0\}$ . Это не есть пластинчатое строеніе кристалла, а пластинки вызваны въ немъ вторичными процессами. Въ цѣломъ рядѣ кристал-

<sup>1)</sup> Собраніе Моск. Унив. № 8622.

<sup>2)</sup> Гунтце (Hand. d. Min. 1894) указываетъ горизонтальную штриховку плоскостей берилла — на то же указываетъ Карножицкій (Z. f. Kr. 19. 1-91). Эта штриховка, очевидно, иного характера.

ловъ ясно видно: 1) продолженіе этихъ пластинокъ *внутри* кристалла въ видѣ совершенно опредѣленныхъ, отражающихъ свѣтъ плоскостей и 2) одинаковое ихъ очертаніе на двухъ параллельныхъ сторонахъ призмы. Держа кристаллъ подъ нѣкоторымъ угломъ къ падающему лучу свѣта, можно почти всегда вызвать отраженіе свѣта отъ такой внутренней плоскости. Изученіе кристалловъ въ поляризованномъ свѣтѣ указываетъ на тоже самое. При иныхъ положеніяхъ получается слабо освѣщенная пластинка, связанная съ наружной штриховкой граней. Наконецъ, можно вызвать это явленіе искусственно. Нѣкоторые бериллы изъ Урала и Сибири являются совершенно лишенными такой штриховки. Если неравномерно нагрѣть такіе кристаллы или подвергнувъ ихъ нагрѣванію цѣликомъ или нагрѣвъ одну какуюнибудь часть кристалла при полученіи фигуры нагрѣва, появляется штриховка на *обѣихъ* противоположныхъ плоскостяхъ той призмы, которая нагрѣвалась. Можно замѣтить, что внутри кристалла образуются пластинки, проходящія насквозь черезъ весь кристаллъ. Штриховка эта очень тонкая—и иногда быстро исчезаетъ послѣ прекращенія нагрѣванія. Въ нѣкоторыхъ удачныхъ опытахъ можно было убѣдиться въ томъ, что вдавленію въ плоскости призмы соответствуетъ на другой ей параллельной грани вполнѣ аналогичная выпуклость. Естественные кристаллы обладаютъ иногда рѣзко выраженной штриховкой того же рода. Въ иныхъ случаяхъ въ нихъ такая штриховка прямо и очень рѣзко переходитъ въ разломы — видные непосредственно (напр. табл. фиг. 5 <sup>1)</sup>). Эти разломы имѣютъ характеръ плоскости сдвига; часть кристалла передвинута по этой плоскости. Гораздо чаще они связаны съ внутренними «плоскостями» (пластинками) верѣдко не идущими далеко внутрь кристалла. При опытахъ давленія (§ 182) такая штриховка появляется часто. Она несомнѣнно указываетъ на  $\{10\bar{1}0\}$  какъ на форму скользянія для берилла.

§ 182. Но кромѣ этой плоскости скользянія въ нихъ есть и другія плоскости скользянія, соответствующія пирамидамъ. Вещество берилла отличается чрезвычайно рѣзко выраженной способностью давать внутри кристалла при давленіи пластинки, параллельная пло-

---

<sup>1)</sup> Собр. Москов. ун. № 2917.



скостямъ пирамидъ. Для этихъ опытовъ необходимо употреблять призматическіе кристаллы берилла, *не имѣющіе* правильной штриховки. Въ противоположномъ случаѣ образуются разломы по пирамидамъ (§ 180) и никакого видимаго скольженія не получается. Если давить такой нештрихованный призматическій кристаллъ перпендикулярно плоскостямъ призмы въ прессѣ Рейша—внутри его нерѣдко получается пластинка (табл. рис. 6) лежащая параллельно пирамидѣ второго рода. При поворачиваніи кристалла къ источнику свѣта и при изученіи его подъ микроскопомъ можно убѣдиться въ существованіи внутри его пластинки. Прямымъ измѣреніемъ въ гониометрѣ опредѣлить ея индексъ нельзя, но она параллельна одной плоскости  $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$  и этому соответствуютъ ея пересѣченія съ  $\{10\bar{1}0\}$ .

§ 183. Изъ этихъ фактовъ слѣдуетъ, что въ бериллѣ наблюдаются легко скольженія по двумъ законамъ: 1) плоскостью скольженія является плоскость  $\{01\bar{1}0\}$  (§ 181 и наблюденія Брюстера § 178) и во 2-хъ плоскость скольженія —  $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$ . Разломы совершаются въ тѣсной связи съ одновременнымъ скольженіемъ по нѣсколькимъ направле-ніямъ.

## 16. Слюды.

§ 184. Слюды кристаллизуются въ голоэдріи моноклинической системы. Всѣ свойства различныхъ относящихся сюда минераловъ въ виду ихъ сходства дозволяютъ соединять ихъ въ одну группу. Первые наблюденія, относящіяся къ явленіямъ скольженія въ группѣ слюдъ были сдѣланы въ 1834 году Тальботомъ <sup>1)</sup>, который указалъ, что при сильномъ накаливаніи слюда становится бѣлой, непрозрачной; эти бѣлыя непрозрачныя мѣста отдѣлены отъ неизмѣненной слюды нѣсколько измѣненной полосой. Если разсматривать эту промежуточную полосу, при сильныхъ увеличеніяхъ, въ ней оказывается масса мелкихъ параллельныхъ трещинъ расположенныхъ крестами. Тальботъ доказалъ, что они происходятъ отъ спайности наклонной къ  $\{001\}$  слюды. Въ 1837 году Бабинэ <sup>2)</sup> были указаны фигуры астеризма слюды; онѣ различны, иногда являются въ формѣ шестиу-

<sup>1)</sup> *Talbot*. Philos. Magaz. 1834. IV. p. 112.

<sup>2)</sup> *Babinet*. C. R. 1837. IV. p. 764.

чевой, иногда восьмилучевой звѣзды (съ углами между лучами въ  $60^\circ$  и  $45^\circ$ ).

§ 185. Въ подробной работѣ де-Сенармона <sup>1)</sup> о слюдахъ впервые были собраны (если не считать совершенно забытой статьи Тальбота § 182) данныя, указывающія на существованіе въ слюдахъ «спайности» иной отъ спайности по {001}. Онъ указалъ слѣды трещинъ на {001}, при чемъ слѣды параллельны {110}, {100} — иногда и {130}. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ показалъ вскорѣ Грайлихъ <sup>2)</sup>, слюда легко распадается по этимъ плоскостямъ, при чемъ оказывается, что онѣ наклонны къ {001} и принадлежатъ къ пирамидамъ или домамъ. Куски съ такими ложными плоскостями отдѣльности были даже описаны напр., Кеннготомъ <sup>3)</sup> въ 1854 году, какъ самостоятельные кристаллы слюды. Это вѣроятно отдѣльности по {405} и {265}. То же самое наблюдалось и другими учеными.

§ 186. Лишь въ 1860-хъ годахъ работы Рейша дали правильное объясненіе этимъ явленіямъ. Въ 1868 году Рейшъ <sup>4)</sup> нашелъ, что фигуры удара слюды совершенно иныя, чѣмъ фигуры спайности. На {001} получается шести и трехлучевая фигура, а центръ ея состоитъ изъ ряда шестиугольниковъ, стороны которыхъ параллельны лучамъ фигуры. Одинъ изъ лучей ея параллеленъ или перпендикуляренъ плоскости симметріи кристалла. Слѣды этихъ плоскостей разлома лежатъ частію параллельно {010}, частію {110} <sup>5)</sup>. Въ слѣдующемъ 1869 году Бауэръ <sup>6)</sup> нашелъ, что въ слюдѣ при ударѣ наблюдается еще другая система трещинъ, слѣды которой перпендикулярны къ слѣдамъ первой системы и слѣдовательно параллельны {010} и {130}. Черезъ нѣсколько лѣтъ Рейшъ <sup>7)</sup> подтвердилъ наблюденіе Бауэра и доказалъ, что эти другіе лучи образуются при надавливаніи тупымъ остриемъ. Онъ разсматривалъ ихъ, какъ *плоскости скольженія* и наблюдалъ пластинчатое «двойниковое» сло-

<sup>1)</sup> *De Senarmont*. Ann. de ch. et de phys. P. 1852 (3): 34. p. 180.

<sup>2)</sup> *Graulich*. Sitz. Wien. Akad. 1853. XI. p. 64, 70.

<sup>3)</sup> *Konngot*. Sitz. Wien. Akad. 1854. XI. p. 616—617.

<sup>4)</sup> *Reusch*. Monatsber. Berl. Akad. 1868. Перепечатано въ „Pogg. Annalen“ за 1869. Band 136. p. 131 и сл.

<sup>5)</sup> *Reusch*. Pogg. Ann. 1869. 136. p. 633.

<sup>6)</sup> *Bauer*. Pogg. Ann. 1869. 138. p. 340

<sup>7)</sup> *Reusch*. Monatsber. Berlin. Akad. 1873. p. 440 и сл.

женіе кристалла, выраженное въ складчатости или правильномъ распредѣленіи пустыхъ промежутковъ по этимъ плоскостямъ. Въ 1874 г. эти явленія послужили предметомъ обширной работы Бауэра, который показалъ <sup>1)</sup>, что всякая изъ этихъ системъ лучей получается при ударѣ; они появляются чрезвычайно легко при всякомъ изгибѣ пластинокъ слюды. Лучи иногда бываютъ *не параллельны* <sup>2)</sup> а нѣсколько расходятся, образуя сжатую вѣерообразную фигуру (ср. кэм. соль § 48<sup>3)</sup>; лучи эти даютъ въ поляризованномъ свѣтѣ явленія, указывающія на образованіе около нихъ въ слюдѣ волоконъ; наблюдаемая при этомъ окраска считалась уже Бауэромъ аналогичной разложенію свѣта въ тонкихъ рѣшеткахъ (т. е. дифракціоннымъ явленіемъ). Разломы совершаются въ разныхъ слюдахъ по разнымъ формамъ. Въ нѣкоторыхъ американскихъ слюдахъ такими плоскостями разлома являются плоскости {110} и {010}. Въ другихъ случаяхъ онѣ принадлежатъ къ формамъ иного индекса и разломы являются тогда всегда исштрихованными, покрытыми бороздами; индексъ ихъ не можетъ быть выведенъ вполнѣ точно <sup>4)</sup>. Наконецъ въ 1877 году эти плоскости раздѣленія были болѣе точно опредѣлены Чермакомъ <sup>5)</sup>. Для біотитовъ онъ наблюдалъ: {010}, {221}, {111}, {221} и {112}—для «фигуръ удара» и {265}, {102}, {102} иногда {132} и {405} для «фигуръ давленія» — хотя индексы установлены далеко не точно т. к. измѣренія сильно колеблются и плоскости не даютъ изрядныхъ рефлексовъ. Такими плоскостями разлома для московитовъ являются {405} и {265}.

§ 187. Открытыя Бабинэ (§ 184) явленія астеризма послужили предметомъ многочисленныхъ работъ. Розе <sup>6)</sup> въ 1862 г. пытался доказать, что они происходятъ отъ правильнымъ образомъ расположенныхъ включеній различныхъ минераловъ. Съ тѣхъ поръ эти «включенія» не разъ наблюдались и описывались. Однако изслѣдо-

<sup>1)</sup> *Bauer. Zeit. deutsch. Geolog. Ges.* 1874. p. 139—140.

<sup>2)</sup> *Bauer. l. c.* p. 147—8.

<sup>3)</sup> Отклоненія лучей фигуръ удара отъ теоретическаго угла въ 60° были вновь болѣе точно опредѣлены Уокеромъ. См. *Walker. „Amer. J. Sc.“* 1896 (4). 2. p. 5.

<sup>4)</sup> *Bauer. l. c.* p. 157—158.

<sup>5)</sup> *Tschermak. Zeit. f. Kryst.* II—III.

<sup>6)</sup> *Rose. Monatsber. Berl. Akad.* 1862.

вателя въ большинствѣ случаевъ не дали никакого точнаго опредѣленія включеннаго минерала <sup>1)</sup>). Не отрицая возможности существованія правильно расположенныхъ включеній какого нибудь прозрачнаго минерала въ слюдѣ <sup>2)</sup>, очевидно, что явленія, ничѣмъ не отличимыя отъ описанныхъ Розе и др. получаются въ слюдахъ и при полномъ отсутствіи какихъ бы то ни было постороннихъ включеній. Какъ доказательство существованія этихъ включеній приводятся обыкновенно: 1) ихъ оптическія свойства (главнымъ образомъ дѣйствіе на поляризованный свѣтъ и характеръ двувреломленія по удлиненію), 2) ихъ наружный видъ. Въ огромномъ большинствѣ случаевъ не удалось ни 1) получить какія бы то ни было числовыя данныя объ оптическихъ свойствахъ этихъ тѣлъ (не удалось ни измѣрить, ни *видѣть* оптическія фигуры въ сходящемся свѣтѣ, ни измѣрить показатели преломленія и т. д.) ни 2) выдѣлить ихъ, ни въ 3) доказать ихъ существованіе химически. Между тѣмъ простымъ нагреваніемъ слюды (московита изъ Канады, Лиможа и др.) легко получаютъ тѣ же самыя явленія и ясныя фигуры астеризма (ср. наблюденія Тальбота, § 184). Если такую слюду подвергнуть нагреванію въ теченіе нѣсколькихъ минутъ въ печи Леклерка и Форкиньюна <sup>3)</sup> она дѣлается непрозрачной, бѣлѣетъ, даетъ ясный серебристый отблескъ; при болѣе продолжительномъ нагреваніи оплавляется и затѣмъ наконецъ сплавляется въ бѣловатое стекло. Бѣлая, серебристая, несплавленная части, въ сильной степени раздѣлившіяся по спайности легко крошатся, при чемъ эти обломочки ограничены нерѣдко правильными треугольниками характеризующими разломъ по фигурамъ удара. При разсматриваніи свѣтящагося предмета черезъ такія пластинки слюды, получается ясная шестилучевая фигура астеризма, отличающаяся лишь меньшей яркостью отъ извѣстныхъ фигуръ астеризма естественныхъ флогопитовъ (напр. канадскихъ). Разсматривая такую пластинку слюды подъ микроскопомъ, можно убѣдиться, что вся она раздѣлена тончайшей сѣтью мельчайшихъ трещинъ, образующихъ двѣ системы лучей, соответствующихъ фигурамъ удара Рейна и Бауэра.

<sup>1)</sup> См. *Hintze. Min.* 1892. p. 534 *Lacroix. B. S. M. Fr.* 1889. 12. p. 341.

<sup>2)</sup> Напр. см. *Lacroix. Bull. Soc. Min.* 1885. 8. 101. *Sandberger. N. J.* 1882. II. 138 и др.

<sup>3)</sup> См. рефератъ моего сообщенія „*Bull. Soc. Nat. de Moscou*“ 1896.

Повидимому, одна изъ этихъ системъ лучей подвѣляется позже и лучи ее составляющіе короче и шире. Эти трещины кажутся темными въ обыкновенномъ свѣтѣ; на краяхъ такихъ препаратовъ видны ясно идущіе по трещинамъ разломы. Въ поляризованномъ свѣтѣ трещины дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ и оптически положительны по удлинению (ср. § 67). Они ничѣмъ не отличаются отъ «включеній» слюды представленныхъ на рисункахъ у Розе <sup>1)</sup> или Розенбуша <sup>2)</sup>. Очень вѣроятно, что нѣкоторыя изъ описанныхъ петрографами случаевъ включеній въ слюды имѣютъ лишь такое происхожденіе. Позже въ этихъ трещинахъ начинаются отложенія различныхъ химическихъ продуктовъ, при чемъ, иногда и этимъ путемъ получаютъ правильно расположенныя включенія различныхъ новообразованій <sup>3)</sup>.

§ 188. Такимъ образомъ слюды и подѣ влияніемъ давленія и подѣ влияніемъ нагрѣванія даютъ явленія скольженія. Плоскостями скольженія являются различныя гемипирамиды и гемиортодомы.

### 17. Турмалины.

§ 189. Турмалины кристаллизуются въ гемиморфизмѣ ромбоэдрической гемиэдриі гексагональной системы. Указанная нѣкоторыми изслѣдователями (напр. Рамзаемъ) ихъ принадлежность къ ортоэдриі гексагональной системы, не подтвердилась послѣ точнаго изученія ихъ кристаллической формы, оптическихъ свойствъ, явленій пьроэлектричества, фигуръ вытравленія и видциальной структуры плоскостей. Явленія оптическихъ аномалій также не могутъ опровергнуть всѣхъ количественныхъ данныхъ указывающихъ на строеніе Л<sup>3</sup> ЗР.—Явленія скольженія едва указаны. Таковы наблюденія сдѣланныя Бабинэ, который <sup>4)</sup> описалъ фигуру астеризма, видную въ нѣкоторыхъ турмалинахъ, въ пластинкахъ, перпендикулярныхъ оси симметріи 3-го порядка. Лучи шестилучевой звѣзды идутъ перпендикулярно слѣдамъ плоскостей призмы перваго рода. Никакихъ другихъ наблюденій надъ явленіями скольженія турмалиновъ, мнѣ

<sup>1)</sup> *Rose*. I. с.

<sup>2)</sup> *Rosenbusch*. Mikr. Physiogr. d. Miner. I. 1892.

<sup>3)</sup> Эта химическая часть измѣненія слюды будетъ описана въ другомъ мѣстѣ.

<sup>4)</sup> *Babinet*. С. R. 1837. IV. р. 764.

не известно. Но существование скольжения в турмалинах вне сомнения благодаря: 1) весьма обычной в кристаллах турмалина закрученности их, их изогнутости, стоящей в несомненной связи с внешними давлениями и 2) нахождением в некоторых кристаллах турмалина плоскостей разлома или кручения, весьма аналогичных описанным для кальцита (§ 104), каменной соли (§ 56) и т. д.

§ 190. Весьма часто наблюдаемая изогнутость турмалинов всегда идет так, что плоскость скольжения, вызывающая изгиб кристалла лежит *перпендикулярно* оси симметрии 3-го порядка. В некоторых турмалинах видна и плоскость разлома, которая делит нередко турмалин на пластинки.

Измерения в турмалинах различных местностей согласно указывают на  $\{10\bar{1}2\}$  и  $\{10\bar{1}1\}$ , как на такую плоскость разлома. Это можно было доказать измерениями черных шерлов из Мурзинки, индиголитов из Северной Америки, но особенно резко выражена эта плоскость разлома в хромь-турмалинах из Березовска <sup>1)</sup>; в этих последних кристаллах плоскость разлома есть  $\{10\bar{1}1\}$ . Измерения дают в этих хромь-турмалинах колебания не превышающие обыкновенных отклонений граничных углов для этих турмалинов. На ряду с такими разломами наблюдается в турмалинах образование разломов и кручений по очень острой ложной плоскости ромбоэдра или скаленоэдра, как это видно на фотографии турмалина из Гиделча в Англии <sup>2)</sup> (табл. рис. 8), в турмалинах из Мурзинки и т. д. При всех таких разломах вертикальная штриховка сохраняется, т.-е. сохраняется тавтозональность плоскостей зоны оси Z.

Т. о. в турмалинах плоскость скольжения лежит перпендикулярно оси симметрии 3-го пор. и вероятно идет по нескольким ромбоэдрам.

### 18. Дистенз.

§ 191. Вещество кристаллизуется в голоэдри триклинической системы. Явления скольжения выражены в нем чрезвычайно сильно и

<sup>1)</sup> Колл. Моск. Ун. № 8623.

<sup>2)</sup> Колл. Моск. Ун. № 4423.

по своей легкой подвижности это вещество напоминает сюрму или какое нибудь другое твердое тѣло съ исключительно рѣзко выраженными свойствами скольженія. Впервые эти явленія были наблюдаемы Бабинэ, который <sup>1)</sup> описалъ фигуру астеризма—четырёхлучевой крестъ—видную въ нѣкоторыхъ кристаллахъ дистена. Нѣсколько позже Визеръ <sup>2)</sup> описалъ искривленные въ двухъ разныхъ направленіяхъ кристаллы дистена, указывающіе также на явленія скольженія. Наконецъ въ 1878 г. вышли работы Грота, Фомъ - Рата и Бауэра, вполне доказавшія скольженіе въ кристаллахъ дистена. Гротъ <sup>3)</sup> замѣтилъ, что при полученіи пластинокъ дистена по спайности, по {100}—на ней всегда наблюдается чрезвычайно тонкая двойниковая штриховка. Фомъ-Ратъ <sup>4)</sup> тогда же показалъ, что эта штриховка происходитъ отъ «двойниковыхъ» пластинокъ параллельно {001} и параллельно  $\{308\}$ . Иногда кристаллы разламываются по этимъ плоскостямъ. Въ томъ же году Бауэръ <sup>5)</sup> детально изучилъ эти явленія. Онъ доказалъ, что нерѣдко наблюдаемая въ естественныхъ кристаллахъ дистена плоскость {001} есть плоскость скольженія—она всегда волокниста и изогнута параллельно зонѣ [(100) : (001)]. — Кристаллы дистена почти всегда обладаютъ слѣдами спайности по {001}. На плоскостяхъ {100} наблюдаются трещины, идущія параллельно  $\{0\bar{1}1\}$  и еще другой, ближе не опредѣленной домы или пирамиды. Плоскость  $\{0\bar{1}1\}$  бываетъ чрезвычайно рѣдко плоскостью разлома. Наблюдаемые въ дистенѣ разломы по {100} и {010} (Т), Бауэръ рассматриваетъ, какъ настоящія спайности, т. к. по нимъ можно отщеплять кристаллъ ножомъ до какой угодно тонины; они образуются при ударѣ и т. д. и никогда при этихъ условіяхъ не получается разломъ по {001} <sup>6)</sup>. Бауэръ показалъ, что при всякихъ изгибахъ ребро [(001) : (100)] служитъ осью, параллельно которой лежатъ плоскости скольженія и кристаллическія пластинки могутъ быть изогнуты въ трубку, при изгибѣ параллельно этому ребру. Нѣсколько позже <sup>7)</sup> Бауэръ доказалъ,

<sup>1)</sup> *Babinet*. C. R. 1837. IV. p. 764.

<sup>2)</sup> *Wiser*. N. J. f. Min. 1866. p. 194.

<sup>3)</sup> *Groth*. Mineraliensammlung. d. Univ. Strassburg. Str. 1878. p. 184.

<sup>4)</sup> *Vom Rath*. Z. f. Kryst. III. 1879. p. 9—11.

<sup>5)</sup> *Bauer*. Z. Deutsch. Geolog. Gesellsch. 1878. p. 290.

<sup>6)</sup> *Bauer*. l. c. p. 320.

<sup>7)</sup> *Bauer*. Z. D. Geol. Ges. 1879. p. 251.

что и плоскость  $\{308\}$  является механической плоскостью скольжения. Всѣ эти наблюденія были подтверждены Мюгге, не прибавившемъ ничего существенно новаго <sup>1)</sup>.

Т. о. въ дистенѣ плоскостью скольженія является  $\{001\}$  и по-видимому рядъ другихъ плоскостей (на это указываетъ изгибаніе параллельно этому ребру лежащихъ въ зонѣ  $[(001) : (100)]$ , напр.  $\{308\}$ ) и т. д.

### 19. Азотнокислый калий.

§ 192. Вещество это кристаллизуется въ гемиморфизмѣ ромбической системы. Это строеніе опредѣлено въ немъ <sup>2)</sup> изученіемъ кристаллической формы, фигуръ вытравленія и явленій роста. Явленія скольженія изучались мало. Лишь Пфаффъ <sup>3)</sup> замѣтилъ, что при давленіи пластинки, выточенной перпендикулярно оптической оси получаютъ постоянныя измѣненія оптическихъ свойствъ, аналогичныя такимъ же измѣненіямъ арагонита при тѣхъ же условіяхъ. Для подобнаго рода опыты легко убѣдиться, что на искусственной плоскости  $\{001\}$  появляется рядъ пластинокъ въ двойниковомъ положеніи; въ поляризованномъ свѣтѣ можно видѣть ясно штриховку параллельно ребру призмы. Въ иныхъ случаяхъ получается ясное скольженіе по этой плоскости и сильно исштрихованныя пластинки отходятъ отъ своего нормальнаго положенія; это легко замѣтить при изученія явленій вытравленія. Можно убѣдиться, что плоскость скольженія перпендикулярна  $\{001\}$ . Плоскостью скольженія въ калиевой селитрѣ является  $\{110\}$  <sup>4)</sup>.

### 20. Плагіоклазы.

§ 193. Плагіоклазы кристаллизуются въ голоэдріи триклинической системы. При обиліи относящихся сюда минераловъ и необычайно выраженной способности ихъ давать изоморфныя смѣси, возможно, что нѣкоторыя изъ «двойниковыхъ» сростаній (а слѣдовательно и

<sup>1)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1883. II. p. 11—19.

<sup>2)</sup> См. мою замѣтку въ Bull. Soc. Natur. de Moscou за 1897.

<sup>3)</sup> *Pfaff*. Pogg. Ann. 1859. 108. p. 601.

<sup>4)</sup> См. Bull. Soc. Natur. de Moscou 1897.



полученныхъ путемъ *наблюденія* случаевъ механическихъ деформаций) сведутся на сростки химически различныхъ тѣлъ. Явленія скольженія въ нихъ изучены плохо и главнымъ недостаткомъ служить малое количество опытныхъ данныхъ. Отчасти это необходимое слѣдствіе того, что плагіоклазы въ природѣ *являются* уже ранѣе деформированными или же всѣ кристаллы въ сущности представляютъ полисинтетическіе двойники по нѣсколькимъ законамъ. Первые относящіяся сюда наблюденія были сдѣланы надъ игрой цвѣтовъ въ лабрадорѣ; такіе факты были подмѣчены еще въ прошломъ столѣтіи, но долго не поддавались точному изслѣдованію <sup>1)</sup>. Впервые въ 1827 г. Гессель <sup>2)</sup> далъ болѣе правильное объясненіе причины игры цвѣтовъ лабрадоровъ, указавъ на существованіе въ немъ пустотъ или включеній, расположенныхъ правильнымъ образомъ; по его наблюденіямъ <sup>3)</sup> игра цвѣтовъ въ лабрадорѣ происходитъ въ плоскости  $M \{010\}$ . Въ 1845 году Шеереръ <sup>4)</sup> изслѣдовалъ подробнѣе нѣкоторые изъ такихъ случаевъ и для плагіоклаза нашелъ, что включенія, вызывающія игру цвѣтовъ состоятъ изъ желѣзнаго блеска и 1) расположены въ плоскостяхъ наилучшей спайности—т. е.  $\{001\}$ ,  $\{100\}$  и  $\{110\}$  и 2) находятся въ тѣсной связи съ двойниковыми образованіями по  $\{010\}$ —при чемъ лежатъ одновременно въ обѣихъ двойниковыхъ недѣлимыхъ кристалловъ олигоклаза и дѣлаютъ нѣкоторые углы съ  $\{001\}$  и  $\{110\}$ . На основаніи измѣреній Шеерера надо предположить, что они расположены отчасти въ плоскости  $\{021\}$  <sup>5)</sup>—Въ общихъ чертахъ работа Шеерера была подтверждена дальнѣйшими изслѣдованіями. Не вдаваясь въ опредѣленіе состава включеній, Рейшъ <sup>6)</sup> указалъ, что иногда здѣсь, повидимому, находятся не заполненные промежутки—расположенные тоже въ опредѣленныхъ плоскостяхъ. По наблюденіямъ Рейша въ олигоклазахъ плоскостью въ которой расположены включенія и пустоты — является плоскость,

<sup>1)</sup> См. *Kobell. Gesch. d. Miner.* 1864. p. 447.

<sup>2)</sup> Работа Гесселя, напечатанная въ *Варотеновскомъ Archiv für ges. Natur-  
lere.* X. 273.—была мнѣ недоступна.

<sup>3)</sup> *Hesscl. Pog. Annal.* 1850. 79. p. 444.

<sup>4)</sup> *Scheerer. Pog. Annalen.* 1845. 64. p. 154 и сл.

<sup>5)</sup> Шеереръ даетъ ей индексъ 2P, т. е.  $\{221\}$ , но его измѣренія не сходятся съ этимъ индексомъ.

<sup>6)</sup> *Reusch. Pog. Amsten.* 1862. 116. p. 397.

близкая къ  $\{1\bar{1}2\}$ , въ лабрадорѣ къ плоскости  $\{1\bar{1}0\}$ . Доказательствомъ такого происхожденія игры цвѣтовъ служить то, что въ пластинкахъ, параллельныхъ этимъ плоскостямъ, всякая «игра» цвѣтовъ исчезаетъ. Последнія изслѣдованія Рейша <sup>1)</sup> показали, что въ различныхъ лабрадорахъ плоскости шиллеризаціи различны— $\{5. 12. 3\}$ ,  $\{4. 13. 3\}$ ,  $\{3. 18. 2\}$  и т. п. <sup>2)</sup>. Въ общемъ эти наблюденія были подтверждены Фогельзангомъ <sup>3)</sup>; изъ его данныхъ еще яснѣе непостоянство индексовъ тѣхъ формъ, въ которыхъ расположены пустоты или включения. Очевидно, въ связи съ тѣми же явленіями находится наблюдаемая въ нѣкоторыхъ плагіоклазахъ (тетаргинъ Брейтгаунта) отдѣльность по  $\{1\bar{1}1\}$  <sup>4)</sup>.

§ 194. Лишь въ 1883 году Ванъ Вервекке <sup>5)</sup> собралъ цѣлый рядъ *косвенныхъ* доказательствъ (въ разрѣзахъ горныхъ породъ) полученія плагіоклазами двойниковой структуры по  $\{010\}$  и т. д. путемъ давленія. Къ тѣмъ же выводамъ привели работы Джедда <sup>6)</sup>, который сверхъ того указалъ, что внутри кристалла при этомъ образуются плоскости наиболѣе легко дающія доступъ новообразованіямъ—таковы  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$  и  $\{001\}$ .

§ 195. Наконецъ въ 1894 году Пенфильдъ <sup>7)</sup> привелъ новыя доказательства, что «спайность» плагіоклазовъ по  $\{010\}$  не имѣетъ характера спайности и проявляется хорошо лишь въ кристаллахъ съ сильно развитымъ двойниковымъ строеніемъ. Онъ указалъ на существованіе въ олигоклазахъ изъ Бакерсвилля отдѣльности по  $\{\bar{1}21\}$  и ему удалось получить въ альбитахъ при давленіи скольженіе по  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ .

Изъ этихъ наблюденій слѣдуетъ, что въ альбитахъ и плагіоклазахъ многочисленныя формы могутъ давать плоскости скольженія—какъ  $\{010\}$ , пирамиды и т. д. Точно однако эти формы не определены.

<sup>1)</sup> *Reusch. Pog. Ann.* 1863. 120. p. 107—109.

<sup>2)</sup> Эти плоскости сильно колеблются см. *Schrauf. S. W. Ak.* 1860. Band 60. p. 1020, 1052—напр.  $\{180\}$ ,  $\{170\}$  и др.

<sup>3)</sup> *Vogelsang. Arch. Neerland. des Sc. Ex.* III. La Haye 1863. p. 15.

<sup>4)</sup> *Breithaupt. Miner. Stud.* 1866.

<sup>5)</sup> *Van Werwecke. N. Jahrb. f. Min.* 1883.

<sup>6)</sup> *Judd. Quart. Journ. of Geolog. Soc.* 1885. 41. p. 366.

<sup>7)</sup> *Penfield. Amer. Journ. of Science.* 1894. (3). 48. p. 117—118.

## 21. Микроклинь.

§ 196. Микроклинь кристаллизуется въ голоэдри триклинической системы. Строеніе его опредѣлено довольно точно путемъ изученія кристаллической формы и оптическихъ свойствъ. Первыя указанія на возможность деформаций въ микроклинь были сдѣланы Леманномъ который считалъ, что самъ микроклинь образуется путемъ давленія (скольженій?) изъ моноклиническихъ ортоклазовъ <sup>1)</sup>, но лишь въ 1884 году Ферстнеромъ замѣчено <sup>2)</sup>, что при давленіи въ микроклинахъ получается рядъ оптическихъ измѣненій, какъ бы указывающихъ на образованіе скольженій по плоскости {010}. Гораздо важнѣе его наблюденія, что нѣкоторыя двойниковыя явленія въ микроклинахъ исчезаютъ при нагрѣваніи и вновь появляются при охлажденіи. Наконецъ въ 1890 г. Ринне <sup>3)</sup> собралъ цѣлый рядъ данныхъ, доказывающихъ, что въ горныхъ породахъ двойники по {010} микроклиновъ образуются повидимому путемъ давленія.

## 22. Ортоклазъ.

§ 197. Ортоклазъ, несомнѣнно кристаллизующійся въ голоэдри моноклинической системы, уже давно былъ извѣстенъ въ разностяхъ, которыя даютъ игру цвѣтовъ, связанную съ явленіями скольженія (лунный и солнечный камень). Но большая часть такихъ разностей по новѣйшимъ работамъ кристаллизуется въ триклинической системѣ и была позже отнесена къ различнымъ плагіоклазамъ, микроклину и анортоклазу. Есть, однако, несомнѣнные случаи игры цвѣтовъ въ связи съ явленіями скольженія въ адулярахъ и нѣкоторыхъ другихъ ортоклазахъ подобно триклиническимъ полевымъ шпатамъ (§ 193). Отъ явленій скольженія зависитъ также наблюдавшаяся иногда въ ортоклазахъ особая отдѣльность, связанная съ игрой цвѣтовъ, напр. отдѣльность описанная Леви въ 1827 году <sup>4)</sup> въ мурчисонитѣ, кото-

<sup>1)</sup> См. литер. и крит. у *Zirchel*. Petr. I. p. 212 и сл.

<sup>2)</sup> *Ferstner*. Zeit. f. Kryst. IX. 1884. p. 335, 351.

<sup>3)</sup> *Rinne*. N. J. f. Min. II. 1890. Ср. *Brauns*. Opt. Anom. 1891. p. 135 и сл.

<sup>4)</sup> *Levy*. Philos. Magazine. I. 1827. p. 449 и сл.

рая идетъ по плоскости  $\{101\}$  <sup>1)</sup>. Шеереръ <sup>2)</sup> доказалъ въ 1845 г., что игра нѣкоторыхъ солнечныхъ камней (ортоклазовъ), происходитъ вслѣдствіе включеній, расположенныхъ совершенно правильно по плоскостямъ, несовпадающимъ со спайностью. Но лишь въ 1860-хъ годахъ Рейшъ изучилъ внимательно эти явленія. Онъ нашелъ, что въ лунныхъ камняхъ изъ Цейлона наблюдается въ связи съ игрой цвѣтовъ штриховка параллельно плоскости  $\{13. 0. 2\}$ . Эта штриховка очень неправильна и плоскость  $\{13. 0. 2\}$  далеко не во всѣхъ своихъ частяхъ параллельна <sup>3)</sup>. Въ адулярахъ плоскость шиллеризации перпендикулярна  $\{010\}$ ,—пустоты лежатъ въ плоскостяхъ  $\{13. 0. 2\}$  или  $\{7. 0. 1\}$ , (т. е. соответствуютъ плоскости разлома мурчисонита <sup>4)</sup>. Въ 1886 году Леманнъ <sup>5)</sup> доказалъ, что при быстромъ охлажденіи нагрѣтаго ортоклаза разломъ идетъ главнымъ образомъ по  $\{010\}$  и  $\{110\}$ —рѣже по  $\{001\}$  и  $\{100\}$ . Наконецъ въ 1890 году эти явленія были еще разъ изучены Бреггеромъ <sup>6)</sup>, который показалъ, что отдѣльности по  $\{100\}$  и  $\{801\}$  наблюдаемая въ ортоклазахъ суть разломы, связанные со скольженіемъ. Въ промежуткахъ между  $\{100\}$  и  $\{801\}$  отлагается постороннее вещество (криптопертитъ и т. д.).

Изъ всѣхъ этихъ наблюденій слѣдуетъ, что въ ортоклазахъ плоскостью скольженія является  $\{100\}$  или какія то другія плоскости зоны ортооси.

### 23. Магнезитъ.

§ 198. Вещество кристаллизуется въ ромбоэдрической тетраэдриі гексагональной системы. Принадлежность его къ этому строенію вытекаетъ изъ изученія кристаллической формы и явленій вы-

<sup>1)</sup> См. *Des Cloiseaux Miner.* I. 1862. p. 342.

<sup>2)</sup> *Scheerer.* P. A. 1845.

<sup>3)</sup> *Reusch.* Pogg. Annalen. 118. p. 273—274.

<sup>4)</sup> *Reusch.* P. Ann. 118. p. 261, 269, 271, 275. Вѣроятно идентична съ отдѣльностью описанной Рейшемъ отдѣльность санидиновъ изъ Колорадо, связанная съ игрой цвѣтовъ и которую Кроссъ приблизительно опредѣлилъ за  $\{15. 0. 2\}$ . — См. *Cross Americ. Journ. of Science* 1884. 27. p. 95.—Аналогичны разломы по той же плоскости, описанные Осаннъ (*Ossann M. P. M.* 1896. XV. p. 444).

<sup>5)</sup> *Lehmann.* Z. f. Kr. XI. 1886 p. 609.

<sup>6)</sup> *Brögger.* Z. f. Kr. XVI. 1890. p. 549—550.

травленія. Вслѣдствіе рѣдкости хорошихъ кристалловъ этого вещества, явленія скольженія въ немъ лишь намѣчены. По наблюденіямъ Чермака <sup>1)</sup> фигура удара является нерѣдко ассиметрической, т. е. идетъ по ромбоэдру 3-го рода, подобно доломиту (§ 171). Двойники не вызываются давленіемъ. Мюггѣ <sup>2)</sup> получилъ фигуру разлома по  $\{11\bar{2}0\}$  при условіяхъ аналогичныхъ кальциту (§ 94) и доломиту (§ 169).

Сколько можно судить по этимъ даннымъ магнезитъ даетъ скольженія по плоскостямъ аналогичнымъ доломиту (§ 171).

#### 24. Сидеритъ.

§ 199. Кристаллизуется и даетъ явленія совершенно аналогичныя магнезиту. Фигура удара таже <sup>3)</sup>, также точно получается разломъ по  $\{11\bar{2}0\}$  <sup>4)</sup>. На тѣ же явленія скольженія указываютъ весьма частые въ сидеритахъ закрученные, сѣдлообразные ромбоэдры. Они совершенно аналогичны <sup>5)</sup> съ такими же ромбоэдрами доломита (§ 170) <sup>5)</sup>.

#### 25. Азотнокислый натрій.

§ 200. Кристаллизуется въ ромбоэдрическомъ отдѣленіи гексагональной системы. Строеніе опредѣлено точно изученіемъ кристаллической формы и физическихъ свойствъ. Всѣ его свойства аналогичны свойствамъ кальцита. Въ 1878 году Бауэръ <sup>6)</sup> доказалъ, что онъ чрезвычайно легко даетъ «двойники» по  $\{01\bar{1}2\}$  при давленіи по способу Рейша (§ 27). Эти опыты были точно воспроизведены Чермакомъ <sup>7)</sup> который указалъ на легкость полученія явленій сколь-

---

<sup>1)</sup> *Tschermak. Min. u. Petr. Mitth.* IV. 1881. p. 113.

<sup>2)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1883. I. 36.

<sup>3)</sup> *Tschermak. l. c.* p. 116.

<sup>4)</sup> *Bombicci. Mem. d. Acad. di Bologna.* (4). VI. 1884. p. 316 и сл.

<sup>5)</sup> Сверхъ случаевъ, описанныхъ у Бомбиччи, въ колл. Моск. Унив. имѣются такіе деформированные кристаллы сидерита изъ многихъ мѣстностей: Тяжелого рудн. (Ураль), Бокальскаго рудн. (Ураль) и т. д. Явленіе чрезвычайно частое.

<sup>6)</sup> *Bauer. Z. Deutsch. Geolog. Gesellsch.* 1878. p. 323.

<sup>7)</sup> *Tschermak. Min. u. Petr. Mitth.* IV. 1881. p. 117.

женія и по способу Баумгауэра (§ 89) Мюггэ <sup>1)</sup> еще больше подтвердилъ аналогію  $\text{NaNO}_3$  съ  $\text{CaCO}_3$ , найдя, что  $\text{NaNO}_3$  легко даетъ разломы по  $\{01\bar{1}2\}$  и менѣе легко по  $\{11\bar{2}0\}$ . Наконецъ Вульфъ <sup>2)</sup> наблюдалъ, что явленія скольженія по  $\{01\bar{1}2\}$  получаются во время роста кристалловъ въ растворахъ, повидимому, подъ вліяніемъ передвиженія жидкости.

§ 201. Явленія скольженія въ натровой селитрѣ совершаются чрезвычайно легко при всякомъ давленіи. Фигура удара вполне аналогична фигурѣ удара кальцита. При растираніи кусочковъ  $\text{NaNO}_3$ , разбившихся по спайности на мелкіе ромбоэдры, легко можно получать разломы по  $\{0001\}$  и  $\{01\bar{1}2\}$ —совершенно аналогично такимъ же случаямъ въ кальцитѣ (§ 104). Повторяя опытъ Баумгауэра и производя измѣреніе скольженія (см. § 108) можно убѣдиться, что сила потребная для передвиженія одинаковаго вѣса  $\text{NaNO}_3$  значительно меньше силы, потребной для передвиженія того же количества  $\text{CaCO}_3$ . Мои измѣренія дали мнѣ (эти измѣренія носятъ предварительный характеръ) на давленіе 1000 gr передвиженіе призмы  $\text{NaNO}_3$  объемомъ кб. мм. 2.041—2.342. Разница съ кальцитомъ чрезвычайно рѣзкая и это число приводится здѣсь лишь для доказательства постоянства для одного вещества и различія силы скольженія для разныхъ веществъ. Подробно это явленіе будетъ описано въ другомъ мѣстѣ. Значительно труднѣе, однако, происходитъ скольженіе  $\text{NaNO}_3$  при нагрѣваніи. Фигура нагрѣва, вполне аналогичная  $\text{CaCO}_3$ , получается съ большимъ трудомъ, т. к.  $\text{NaNO}_3$  легко раскалывается по спайности. При быстромъ охлажденіи нагрѣтыхъ кусковъ  $\text{NaNO}_3$ , нерѣдко видны внутри кристалловъ слѣды пластинокъ по  $\{01\bar{1}2\}$ .

### 26. Эпидотъ.

§ 202. Вещество это кристаллизуется въ голоэдріи моноклинической системы. Строеііе его установлено довольно точно путемъ изученія кристаллической формы и измѣренія физическихъ свойствъ. Сколько мнѣ извѣстно явленія скольженія описаны не были. Уже

---

<sup>1)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1883. I. p. 53.

<sup>2)</sup> *Wulff*. Sitz. Berlin. Akad. 1895. p. 715 и слл.

давно были известны изогнутые кристаллы эпидота <sup>1)</sup>. Эта изогнутость, однако, идетъ всегда вполне правильно, а именно ось *изгиба* всегда перпендикулярна оси симметрии 2-го порядка. Наблюдая изогнутые кристаллы изъ Траверселлы <sup>2)</sup>, Зульцбахтала <sup>3)</sup> (табл. р. 7) и другихъ мѣстъ можно убѣдиться, что изгибъ идетъ такъ, что направление изгиба всегда перпендикулярно оси симметрии 2-го порядка и параллельность реберъ въ этомъ направленіи не мѣняется. Измѣренія нѣсколькихъ кристалловъ изъ Зульцбахтала убѣждаютъ, что осью изгиба является ось X (т. е. она параллельна {001}). Отсюда слѣдуетъ, что плоскостями скольженія (ср. сурьмяной блескъ § 127) будутъ *клинодомы* разнаго индекса.

§ 203. Получить прямое скольженіе давленіемъ въ эпидотахъ не удалось, но оно происходитъ довольно легко при нагрѣваніи, при чемъ оказывается, что явленія скольженія эпидотовъ нѣсколько сложнѣе, чѣмъ это вытекаетъ изъ явленій изгиба. Нагрѣвая на буазеновской горѣлкѣ пластинки эпидота, исштрихованныя благодаря двойниковому сростанію по {100}, можно убѣдиться, что эти штрихи *не остаются* неподвижными, а мѣняются въ своемъ положеніи, частію исчезаютъ и появляются вновь при охлажденіи. Нагрѣвая одно какое нибудь мѣсто кристалловъ эпидота, для полученія фигуры нагрѣва, иногда видно, что вблизи фигуры нагрѣва или на нѣкоторомъ отъ нея разстояніи появляется одинъ или нѣсколько тонкихъ штриховъ, совершенно сходныхъ съ обыкновенной штриховатостью плоскостей эпидота. Изслѣдованіе кристалловъ въ поляризованномъ свѣтѣ указываетъ на соответственное измѣненіе оптическихъ свойствъ, т. е. на «двойниковое» перемѣщеніе пластинокъ. Все это приводитъ къ скольженію по {100} и очень вѣроятно, что несовершенная спайность, а м. б. и двойники эпидота по {100} являются иногда слѣдствіемъ скольженія его вещества по {100}. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи кристаллъ растрескивается, причемъ трещины идутъ по клинодомамъ, {001} и {100} или пирамидамъ весьма неправильно. Весь кристаллъ является раздѣленнымъ на отдѣльные участки. Такъ какъ при вы-

---

<sup>1)</sup> См. *Scharf. Gypsopath* Fr. 1871. p. 32 — 33. *Bücking. Z. f. Kr.* 1878 II. и др.

<sup>2)</sup> Коллекція Моск. Унив. № 3244.

<sup>3)</sup> Колл. Моск. унив. № 3247. Такіе же кристаллы изъ Гельсингфорса (3262), Фассы (3253).

сокой температурѣ эпидотъ теряетъ воду и т. д., то можетъ быть эти разломы связаны уже съ разложениемъ вещества.

Изъ этихъ данныхъ вытекаетъ, что эпидотъ даетъ скольженія по клинодомамъ и  $\{100\}$ —какъ при нагрѣваніи, такъ и при механическомъ давленіи (т. е. таково образованіе изогнутыхъ кристалловъ).

### 27. Тростниковый сахаръ.

§ 204. Тростниковый сахаръ кристаллизуется въ геміэдриі моноклинической системы. Его строеніе опредѣлено точно путемъ изученія кристаллической формы и физическихъ свойствъ. Явленія скольженія въ немъ не изучены, но лишь констатированы. По крайней мѣрѣ на это указываетъ измѣненіе твердости кристалловъ тростниковаго сахара при давленіи, замѣченное Экснеромъ <sup>1)</sup> (ср. каменная соль § 28). По его наблюденіямъ кривая твердости на  $\{010\}$  рѣзко мѣняется при давленіи перпендикулярно  $[010 : 100]$  причемъ перпендикулярно давленію кристаллъ становится на  $\{010\}$  тверже. Въ то же время Экснеръ наблюдалъ, что при давленіи сверхъ обычной спайности по  $\{100\}$  получаютъ разломы по двумъ плоскостямъ, изъ которыхъ одна лежитъ въ зонѣ  $[100 : 101]$ , а другая ей перпендикулярна.

Изъ этихъ наблюденій трудно сдѣлать другой выводъ, кромѣ констатированія явленій скольженія и указанія на расположеніе плоскостей скольженія параллельно и перпендикулярно оси  $Y$  (ортооси).

### 28. Сильвинъ.

§ 205. Кристаллизуется вѣроятно въ гироэдрической геміэдриі правильной системы. Строеніе его опредѣлено путемъ изученія фигуръ вытравленія не вполне точно. Явленія скольженія мало изучены. Фигура удара его совершенно аналогична каменной соли и даетъ также отклоненія въ положеніи лучей отъ діагоналей сторонъ куба <sup>2)</sup>. Въ оптическомъ отношеніи кристаллы сильвина нерѣдко вполне аналогичны каменной соли, какъ показалъ Клоккэ <sup>3)</sup> и даютъ также оптически аномальныя

<sup>1)</sup> *Exner*. Unters. üb. d. Härte. W. 1873. p. 93, 96.

<sup>2)</sup> *Weiss*. Z. Deutsch. Geol. Ges. 1887. p. 210.

<sup>3)</sup> *Kloocke*. N. J. f. Min. 1880. I. p. 82.



полосы, параллельныя діагоналямъ сторонъ куба. Въ 1886 году явленія скольженія сильвина были точнѣе изучены Браунсомъ <sup>1)</sup>. Браунсъ наблюдалъ, что фигуры удара всегда даютъ отклоненія отъ діагональнаго положенія и иногда получается 8 лучей, а не 4; эти лучи поднимаютъ нѣсколько вещество около поверхности, давая форму «сорокавосьмигранниковъ». При ударѣ около края отпадаетъ цѣлая часть кристалла, ограниченная плоскостями куба и пирамидальнымъ кубомъ. Всѣ плоскости разлома исштрихованы. Обыкновенно плоскость разлома (Браунсъ называетъ ее всюду плоскостью скольженія) нѣсколько отличается отъ положенія пирамидальнаго куба и представляетъ изъ себя сорокавосьмигранникъ, чрезвычайно близкій къ {430}. Около фигуры удара появляются дѣйствующія на поляризованный свѣтъ мѣста въ кристаллѣ. Даже прямо, послѣ всякаго удара кристаллъ начинаетъ дѣйствовать на поляризованный свѣтъ, распадаясь на оптически дѣятельныя полосы, параллельныя діагоналямъ сторонъ куба. Такія же оптически аномальныя измѣненія появляются въ кристаллахъ сильвина при всякомъ неправильномъ нагрѣваніи и давленіи <sup>2)</sup>.

§ 206. Легко убѣдиться, что описанная Вейссомъ фигура удара, лучи которой параллельны діагоналямъ сторонъ куба, дѣйствительно существуетъ; на нѣкоторомъ разстояніи <sup>3)</sup> концы лучей нѣсколько изгибаются. Иногда же получается лучевая фигура, концы которой изогнуты съ самаго начала. Эта фигура удара, въ такомъ случаѣ, состоитъ изъ лучей, параллельныхъ половинѣ плоскостей {hko} т.-е. соотвѣтствуетъ разлому по пентагональному додекаэдру. Разломы ея перпендикулярны плоскостямъ куба <sup>4)</sup>. На плоскости октаэдра фигура удара дѣлетъ трехлучевыя звѣзды, лучи которыхъ перпендикулярны ребрамъ [111 : 100]. При нагрѣваніи лишь иногда, очень рѣдко, получается

<sup>1)</sup> *Brauns*. N. J. f. Min. 1886. I. p. 231.

<sup>2)</sup> *Brauns*. N. Jahrb. f. Min. 1887. I. 53. *Pockels*. Wied. Ann. 39. 1890. p. 469.

<sup>3)</sup> Я пользовался для опытовъ сильвиномъ изъ Стассфурта.

<sup>4)</sup> Появленіе такой фигуры удара даетъ впечатлѣніе низшей симметріи для плоскости куба, чѣмъ симметрія плоскостей куба строенія  $3L^3 4L^3$  с  $3и$ , когда разломъ происходитъ не по четыремъ плоскостямъ пентагональнаго додекаэдра, перпендикулярнымъ данной плоскости куба, а по двумъ. Изъ самаго характера плоскостей разлома въ фигурѣ удара (см. § 57) слѣдуетъ, что этотъ разломъ не служитъ яснымъ указателемъ строенія. Поэтому, фигура удара не можетъ служить доказательствомъ (см. Браунсъ I. с.) гироэдрія КСІ.

слабая трещиноватость по диагоналямъ, а б. ч. кристаллъ раскалывается по спайности. При давлении на ребро (каменная соль § 56) получается изломъ по плоскости, близкой къ {111}. При надавливании на плоскость {100} по диагонали ея вблизи ребра, наблюдается срѣзь по сильно исштрихованной плоскости {110} (ср. каменная соль § 58). Фигура черченія менѣе ясна, чѣмъ въ каменной соли и обнаруживается обыкновенно лишь на концахъ черты. Она имѣетъ ту же форму, какъ и въ каменной соли (§ 38). При давлении иглы никогда не получается приподнятой формы {hko} и лишь иногда плоскость куба слабо приподымается, давая {hko} очень близкій къ кубу (ср. § 50).

Изъ всѣхъ этихъ наблюдений слѣдуетъ, что формою скольженія въ КСІ является {110}, мѣняющійся въ {hko} лишь вблизи поверхности.

### 29. Сѣрнокислый кали.

§ 207. Кристаллизуется въ голоэдрическомъ отдѣленіи ромбической системы. Строеніе точно опредѣлено путемъ измѣреній кристаллической формы и физическихъ свойствъ. Кристаллы чрезвычайно легко даютъ двойники при нагрѣваніи передъ переходомъ въ другую полиморфную разность. Это явленіе было открыто впервые Малларомъ <sup>1)</sup>. Двойники образуются до 400°—а точка перехода въ гексагональную разность выше 490° <sup>2)</sup>. Плоскости скольженія (двойниковыя) суть {110} и {130} <sup>3)</sup>.

### 30. Эритринъ.

§ 208. Кристаллизуется въ голоэдріи моноклинической системы. Строеніе опредѣлено довольно точно измѣреніемъ кристаллическихъ формъ. Явленія скольженія изучены Мюггэ <sup>4)</sup>. Эритринъ легко изгибается въ тонкихъ пластинкахъ по спайности {010}. Изгибъ совершается въ направленіи, проходящемъ чрезъ ось симметріи 2-го по-

<sup>1)</sup> *Mallard. Bull. Soc. Miner. Fr. 1882. 5. p. 155.*

<sup>2)</sup> *Mallard. l. c. p. 220.*

<sup>3)</sup> См. *Baumhauer. Z. f. Kr. 11. 1887. p. 309. Его же. Z. D. Geol. Ges. 1883. p. 639.*

<sup>4)</sup> *Mügge. N. J. f. Min. 1884. I. p. 53-54.*

рядка; плоскость скольженія почти перпендикулярна къ оси *Z*. Фигура удара на {010} состоитъ изъ трещинъ также наклоненныхъ почти подъ 90° къ оси *Z*. Уголь между ея лучами колеблется, но большею частью они дѣлають около 84° съ осью *Z*. Такое положеніе соотвѣтствуетъ {103}, которая вѣроятно и есть плоскость скольженія <sup>1)</sup>.

### 31. Вивіанитъ.

§ 209. Кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы. Строеніе установлено на основаніи кристаллографическихъ измѣреній. Кристаллы часто изогнуты въ природѣ и пластинки по {010} *изгибаются* искусственно чрезвычайно легко. Изгибъ идетъ какъ у эритрина — т.-е. по плоскости {hol}, почти перпендикулярной къ *Z*, а ось изгиба—ось симметріи 2-го порядка. Фигура удара совершенно аналогична фигурѣ удара эритрина и разломъ, повидимому, совершается по {103}, хотя положеніе плоскости разлома колеблется <sup>2)</sup>.

### 32. Гидрагиллитъ.

§ 210. Кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы. Кристаллическое строеніе опредѣлено довольно точно измѣреніемъ кристаллической формы и физическихъ свойствъ. Явленія скольженія открыты Мюгге въ 1884 году. При ударѣ на {001} получается <sup>3)</sup> шестилучевая фигура удара, совершенно аналогичная фигурѣ удара слюды. На {001} спайности образуется шестилучевая звѣзда, стороны которой перпендикулярны плоскости спайности. Одна и та же фигура удара наблюдается при давленіи острымъ и тупымъ тѣломъ. На обратной мѣсту удара сторонѣ пластинки, она выражается рядомъ мельчайшей штриховки.

Повидимому, слѣдовательно, въ гидрагиллитѣ явленія скольженія аналогичны явленіямъ скольженія слюды.

---

<sup>1)</sup> Очень вѣроятно, что плоскостью скольженія окажется и несовершенная спайность эритрина по {101}.

<sup>2)</sup> *Mügge. N. Jahrb. f. Min. 1884. I. p. 53-54.*

<sup>3)</sup> *Mügge. N. J. f. 1884. I. 56.*

### 33. Б р у с и т ь.

§ 211. Кристаллизуется въ ромбоэдрической геміэдріи гексагональной системы. Явленія скольженія изучены Мюггэ <sup>1)</sup> и вполне аналогичны явленіямъ скольженія гидраргиллита. Пластинки по {0001} брусита легко изгибаются по тремъ направленіямъ, дѣлающимъ между собою уголъ въ 60° и соотвѣтствующимъ лучамъ фигуры удара. Въ тонкихъ пластинкахъ и при сильномъ ударѣ получается другая система трещинъ, перпендикулярная къ первымъ лучамъ. По этимъ направленіямъ пластинки изгибаются съ трудомъ.

Изъ этихъ наблюденій ясно, что плоскостями скольженія являются плоскости ромбоэдровъ.

### 34. Л и д г и л л и т ь.

§ 212. Кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ голоэдріи моноклинической системы. Въ кристаллахъ лидгиллита чрезвычайно рѣзко выражены явленія скольженія при нагрѣваніи, предшествующія переходу его въ другую полиморфную разность. Первые наблюденія въ этомъ отношеніи были сдѣланы еще въ 1874 году Гвнтце <sup>2)</sup>. Онъ наблюдалъ, что при нагрѣваніи и затѣмъ охлажденіи кристаллы лидгиллита становятся непрозрачными и просвѣтляются лишь при дальнѣйшемъ нагрѣваніи. Въ 1884 году Мюггэ <sup>3)</sup> описалъ причину этого явленія. При нагрѣваніи пластинокъ лидгиллита, ниже температуры перехода ихъ въ другую разность, они даютъ многочисленные «двойники» по {310}; послѣ охлажденія процессъ новыхъ скольженій иногда продолжается еще нѣкоторое время. Фигура удара изучена на плоскости синаности—{001}; получаютъ трещины подъ 60°—слѣды которыхъ идутъ параллельно {100} и {110} и другая система трещинъ перпендикулярная описанной. Эти явленія указываютъ на возможность существованія другихъ плоскостей скольженія, кромѣ {310}.

<sup>1)</sup> *Mügge*. I. с. p. 57.

<sup>2)</sup> *Hintze*. Pogg. Annalen. 1874. 152. p. 260-261.

<sup>3)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Miner. 1884. I. 63. Ср. также *Mügge*. N. J. f. Min. 1888. I. 137.

### 35. Желтая соль.

§ 213. Кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы. Это доказано точными измѣреніями кристаллической формы <sup>1)</sup> и физическихъ свойствъ. Фигура удара на {100} (плоскости спайности) изучена Мюггэ <sup>2)</sup>; она состоитъ изъ разломовъ параллельно {110}; гораздо менѣе ясны разломы параллельно оси [001 : 110]. Нерѣдко получаютъ изгибы параллельно трещинамъ по {100}. Очень рѣдки изломы по {111} и {101}.

§ 214. Вещество желтой соли отличается чрезвычайно рѣзко выраженной способностью къ деформациямъ. Наилучше онѣ проявляются при вдавливаніи какого-нибудь посторонняго тѣла, острія, на пластинку желтой соли по спайности {001}. Если эта пластинка лежитъ на упругой гуттаперчевой пластинкѣ, то при вдавливаніи острія обратная сторона изгибается и даетъ холмикъ изгиба по четыремъ плоскостямъ пирамиды (ср. кам. соль § 50). Одновременно образуется ясная штриховка параллельно оси У, т.-е. происходитъ скольженіе по одной изъ плоскостей зоны оси У.

### 36. Сфенъ.

§ 215. Кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы. Строеніе его является довольно прочно установленнымъ <sup>3)</sup>. Первая относящаяся сюда наблюденія были сдѣланы въ 1865 году Еремѣевымъ <sup>4)</sup>, который описалъ особую отдѣльность по {221}; происхожденіе этой отдѣльности онѣ приписалъ давленію, причемъ замѣтилъ, что она различна по разнымъ плоскостямъ {221} <sup>5)</sup>. Уильямсъ <sup>6)</sup> считалъ ту же отдѣльность въ Американскихъ разностяхъ сфена слѣдствіемъ

---

<sup>1)</sup> Ср. *Вырубовъ*. Ann. de chimie et ph. (4). 16. 1869. 193. *Dufet* Bull. Soc. Min. 1895. 18. 95.

<sup>2)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1884. I. p. 58.

<sup>3)</sup> Отклоненія, наблюдавшіяся Гессенбергомъ и др., не колеблютъ этого опредѣленія.

<sup>4)</sup> *Еремѣевъ*. Горн. Журн. 1865. I. p. 86-87.

<sup>5)</sup> *Еремѣевъ*. N. Jahrb. f. Min. 1872. p. 405-406. Ср. *Ело же* Зап. Минер. Общ. 16. 1881. p. 259.

<sup>6)</sup> *Williams*. Amer. Journ. of Science. 29. 1885. p. 487.

двойниковаго сложенія по  $\{221\}$ . Въ 1889 году эти явленія послужили предметомъ большой работы Мюггэ <sup>1)</sup>. Мюггэ не удалось получить ихъ искусственно. Онъ считаетъ, однако, что они представляютъ особый типъ скольженія, въ которыхъ осью скольженія является  $[110]$ —а *плоскость скольженія* иррациональна. Плоскость двойниковаго отклоняется на  $2^\circ$  и болѣе градусовъ отъ  $\{221\}$ . Вычисленная Мюггэ  $\sigma = 1.3428$ . Разницы между наблюдаемыми и вычисленными Мюггэ величинами весьма велики.

Въ виду неясности этихъ явленій и невозможности пока ихъ проверить опытомъ лучше оставить ихъ внѣ разсмотрѣнія.

### 37. В и с м у т з .

§ 216. Висмутъ кристаллизуется въ ромбоэдрическомъ отдѣленіи гексагональной системы. Строеніе его опредѣлено точно. Явленія скольженія выражены также рѣзко, какъ въ сурьмѣ (§ 140). Явленія скольженія въ висмутѣ были изучены Мюггэ <sup>2)</sup>. Очень часто кристаллы висмута на плоскостяхъ спайности— $\{02\bar{2}1\}$ —штрихованы благодаря образованію двойниковъ по  $\{01\bar{1}2\}$ . Кристаллы висмута чрезвычайно легко изгибаются. При ударѣ получается тончайшая штриховка вслѣдствіе образованія двойниковыхъ пластинокъ по  $\{01\bar{1}2\}$ . На  $\{0001\}$  легко появляется при давленіи остріемъ фигура удара, аналогичная фигурѣ удара слюды. На  $\{0001\}$  замѣтны весьма часто изгибы (Faltelung) перпендикулярно направленіямъ лучей удара.

§ 217. На тонкихъ пластинкахъ висмута по  $\{0001\}$  получается чрезвычайно легко тончайшая штриховка при нагрѣваніи, при прикосновеніи перломъ расплавленной соли или раскаленной проволокой. Эта штриховка—по тремъ направленіямъ—иногда затѣмъ исчезаетъ.

Кристаллы висмута даютъ чрезвычайно легко явленія скольженія, совершенно аналогичныя найденнымъ Баумгауэромъ для кальцита (§ 89). Для опытовъ служили кристаллы висмута, полученные при сплавленіи металла. Это ромбоэдры  $\{02\bar{2}1\}$ . При надавливаніи на тупое ребро кристалла, параллельно которому они вытянуты, острымъ

<sup>1)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1889. II. 101-113.

<sup>2)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1886. I. 184-185.

деревяннымъ ножемъ, получается скольженіе вещества параллельно этому ребру. Такъ удается получать недурные искусственные «двойники». Къ сожалѣнію, въ кристаллахъ этого металла чрезвычайно легко идутъ скольженія по всѣмъ плоскостямъ ромбоэдровъ, получаются искривленія и изгибы, такъ что измѣреній сдѣлать не удается. Кристаллы висмута легко изгибаются, причемъ ось изгиба параллельна плоскости ромбоэдра, т.-е. параллельна оси симметріи 2-го порядка.

Весьма вѣроятно, что подобно сурьмѣ, и въ висмутѣ разломъ по  $\{0001\}$  есть слѣдствіе одновременнаго скольженія по тремъ плоскостямъ  $\{01\bar{1}2\}$ , по крайней мѣрѣ онъ всегда исштрихованъ по тремъ направленіямъ и имѣетъ характеръ отдѣльности, а не спайности.

### 38. Ангидритъ.

§ 218. Кристаллическое строеніе—голоэдрія ромбической системы— доказано достаточно точно изученіемъ кристаллической формы и физическихъ свойствъ. Это вещество легко даетъ явленія скольженія при нагрѣваніи. Первые относящіяся сюда наблюденія сдѣланы Гессенбергомъ въ 1872 <sup>1)</sup>, который замѣтилъ, что при нагрѣваніи спайность по  $\{001\}$  становится перламутровой, серебристо-бѣлой. Это явленіе было объяснено Мюггэ <sup>2)</sup>. Мюггэ замѣтилъ, что кристаллы ангидрита нерѣдко состоятъ изъ чрезвычайно тонкихъ двойниковыхъ пластинокъ по  $\{011\}$ , вслѣдствіе чего плоскости спайности густо исштрихованы. При давленіи иногда получаютъ разломы по  $\{011\}$ , а при нагрѣваніи чрезвычайно легко развиваются въ кристаллѣ эти многочисленныя пластинки, т.-е. происходятъ скольженія  $\{011\}$ . Давленіемъ вызвать эти пластинки не удалось, но при сдавливаніи въ запаянномъ металлѣ ангидрита, плоскости  $\{100\}$  даютъ ясную складчатость параллельно  $[100 : 010]$  <sup>3)</sup>. Леманнъ <sup>4)</sup> наблюдалъ, что при нагрѣваніи и охлажденіи кристалловъ получаютъ трещины по  $\{011\}$ .

<sup>1)</sup> *Hessenberg*. Abhandl. Senkenbergisch. Gesellschaft. VIII. Fr. 1872. p. 7.

<sup>2)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1883. II. 258.

<sup>3)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1886. I. 191.

<sup>4)</sup> *Lehmann*. Z. f. Kr. 1886. XI. 611.

39. Баритъ.

§ 219. Кристаллизуется въ голоэдриі ромбической системы. Гемиморфизмъ его, который является въ нѣкоторыхъ его {кристаллахъ, повидимому <sup>1)</sup> кажущійся. Въ баритѣ наблюдается полисинтетическая штриховка, которую приходится принять за слѣдствіе скольженій. Впервые Бауэръ <sup>2)</sup> описалъ такую штриховку по плоскости близкой къ {601}, причемъ она идетъ одновременно по обѣимъ плоскостямъ {601}. Иногда получаютъ разломы по этой плоскости. Такіе «двойники» замѣчены исключительно лишь въ сплошныхъ тяжелыхъ шпатахъ и никогда не наблюдались въ отдѣльныхъ кристаллахъ <sup>3)</sup>. Совершенно тотъ же характеръ носятъ и двойники барита по {110} и {011}, которые также могли произойти путемъ давленія <sup>4)</sup>.

§ 220. Въ кристаллахъ барита очень легко получаютъ фигуры удара, которыя обыкновенно соотвѣтствуютъ разломамъ по спайностямъ <sup>5)</sup>. Однако, дѣлая опыты съ очень чистыми и прозрачными кристаллами барита (изъ Англіи), мы получаемъ нѣсколько иныхъ явленія при нагрѣваніи кристалловъ барита посредствомъ перла фосфорнокислаго натра. Вокругъ мѣста прикосновенія перла на {001} спайности получаютъ: 1) рядъ трещинъ и во 2-хъ) тонкая «двойниковая штриховка». Легко убѣдиться, что штриховка эта идетъ параллельно ребру съ {010} (по постановкѣ Гельмгаккера), <sup>6)</sup> т.-е. кристаллъ даетъ пластинчатое строеніе по *брахидомамъ*, которыя и являются плоскостями скольженія при нагрѣваніи. Трещины перпендикулярны къ {001}, онѣ дѣлають уголъ около 9°10' (колебанія 8°30'—9°50') съ слѣдомъ {100}, слѣдовательно принадлежать {810} (постановка Гельмгаккера). На нѣкоторомъ разстояніи отъ центра фигуры этотъ уголъ не превышаетъ 6°. Формы очевидно вицинальныя. Иногда при нагрѣваніи разломъ идетъ по {110} (спайность).

<sup>1)</sup> Ср. *Dana. System.* p. 900.

<sup>2)</sup> *Bauer. N. J. f. Min.* 1887. I. 39 и сл.

<sup>3)</sup> Ср. также *Eck. Z. D. G. G.* 1892. 139.

<sup>4)</sup> *Bauer. N. J. f. Min.* 1891. I. 261.

<sup>5)</sup> Фигура черты, ближе не изученная даетъ отклоненія отъ слѣдовъ {110}. Ср. *Tschermak. Mineralogie.* 1894.

<sup>6)</sup> См. *Helmhacker. Abhandl. Wiener Akad.* 32. 1872.



40. *Магнетитъ.*

§ 221. Принадлежность вещества къ голоэдрии правильной системы доказывается измѣреніемъ кристаллической формы и физическихъ свойствъ (явленій вытравленія и т. д.). Въ магнетитахъ наблюдается давно и весьма часто полисинтетическое образование пластинокъ по {111} и отдѣльность по этимъ плоскостямъ. Повидимому, оно иногда связано съ давленіемъ, которымъ подвергались кристаллы въ природѣ. Нѣкоторые изслѣдователи объясняли происхожденіе такихъ двойниковъ путемъ давленія. Однако ближайшее изслѣдованіе убѣждаетъ, что они скорѣе являются слѣдствіемъ одновременнаго скольженія по нѣсколькимъ плоскостямъ {110} (ср. § 56). Во первыхъ въ цѣломъ рядѣ кристалловъ магнетита, нерѣдко въ массахъ, носящихъ ясные слѣды давленія, одновременно съ отдѣльностью и пластинчатостью по {111} наблюдается и пластинчатость по {110} <sup>1)</sup> иногда по {120} <sup>2)</sup>. Во 2-хъ плоскости {111} имѣютъ совершенно особый характеръ: это не двойниковыя плоскости, т. к. кристаллы по нимъ чрезвычайно легко раскалываются. Онѣ всегда *маховы*. Полисинтетическая штриховка чрезвычайно легко проявляется, въ блестящихъ на видѣ кристаллахъ, при дѣйствіи соляной кислоты <sup>3)</sup> (ср. § 98). Наконецъ, въ этихъ «двойниковыхъ» плоскостяхъ — отдѣльностяхъ — нерѣдко сосредоточиваются различныя постороннія включенія <sup>4)</sup> (ср. § 193). Изученіе фигуръ вытравленія на этихъ плоскостяхъ показало Бекке <sup>5)</sup>, что въ нихъ лежатъ многочисленные каналы, параллельные плоскостямъ {111}; они идутъ по тремъ направленіямъ, лежащимъ въ плоскостяхъ симметріи (другими словами каналы лежатъ въ плоскостяхъ {110} — ср. § 56). Существованіе этихъ каналовъ вызываетъ опредѣленную аномалію фигуръ вытравленія (ср. арагонитъ § 167).

Все это указываетъ, что {111} суть плоскости разлома, подобно каменной соли (§ 56), плавнику (§ 139) — а {110} плоскости скольженія.

<sup>1)</sup> *Kemp. Amer. Journ. of. Sc.* 1890. (3). 40. p. 64.

<sup>2)</sup> *Scheide. Z. D. Geol. Ges.* 1890. p. 370. и тогда двойниковая штриховка по {331}.

<sup>3)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1889. I. 245.

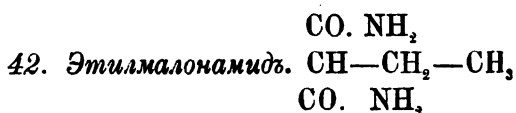
<sup>4)</sup> *Cathrein. Z. f. Kr.* 12.

<sup>5)</sup> *Becke. Min. u. Petr. Mitth.* 1886. 7. 207.

#### 41. Хлорноватокислый натрій.

§ 222. Кристаллизація этого вещества въ тетартоэдриі правильной системы несомнѣнна. Первые наблюденія надъ явленіями скольженія были сдѣланы Вырубовымъ <sup>1)</sup>, но надъ разностью, относящейся къ моноклинической системѣ. Онъ замѣтилъ, что передъ переходомъ въ разность правильной с. кристаллы при охлажденіи раскалываются параллельно  $\{101\}$  и затѣмъ трансформация идетъ отдѣльно въ каждомъ участкѣ; въ концѣ концовъ нерѣдко получаютъ кристаллы правильной системы безъ слѣда трещинъ, иногда же трещины сохраняются и  $\{101\}$  соответствуетъ  $\{110\}$  правильной с.

§ 223. Фигуры удара и нагрѣва для  $\text{NaClO}_3$  очень рѣзки. Раскалывается кристаллъ обыкновенно неправильными трещинами перпендикулярно  $\{100\}$ ; эти плоскости разлома принадлежатъ различнымъ пентагональнымъ додекаэдрамъ. Нерѣдко получаютъ закругленные фигуры. На большей глубинѣ фигура удара ясно идетъ по  $\{110\}$ , такъ что и здѣсь формой скольженія является, вѣроятно,  $\{110\}$ .



§ 224. Кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы. Плоскости скольженія  $\{100\}$  и  $\{001\}$  и явленія скольженія получаютъ чрезвычайно легко при небольшомъ давленіи. При надавливаніи остриемъ ножа на пластинку  $\{010\}$  идутъ одновременно скольженія по  $\{100\}$  и  $\{001\}$  и разломы (трещины) по  $\{101\}$ , которая является плоскостью спайности <sup>2)</sup>.

#### 43. Аурипигментъ.

§ 225. Кристаллизація въ голоэдриі ромбической системы можетъ считаться доказанной благодаря измѣренію кристаллической формы и

<sup>1)</sup> *Вырубовъ*. В. S. M. Fr. 1890. 13. p. 229—230.

<sup>2)</sup> *Keith*. N. Jahrb. f. Min. Ergbd. VI. 1889. p. 186.

физическихъ свойствъ. Явленія скольженія совершенно аналогичны явленіямъ скольженія сурьмянаго блеска (§ 127). Плоскость разлома {001} <sup>1)</sup>; скольженіе легко вызывается давленіемъ. Пластинки спайности по {010} легко изгибаются, причемъ ось изгиба параллельна оси симметріи 2-го пор. <sup>2)</sup>.

Плоскость спайности {001} аурипигмента всегда исштрихована вертикально <sup>3)</sup>. Это указываетъ на скольженіе по домамъ.

#### 44. Висмутовый блескъ.

§ 226. Кристаллизуется изоморфно съ сурьмянымъ блескомъ и аурипигментомъ. Подобно имъ даетъ явленія скольженія <sup>4)</sup>—т. е. плоскость разлома {001}; ось изгиба перпендикулярна къ {010} и слѣдовательно скольженіе идетъ по домамъ, такъ какъ плоскость спайности вертикально исштрихована.

#### 45. Ледъ.

§ 227. Кристаллизуется въ гексагональной системѣ, повидимому, въ гемиморфизмъ ромбоэдрической геміэдріи. Строеніе не можетъ считаться доказаннымъ и геміэдрія выводится на основаніи явленій роста, расплавленія и такъ далѣ; съ другой стороны есть указаніе на гемиморфизмъ гексагональныхъ кристалловъ льда. Явленія скольженія въ однородныхъ кристаллахъ льда выражены довольно рѣзко, но всѣ данныя, какія мы имѣемъ относятся главнымъ образомъ къ *параллельнымъ сrostкамъ*, т. к. единственный пріемъ для изслѣдованія однородности, который употреблялся въ опытахъ Мюггэ, Макъ Коннеля и др. было изслѣдованіе оптическихъ свойствъ вещества—льда. Между тѣмъ данныя Гагенбаха <sup>4)</sup> надъ фигурою плавленія такого оптически однороднаго льда, ясно указываютъ на повернутость сrostковъ на 60° при полной параллельности вертикальной оси <sup>5)</sup>. Первые точныя

<sup>1)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1883. II. 19.

<sup>2)</sup> *Danv. System of Min.* 1894.

<sup>3)</sup> Мюггэ и здѣсь принимаетъ {001} за плоскость скольженія—см. § 129.

<sup>4)</sup> *Hagenbach-Bischoff. Verh. Naturf. Ges. Basel VIII.* 1890. p. 821, табл.

<sup>5)</sup> Эти явленія указываютъ, что вертикальная ось симметріи льда есть ось симметріи 3-го пор., а не 6-го—т. е. вѣроятное строеніе льда :  $A^3$ . ЗР. (аналогично турмалину).

наблюденія надъ явленіями скольженія такихъ «однородныхъ» кусковъ были сдѣланы въ 1890 г. Макъ Коннелемъ <sup>1)</sup>. Макъ Коннель напелъ, что куски льда изгибаются чрезвычайно легко въ плоскости проходящей черезъ вертикальную ось, но не гнутся въ плоскости къ ней перпендикулярной. Изгибъ происходитъ такъ, что оптическія свойства являются не нарушенными — другими словами плоскость скольженія или перпендикулярна вертикальной оси или *проходитъ черезъ вертикальную ось*, т. к. въ каждой части изогнутаго кристалла оптическая ось остается перпендикулярной тѣмъ плоскостямъ ограниченія кристалла, которымъ она была перпендикулярна до изгиба. Въ 1893 году Норденшильдъ <sup>2)</sup> описалъ цѣлый рядъ своеобразныхъ явленій, замѣтныхъ въ кристаллахъ льда. Изъ его наблюденій слѣдуетъ, что даже мелкіе и тонкіе кристаллики проникнуты цѣлою массой мельчайшихъ каналовъ <sup>3)</sup>, расположенныхъ подъ угломъ въ  $60^\circ$  и находящихся, повидимому, въ плоскостяхъ ромбоэдровъ. При давленіи кристаллы частію не мѣняютъ своей формы, мѣняя контуры, приче́мъ, повидимому, судя по фотографіямъ, скольженіе происходитъ такъ, что одно изъ реберъ  $[0001 : 10\bar{1}1]$  остается неподвижнымъ, т. е. плоскостью скольженія является плоскость ромбоэдра или призмы. При дальнѣйшемъ давленіи кристаллы раскалываются по направленіямъ дѣлающимъ между собою тотъ же самый уголъ. Такимъ образомъ эти наблюденія скорѣе всего указываютъ на  $\{11\bar{2}0\}$  <sup>4)</sup>, какъ на плоскость скольженія. Въ 1895 году, наконецъ, вышла работа Мюггэ <sup>5)</sup>. Мюггэ вполне подтвердилъ наблюденія Макъ Коннеля и пытался объяснить эти явленія не скольженіемъ, а особаго рода движеніями—трансляціей—т. е. переносомъ отдѣльныхъ частей кристалла—при полномъ отсутствіи измѣненія въ оптическихъ свойствахъ кристалла. Не касаясь пока вопроса о трансляціи <sup>6)</sup> и

<sup>1)</sup> *Mac Connel*. Proc. R. S. of Lond. 49. 1891. p. 325.

<sup>2)</sup> *Nordenskiöld*. Bull. Soc. Miner. de Fr. 1893. 16. p. 65 и сл.

<sup>3)</sup> Объ этихъ каналахъ см. набл. Лейдольта S. W. A. 1865.

<sup>4)</sup> Принимая строеніе льда —  $L^3 3P$  — и обычныя пирамидальныя формы за  $\{11\bar{2}1\}$ —обычная призма будетъ  $\{11\bar{2}0\}$ . Иногда наблюдаются тригональныя призмы, т. е.  $\{01\bar{1}0\}$  и т. д.

<sup>5)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1895. II. 219. Nachr. d. Ges. zu Goettingen. 1895. p. 175.

<sup>6)</sup> См. ниже.

ся существованіи, необходимо замѣтить изъ опытовъ Мюггэ: 1) Ему не удалось опредѣлить направленія скольженія и 2) Для производства скольженія необходимъ нѣкоторый вѣсъ—грузъ—ниже котораго не происходитъ изгибаніе ледяныхъ стержней. Мюггэ даетъ схему «трансляціи», считая плоскостью ея {0001}. Введеніе здѣсь новаго термина — трансляціи — совершенно отличнаго по мнѣнію Мюггэ процесса по сравненію со скольженіемъ, едва ли необходимо. При трансляціи, какъ ее понимаетъ Мюггэ, во первыхъ не происходитъ перемѣщенія свѣтовыхъ свойствъ вещества въ передвинутую часть кристалла и во вторыхъ нѣтъ пропорціональности между путемъ, пройденнымъ точкою кристалла и разстояніемъ ея до плоскости трансляціи. Однако тотъ же самый эффектъ получается и при обыкновенныхъ явленіяхъ скольженія, разъ они происходятъ послѣдовательно по нѣсколькимъ направленіямъ, одинаково наклоненнымъ къ оптической оси и разъ они идутъ въ разныхъ плоскостяхъ по разнымъ направленіямъ. (Ср. кальцитъ § 105, бериллъ § 178, корундъ § 176). Въ гексагональной системѣ такой плоскостью по которой происходитъ смѣщеніе вещества будетъ всегда {0001}, разъ только оптическая ось въ результатѣ этихъ движеній останется параллельной. Во всѣхъ опытахъ Мюггэ и Макъ Коннея явленіе усложнялось еще тѣмъ, что они имѣли дѣло съ сростками кристалловъ льда съ параллельными осями Z. Спайность кристалловъ льда идетъ параллельно {0001}<sup>1)</sup>, слѣдовательно изученіе фигуры интерференціи не даетъ никакого понятія о происходящихъ явленіяхъ.

Изъ всѣхъ этихъ наблюденій остается вѣроятнымъ, что плоскостью скольженія въ кристаллахъ льда являются плоскости одного или нѣсколькихъ ромбоэдровъ и вѣроятно призмы (Норденшильда).

#### 47. Хлористый барій—кадмій— $BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$ .

§ 228. Вещество кристаллизуется въ триклинической системѣ, въ олоэдрин. Кристаллическое строеніе доказано кристаллическими физическими измѣреніями<sup>2)</sup>. Явленія скольженія изучены Мюггэ<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> *Des Cloiseaux. Miner. 1862. I. 7.*

<sup>2)</sup> См. *Murmann u. Rotter. S. W. A. 34. 1859. p. 184 и сл.*

<sup>3)</sup> *Mügge. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. VI. 1889. p. 275. и сл.*

Мюггэ наблюдалъ здѣсь два рода скольженій. Въ однихъ плоскостью скольженія является  $\{010\}$ . Эта деформация получается чрезвычайно легко при надавливаніи на ребро  $(110) : (1\bar{1}0)$ , при давленіи ножа на  $\{010\}$  и такъ далѣе. Одновременно идутъ трещины по  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{010\}$  и по спайностямъ  $\{110\}$  и  $\{1\bar{1}0\}$ . Плоскость  $\{\bar{1}01\}$  не есть плоскость спайности и появленіе по ней трещинъ указываетъ на одновременное существованіе другихъ скольженій—причемъ плоскости скольженія очевидно параллельны оси  $\{\bar{1}01\}$ , т.-е. параллельны  $Y$ . Это есть вторая деформация Мюггэ, гдѣ осью зоны, къ которой принадлежитъ форма скольженія будетъ ось  $[010]$ . Форма скольженія ирраціональна и близка къ  $\{\bar{1}01\}$ . Эта деформация получается легко при давленіи параллельно оси  $Y$ , при ударѣ и т. д. Деформация съ плоскостью скольженія  $\{010\}$  легко получается при нагрѣваніи, тогда какъ получить деформацию по  $[010]$  этимъ путемъ не удается. Изъ полученныхъ данныхъ Мюггэ вычисляетъ  $\sigma = 1.0489$ .

48. Бромистый барій.  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ .

§ 229. Кристаллизуется въ головдріи моноклинической сист. Строе- ніе опредѣлено не вполне точно кристаллографическими измѣреніями. Явленія скольженія изучены Мюггэ <sup>1)</sup>. Мюггэ замѣтилъ здѣсь нѣсколь- ко различныхъ скольженій. Въ первомъ формою скольженія является  $\{100\}$ , а другимъ круговымъ сѣченіемъ будетъ  $\{001\}$ . Изъ своихъ из- мѣреній, Мюггэ вычислилъ  $\sigma = 1.52509$ . Кристаллы даютъ скольженія по этому закону чрезвычайно легко. Въ большихъ деформированныхъ кри- сталахъ при этомъ наблюдаются каналы параллельно оси  $Y$ , анало- гичные описаннымъ Розе для кальцита. Это, очевидно, указываетъ на то, что въ опытахъ Мюггэ одновременно со скольженіемъ по  $\{100\}$  происходило скольженіе по другой плоскости той же зоны—и такъ какъ, повидимому стѣнки каналовъ образованы  $\{001\}$ , то, вѣроятно, вто- рая система скольженій въ такихъ кристаллахъ идетъ по  $\{001\}$ . Кри- сталлы могутъ быть легко приведены въ прежній видъ обратной дефор- маціей. Это движеніе въ другую сторону оси  $Z$  описано Мюггэ, какъ деформация новаго типа—т. к. оно совершается съ ббльшимъ

<sup>1)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1889. I. - 139.

трудомъ (напр. по— $Z$ , по сравненію съ  $+Z$ ), причеиъ получается сильное искривленіе плоскостей кристалла. Одновременно, повидному идетъ и раиѣе описанная деформация <sup>1)</sup>. Второго рода деформация—скольженіе по  $\{001\}$ —получается трудноѣ. Одновременно съ обѣими деформациями происходитъ еще менѣе ясно выраженное скольженіе по  $\{\bar{1}01\}$ . Въ связи, очевидно, съ этими плоскостями скольженія находятся упомянутые раньше каналы, а равно плоскости разлома:  $\{\bar{1}01\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{\bar{5}04\}$ .

#### 49. Иодистый барій. $BaJ_2 \cdot 2H_2O$ .

§ 230. Кристаллизуется подобно бромистому барію, повидному въ голоэдриі моноклинической системы. Явленія скольженія указаны Мюггэ <sup>2)</sup>. Плоскость скольженія  $\{100\}$ , а вторымъ круговымъ сѣченіемъ эллипсоида деформации будетъ  $\{001\}$ .

#### 50. Хлористый барій. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

§ 231. Кристаллическое строеніе его опредѣлено не вполне точно—несомнѣнна <sup>3)</sup> принадлежность его къ моноклинической с. и можетъ быть къ голоэдриі. Явленія скольженія были изучены Мюггэ <sup>4)</sup>. На плоскостяхъ  $\{010\}$  при давленіи чрезвычайно легко замѣтны скольженія по  $\{100\}$  и  $\{001\}$ . Большею частію они исчезаютъ послѣ прекращенія надавливанія. Иногда происходитъ разломъ по  $\{001\}$  и  $\{100\}$ . Точно также эти явленія могутъ наблюдаться при нагрѣваніи, при прикосновеніи раскаленной проволоки и т. д.

---

<sup>1)</sup> Мюггэ (л. с. р. 160) объясняетъ эту деформацию, какъ трансляцію (§ 22<sup>а</sup>). Однако, нѣтъ надобности принимать существованіе подобныхъ трансляцій, если только допустить 1) что  $BaBr_2 \cdot 2H_2O$  кристаллизуется не въ голоэдриі, а въ гемиморфизмѣ моноклинической сист., т-е. ось  $Z$  въ разныхъ направленіяхъ обладаетъ различными свойствами и 2) что поверхностный слой кристалла оказываетъ опредѣленное сопротивленіе передвиженію частей кристалла разное для разныхъ направленій. Всѣ явленія, наблюдаемыя Мюггэ, получаютъ при этомъ простое объясненіе безъ введенія новаго свойства вещества—трансляціи.

<sup>2)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1839. I. 174.

<sup>3)</sup> См. *Вырубовъ*. Bull. Soc. Miner. 1886. IX. p. 262 и слл.

<sup>4)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1888. I. 134. Ср. также его же въ N. Jahrb. f. Min. 1890. II 145.

### 51. Рутиль.

§ 231. Вещество кристаллизуется въ квадратной системѣ. Принадлежность его къ голоэдриі не доказана и есть указанія на кристаллизацию его въ одномъ изъ гемиморфныхъ отдѣленій квадратной с. Явленія скольженія въ немъ изучены Мюггэ. Мюггэ <sup>1)</sup> замѣтилъ, что въ изогнутыхъ кристаллахъ рутила двойниковая штриховка по {101} сильно развита лишь вблизи мѣстъ искривленія и слѣдовательно какъ бы развивается подъ вліяніемъ давленія. Въ нѣкоторыхъ кристаллахъ онъ <sup>2)</sup> наблюдалъ разломъ и пластичность по плоскостямъ формы близкой къ {902}, которую онъ считаетъ возможной плоскостью скольженія.

Т. о. въ рутилѣ плоскость скольженія, вѣроятно, близка къ {101}.

### 52. Торбернитъ.

§ 233. Кристаллизуется въ квадратной системѣ, повидимому въ голоэдриі. Явленія скольженія лишь указаны Мюггэ <sup>3)</sup> въ видѣ фигуръ удара. На {001} получается при этомъ иногда разломъ по {100}, иногда же сверхъ трещины по {100} замѣтна тонкая штриховка параллельно слѣду {110}.

Вѣроятно, слѣдовательно, одна изъ призматическихъ формъ является формой скольженія.

### 53. Отенитъ.

§ 234. Это близкое къ торберниту соединеніе кристаллизуется въ голоэдриі ромбической системы. Строеніе опредѣлено довольно точно. Кристаллы даютъ явленія того же рода какъ и кристаллы торбернита; при ударѣ — на {001} получаютъ трещины параллельно (100) и (110). Въ естественныхъ же кристаллахъ есть и штриховка параллельно {110}, которая не получается искусственно при ударѣ.

---

<sup>1)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1884. I. 221. Ср. также N. Jahrb. f. Min. 1886. I. 153.

<sup>2)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1889 I. 233.

<sup>3)</sup> *Mügge*. N. J. f. Min. 1884. I. 59.



54. Анофиллитъ.

§ 235. Кристаллизуется, повидимому, въ голоэдриі квадратной системы. Въ 1884 году Мюггэ <sup>1)</sup> указалъ, что на {001} при ударѣ получается фигура удара, трещины которой параллельны {101}, а иногда наблюдается разломъ по {010}. При чадавливаніи на {001} съ ббльшимъ трудомъ воспроизводятся тѣ же явленія. Иногда при ударѣ получаютъ неправильныя плоскости разлома по пирамидѣ. Леманнъ <sup>2)</sup> нѣсколько позже показалъ, что при быстромъ охлажденіи нагрѣтаго кристалла получается разломъ не по спайности—{001}— а по {100}.

Слѣдовательно, {100} есть плоскость скольженія.

55. Хлористый кали-марганецъ.  $MnCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$ .

§ 236. Кристаллизуется въ голоэдриі триклинической системы. Кристаллическое строеніе опредѣлено измѣреніемъ геометрическихъ и физическихъ свойствъ кристалловъ. Явленія скольженія изучены Мюггэ <sup>3)</sup>. Наблюдается нѣсколько направленій скольженія. При давленіи кристалловъ легко получаютъ деформации, въ которыхъ плоскостью скольженія является {010}. Мюггэ называетъ ее «трансляціей» т. к. она не производитъ никакого измѣненія въ оптическихъ свойствахъ кристалла. Одновременно съ этой деформацией, однако, легко могутъ происходить и другія, т. к. пластинки вещества очень легко изгибаются въ направленіи перпендикулярномъ [010 :  $\bar{1}11$ ]. Сверхъ того есть скольженія, видныя при давленіи иглы на (010), въ которыхъ плоскостью скольженія является плоскость, принадлежащая зонѣ [(101) : (010)] <sup>4)</sup> и м. б. еще другія болѣе сомнительныя.

---

<sup>1)</sup> *Mügge*. l. c. p. 60.

<sup>2)</sup> *Lehmann*. Z. f. Kr. XI. 1886. p. 811.

<sup>3)</sup> *Mügge*. N. Jahrb. f. Min. 1892. II. 94.

<sup>4)</sup> *Mügge*. l. c. p. 102—103.

56. Азотнокислый аммоній.

§ 237. Одна изъ многочисленныхъ полиморфныхъ разностей этого вещества, устойчивая при обыкновенной температурѣ и кристаллизующаяся, повидимому, въ голоэдри ромбической системы даетъ чрезвычайно рѣзко явленія скольженія. Эти явленія были замѣчены уже Леманномъ <sup>1)</sup>, который указалъ, что это вещество при быстромъ изгибѣ даетъ разломъ по косои плоскости, а при медленномъ можетъ закручиваться почти въ кольцо.

§ 238. Легко убѣдиться, что эти явленія происходятъ лишь при соблюденіи опредѣленныхъ условій. Принимая установку, данную кристалламъ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  въ работѣ Мариньяка <sup>2)</sup>, кристаллы его удобные для такихъ опытовъ, вытянуты по оси X. Въ нихъ господствующей формой является  $\{032\}$  (Леманнъ принимаетъ ее за  $\{110\}$ ) съ углами равными приблизительно  $84^\circ 30'$  и  $95^\circ 30'$ . Кристаллы изгибаются чрезвычайно легко въ кольцо, когда осью изгиба является ось Y (т. е. ось дѣлящая пополамъ (въ разрѣзѣ) уголъ  $84^\circ 30'$ ) и изгибаются очень слабо, съ трудомъ, быстро ломаясь, когда ихъ сгибать параллельно оси Z. Такимъ образомъ въ этихъ кристаллахъ плоскостями скольженія являются макродомы (ось изгиба Y) и гораздо труднѣе призмы (ось изгиба Z). (Ср. антимонитъ § 127). Въ началѣ происходитъ изгибъ исключительно параллельно Y и такіе кристаллы остаются вполне однородными, затемняясь сразу въ поляризованномъ свѣтѣ, т. е. вмѣстѣ съ этимъ изгибомъ произошло совершенно правильное смѣщеніе вещества по  $\{100\}$  (ср. ледъ § 195). Черезъ нѣкоторое время происходитъ скольженіе и по призмамъ; кристаллъ не затемняется въ поляризованномъ свѣтѣ сразу и плоскости брахидомы  $\{032\}$  являются изогнутыми (ср. антимонитъ § 127). При такомъ условіи кристаллъ въ концѣ концовъ ломается по косои плоскости—какой-то пирамидѣ, которая является плоскостью разлома, въ которой сосредоточены пустоты <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> *Lehmann*. *Molecularphysik*. I. 1888. pp. 65, 79.

<sup>2)</sup> Оригинальный мемуаръ Мариньяка въ *Annales des Mines* за 1849 годъ былъ мнѣ недоступенъ. См. *Rammelsberg*. *Physik. Kryst. Chemie*. I. 1881. p. 345.

<sup>3)</sup> Пирамидальный характеръ плоскости разлома указываетъ на скольженіе по нѣсколькимъ призмамъ и макродомамъ разнаго индекса, а м. б. и на существованіе скольженій по брахидомамъ.

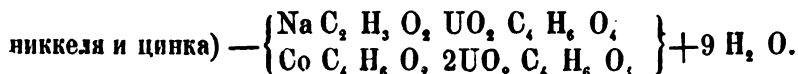
57. Кріолитъ.

§ 239. Вещество кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы. Строеніе опредѣлено довольно точно изученіемъ физическихъ свойствъ и измѣреніемъ кристаллической формы. Кріолитъ даетъ очень рѣзко явленія скольженія подь вліяніемъ нагрѣванія впервые замѣченныя Мюггэ <sup>1)</sup>. Плоскостью скольженія является {110}, но чаще {112} и {112}. Возможно, что и другіе полисинтетическіе двойники въ этомъ веществѣ представляютъ изъ себя слѣдствіе скольженія, напр. Баумгауэръ указываетъ <sup>2)</sup> на появленіе пластинокъ по {001} при нагрѣваніи. Давленіемъ скольженіе ясно не вызывается.

58. Протокатехиновая кислота.

§ 240. Триклиническая разность этого вещества даетъ чрезвычайно рѣзко выраженныя скольженія, передь переходомъ въ другую полиморфную разность (ср. § 222). Строеніе опредѣлено не вполне точно <sup>3)</sup>. Триклиническая разность при пониженіи температуры, какъ то нашель Леманнъ <sup>4)</sup>, переходитъ въ обычную разность (ромбической сист.), при чемъ до такого перехода происходятъ рѣзко выраженныя явленія скольженія, а иногда разломы кристалла. На основаніи изученія плеохронизма <sup>5)</sup> можно убѣдиться, что при этомъ нѣтъ слѣдовъ «натяженій» — вещество остается вполне оптически однороднымъ. Плоскостей скольженія нѣсколько; ближе не опредѣлены.

59. Двойная соль уксуснокислаго уранила натрія съ уксуснокислымъ ураниломъ кобальтомъ (также съ изоморфными соединеніями мѣди



<sup>1)</sup> Статья его въ *Jahrb. wiss. Anst. Hamburg*. I. 1884 была мнѣ недоступна. См. реф. *Z. f. Kryst.* XII. 167 и сл. Ср. также *Mügge. N. Jahrb. f. Min.* 1888. I. 137.

<sup>2)</sup> *Baumhauer. Z. f. Kryst.* 1887. 12. 170.

<sup>3)</sup> *Lehmann. Wied. Ann.* 1885. 25. 175.

<sup>4)</sup> *Lehmann.* l. c. также его же *Molecularphysik.* I. 73—74.

<sup>5)</sup> *Lehmann. W. A.* 51. 1894. p. 72.

§ 241. Соль кобальта и изоморфныя съ нею соединенія:  
 Na.  $C_2H_3O_2$ .  $UO_2$ .  $C_4H_6O_4$ .  $NiC_4H_6O_2$ .  $2UO_2$ .  $C_4H_6O_4$ .  $9H_2O$ ,  
 точно также какъ соответственныя соединенія мѣди и цинка кри-  
 сталлизуются въ голоэдриі ромбической системы. Строеііе дока-  
 зано довольно точно измѣреніемъ кристаллическихъ и физическихъ  
 свойствъ <sup>1)</sup>. Въ 1892 г. Шварцъ <sup>2)</sup> наблюдалъ, что эти соли чрезвы-  
 чайно легко при давленіи даютъ скольженія. Плоскостью скольженія  
 является  $\{110\}$ . Повидимому и при нагрѣваніи <sup>3)</sup> въ кобальтовой  
 двойной соли наблюдается передъ полиморфнымъ превращеніемъ  
 исчезновеніе «двойниковыхъ» по  $\{110\}$  пластинокъ, т. е. скольженіе.

### 60. Гипсъ.

§ 242. Кристаллизуется въ голоэдриі моноклинической системы.  
 Строеііе опредѣлено точно. Явленія скольженія выражены чрезвы-  
 чайно рѣдко. Первые относящіяся сюда наблюденія принадлежатъ  
 Гаюи <sup>4)</sup>, который замѣтилъ сверхъ обычныхъ трехъ формъ спай-  
 ности гипса иногда еще «спайность» по четвертой формѣ— $\{301\}$ .  
 Въ 1828 году Беданъ <sup>5)</sup> доказалъ существованіе чрезвычайныхъ  
 колебаній въ удѣльномъ вѣсѣ гипсовъ въ связи съ измѣненіемъ его  
 структуры (2. 331—2. 308). Первые прямыя наблюденія надъ сдви-  
 гамн были сдѣланы въ 1846 г. Креднеромъ <sup>6)</sup>. Онъ однако считалъ  
 невозможнымъ правильное передвиженіе кристаллическаго вещества  
 съ сохраненіемъ прямолинейности реберъ кристалла и потому не рѣ-  
 шился объяснить описываемыя явленія ихъ дѣйствительной причиной.  
 Онъ замѣтилъ, что въ такихъ деформированныхъ гипсахъ плоскости  
 зоны ортооси остаются ненарушенными, лежатъ и послѣ изгиба въ  
 одной зонѣ и что можно искусственно сгибать кристаллы, не нару-  
 шая параллельности плоскостей въ этой зонѣ. Имъ же были описаны

<sup>1)</sup> См. *Erb*. N. J. f. Min. 1889. Ergbd. VI.

<sup>2)</sup> *Schwarz*. Beitr. z. Kenntn. d. umkehrb. Umwandl. polymorph. Korper  
 Goett. 1892. p. 48.

<sup>3)</sup> *Schwarz*. l. c. p. 49.

<sup>4)</sup> *Hauy*. Traité de miner. I. 1822. p. 530.

<sup>5)</sup> *Beudant*. Ann. ch. et ph. 38. 1828. p. 409.

<sup>6)</sup> *Credner*. N. Jahrb. f. Min. 1846. p. 64.

«крученія» кристалловъ гипса т.-е. изгибы въ двухъ, по крайней мѣрѣ, направленіяхъ. Въ 1869 году Рейшъ <sup>1)</sup> изслѣдовалъ фигуру удара на плоскостяхъ гипса. Рейшъ нашелъ, что трещины фигуры удара идутъ по двумъ вторичнымъ «спайностямъ» — параллельно  $\{100\}$  и  $\{\bar{1}11\}$ . Сверхъ того получается менѣе ясная отдѣльность по одной изъ геммортодомъ, вѣроятно,  $\{\bar{2}03\}$ .

§ 243. Эти двѣ спайности—волокнуистая по  $\{\bar{1}11\}$  и раковистая по  $\{100\}$  были изслѣдованы въ 1871 году Шарффомъ <sup>2)</sup>, который доказалъ, что разломы по этимъ плоскостямъ не имѣютъ характера настоящей спайности. Волокнуистая спайность вызываетъ дѣйствительно структуру кристалловъ гипса изъ отдѣльных, отдѣленныхъ промежуткамъ, волоконъ. Она всегда связана съ искривленіемъ кристалла. Шарффъ описалъ цѣлый рядъ разнообразнѣйшихъ искривленій кристалловъ гипса <sup>3)</sup> и доказалъ что они получаются иногда при условіяхъ (въ пустотахъ въ мягкихъ глинахъ), которыя исключаютъ вліяніе сильнаго давленія и повидимому, произошли при ростѣ кристалловъ.

§ 244. Многія другія явленія, связанныя съ легкой деформацией гипса, были описаны также другими изслѣдователями. Жаннета <sup>4)</sup> описалъ появленіе опредѣленныхъ эллиптическихъ фигуръ внутри кристалловъ гипса при полученіи фигуры удара и объяснилъ ихъ отстаиваніемъ частей кристалла по плоскостямъ разлома. Болѣе подробно явленія скольженія гипса были изслѣдованы лишь въ 1875 г. пр. Ласпейресомъ <sup>5)</sup>. Ласпейресъ подтвердилъ, что изгибъ всегда совершается параллельно оси симметріи 2-го порядка, при чемъ получаютъ трещины (отдѣльности) во  $\{100\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$  и повидимому,  $\{103\}$ . При одновременномъ существованіи вѣсколькихъ спайностей появляются различныя «кажушіяся плоскости спайности» по  $\{\bar{7}.2.11\}$ ,  $\{\bar{3}11\}$  и т. д. Ласпейресъ указалъ также, что гипсъ легко можетъ быть искривленъ такъ, что плоскость  $\{010\}$  получаетъ винтовую изо-

<sup>1)</sup> *Reusch*. P. A. 1869. 136. p. 135—136.

<sup>2)</sup> *Scharff*. Ueb. Gypsspath. Fr. a. M. 1871. p. 13—14. Cp. *Volger* Sitz. Wien. Akad. 1856.

<sup>3)</sup> *Sharff* l. c. p. 31—33.

<sup>4)</sup> *Jannettaz*. C. R. 1872. 75. 941. 1082. *Его же* Ann. de ch. et de phys. (4). 29. 1873. p. 68—69. *Его же*. Bull. Soc. Min. Fr. 2. 1879. p. 7.

<sup>5)</sup> *Laspeyres*. Min. u. Petrogr. Mitheil. 1875. p. 124 и сл.

гнутость <sup>1)</sup>. Определеіе индексовъ разлома гипса вызвало полемику Ласпейреса съ Рейшемъ, причемъ Рейшъ <sup>2)</sup> доказываетъ, что «спайность» {103} кажущаяся, а {7. 2. 11} существуетъ и т. д.

§ 245. Въ 1877 г. Вейссъ <sup>3)</sup> описалъ измѣненія гипса при нагрѣваніи, причемъ описанная имъ фигура вытравленія, вѣроятно (см. § 247) представляетъ фигуру нагрѣва и даетъ на {010} трещины по {100} и { $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ }.

§ 246. Въ 1883 г. явленія разлома гипса были вновь тщательно изучены Рейшемъ <sup>4)</sup>. Фигура удара на {010} состоитъ изъ трещинъ параллельно { $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ }, { $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ } и { $\bar{5}\bar{0}\bar{9}$ }. Трещины по { $\bar{5}\bar{0}\bar{9}$ } получаютъ легко при изгибѣ (плоскость изгиба-скольженія { $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ }). Рейшъ указалъ, что сверхъ изгиба по ортооси, гипсъ обладаетъ второй системой изгиба, ось которой перпендикулярна волокнистой спайности. Этимъ вызывается крученность плоскостей гипса. Мюгге въ томъ же году подтвердилъ искривленіе гипса параллельно оси симметріи 2-го пор. и опредѣлялъ плоскость скольженія не { $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ }, а { $\bar{1}\bar{0}\bar{3}$ } <sup>5)</sup>. Изслѣдованія болѣе позднія—Панебианко <sup>6)</sup>, Марангони <sup>7)</sup>, Чезаро <sup>8)</sup> подтвердили существованіе этихъ разломовъ, частію придавъ имъ другіе индексы или указали еще какіе то другіе разломы, точнѣе опредѣлить которые имъ не удалось.

§ 247. Фигура нагрѣва на кристаллахъ гипса очень рѣзка. На плоскостяхъ наилучшей спайности до выдѣленія воды (т. е. до полученія фигуры распада) получается рѣзко выраженная система трещинъ, идущихъ по волокнистой спайности.

Изъ всѣхъ данныхъ для гипса можно вывести, что плоскости скольженія для него { $\bar{1}\bar{0}\bar{1}$ }, {103} и м. б. еще другія плоскости

<sup>1)</sup> Т. е. другими словами (ср. § 127) кромѣ скольженій параллельно оси симметріи 2-го пор., есть и другія плоскости скольженія—очевидно изъ его описанія искривленности этой плоскости, идущія перпендикулярно оси сим. 2 пор.

<sup>2)</sup> *Reusch. Min. u. Petr. Mitt.* 1876. p. 68. Ср. *Coromilas. Ueb. d. Elasticitäts-Verh. d. Glim. u. Gyps. Tüb.* 1877. p. 16—20.

<sup>3)</sup> *Weiss. Z. D. G. G.* 1877. 217—214.

<sup>4)</sup> *Reusch. Sitz. Preuss. Acad.* 1883. p. 261 и сл.

<sup>5)</sup> *Mügge. N. J. f. Min.* 1883. II. 13—14.

<sup>6)</sup> *Panebianco Rivista di mineral.* I. 1887. p. 4— при дѣйствіи электрической искры.

<sup>7)</sup> *Marangoni. Rendic. Acad. d. Lincei* (4) IV. 1888. p. 126.

<sup>8)</sup> *Cesaro. Ann. Soc. Geol. Belge* XIX. Liege 1892.

зоны ортооси. Сверхъ того несомнѣнно существованіе другихъ плоскостей скольженія, вѣроятно принадлежащихъ къ зонѣ перпендикулярной оси  $L^2$ , ближе неопредѣленныхъ.

### 61. Этиловый эфиръ хинлидрокарбоновой кислоты.

§ 248. Легко деформируемая разность кристаллизуется въ триклинической с. Система опредѣлена сомнительно <sup>1)</sup>. Явленія скольженія выражены чрезвычайно рѣзко и происходятъ повидимому передъ переходомъ триклинической разности въ обыкновенную ромбическую <sup>2)</sup>. Деформация совершается подѣ влияніемъ нагрѣванія и охлажденія. Плоскость скольженія одна <sup>3)</sup>; появляется рядъ пластинокъ въ двойниковомъ положеніи.

### 62. Пеннинъ.

§ 249. Кристаллизуется въ голоэдріи моноклинической с. но ни система, ни строеніе ихъ не можетъ считаться вполне точно доказанными <sup>4)</sup>. Явленія скольженія выражены очень рѣзко, но изучены плохо. Впервые Фольгеръ <sup>5)</sup> наблюдалъ фигуру астеризма аналогичную слюдѣ—позже Чермакъ <sup>6)</sup> описалъ фигуру удара вполне аналогичную слюдѣ. Плоскости 6-ти лучевой звѣзды идутъ и здѣсь на {001} повидимому параллельно различнымъ простымъ формамъ.

Изъ этихъ данныхъ трудно получить ясное понятіе о направленіяхъ плоскостей скольженія <sup>7)</sup>.

### 63. Талькъ.

§ 250. Кристаллическая система—голоэдрія ромбической с.— не

<sup>1)</sup> См. опредѣленіе *Lehmann*'а. Wied. Ann. 25. 1885. p. 173 и сл.

<sup>2)</sup> См. *Arzruni*. Z. f. Kr. X. 1885.

<sup>3)</sup> См. *Lehmann*. W. A. 25. 1885. p. 173. *Ею же*. Z. f. Kr. 1885. 10. p. 4.

<sup>4)</sup> См. *Dana*. System of min p. 650.

<sup>5)</sup> *Volger*. S. W. Ak. 1856. 19. 115.

<sup>6)</sup> *Tschermak*. Sitz. Wien. Akad. 1891.

<sup>7)</sup> Я не буду излагать здѣсь подробныя многочисленныя отдѣльныя наблю-

можетъ считаться точно установленной <sup>1)</sup>. Явленія скольженія впервые указаны Тальботомъ <sup>2)</sup>, который нашелъ что талькъ подобно слюдѣ при нагрѣваніи раскалывается по тремъ направленіямъ, подъ наклономъ другъ къ другу подъ  $60^\circ$  и косо наклоненнымъ къ  $\{001\}$  (§ 184). На сходство явленій скольженія съ слюдой указываетъ и аналогичная фигура удара.

#### 64. Графитъ.

§ 251. Трудно точно опредѣлить даже систему этого необыкновенно способнаго къ скольженіямъ вещества. Повидимому кристаллографически изученные разности графита кристаллизуются въ гексагональной системѣ и судя по шестилучевой фигурѣ удара даютъ скольженіе по пирамидамъ или ромбоэдрамъ <sup>3)</sup>.

#### 65. Лейцитъ.

§ 251. Явленія скольженія въ этомъ веществѣ, повидимому, находятся въ тѣсной связи съ полиморфными переходами (ср. §§ 222, 240, 248, 253); кристаллическое строеніе существующей при обыкновенной температурѣ разности не опредѣлено, но повидимому она кристаллизуется въ ромбической или моноклинической системѣ <sup>4)</sup>. Еще задолго до перехода въ разность правильной системы при нагрѣваніи начинается передвиженіе пластинокъ  $\beta$  лейцита, устойчиваго при обыкновенной температурѣ; плоскостью скольженія является  $\{110\}$  <sup>5)</sup>. При охлажденіи процессъ идетъ обратно. <sup>6)</sup> Очевидно, плоскость скольженія этимъ путемъ вполне точно опредѣлена быть не можетъ.

---

денія фигуръ удара и т. д. въ этой группѣ и близкой къ ней группѣ валуевита и др., т. е. химическій составъ и строеніе этихъ минераловъ все еще не выяснены.

<sup>1)</sup> Dana. System of min. p. 678.

<sup>2)</sup> Talbot. Philos. Magaz. 1834. (3). 4. p. 112.

<sup>3)</sup> Sjögren. Oefv. Vet. Ak. Handl. 1884

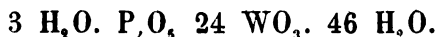
<sup>4)</sup> Dana. System. of min. p. 348.

<sup>5)</sup> Klein. Nachr. Wis. Ges. Goetting. 1884. p. 135. Rosenbusch. N. J. f. Min. 1885. II. 64—65. Klein. N. J. f. Min. 1885. II. 234—235.

<sup>6)</sup> Klein. N. J. 1887. I. 234.



66. *Фосфорновольфрамовая кислота.*



§ 253. Кристаллизуется въ правильной сист., повидимому, въ голоэдри. Соединеніе это неустойчивое при обычныхъ условіяхъ легко переходитъ въ низшіи гидратъ, но передъ такимъ переходомъ по изслѣдованію М. Н. Соболева <sup>1)</sup> распадается на участки по плоскостямъ скольженія, давая въ началѣ «фигуры удара»; уже эти отдѣльные участки позже переходятъ въ другую разность (ср. § 252). Плоскость скольженія {110}.

67. *Паницингъ.*

§ 254. Кристаллизуется въ геміэдри ромбической системы. Строеніе опредѣлено съ помощью измѣренія кристаллической формы и фигуръ вытравленія. <sup>2)</sup> При давленіи пластинки паницина чрезвычайно легко изгибаются и даютъ ясныя явленія скольженія. Плоскость скольженія {011}.

68. *Диметилтрикарбалиловая кислота.*

§ 255. Это вещество кристаллизуется въ геміэдри триклинической с. <sup>3)</sup> Строеніе опредѣлено довольно точно измѣреніемъ и изученіемъ явленій вытравленія. Явленія скольженія выражены очень рѣзко. Плоскости скольженія даютъ легко разломы. Плоскостями скольженія являются нѣсколько разнообразныхъ плоскостей, причемъ, понятно, ихъ обозначеніе произвольно.

69. *Хлорноватокислый калий KClO<sub>3</sub>.*

§ 256. Это вещество кристаллизуется въ голоэдри моноклинической системы. Оно чрезвычайно легко даетъ двойники при нагрѣваніи

---

<sup>1)</sup> Соболевъ. Zeit. f. anorgan. Chemie 1896. Отт. p. 20.

<sup>2)</sup> По изсл. Лерда (Archiv f. Pharmacie 1883 Vol. 226.) вещество это кристаллизуется въ ромбич. сист. Кристаллы мною изученные, полученные мною отъ А. Н. Сабанина, кристаллизуются въ геміэдри ромб. с. и имѣютъ отношеніе осей a: b: c.=1.3972: 1: 0.7050.

<sup>3)</sup> Вещество получено мною отъ пр. Н. Д. Зелницкаго.

как показано Маданомъ <sup>1)</sup>. Двойники появляются такъ, что плоскость скольженія параллельна оси симметріи 2-го пор. и повидимому, такихъ плоскостей нѣсколько <sup>2)</sup>.

70. *Парабромбензилцианидъ*  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} Br \\ CH_2Cy \end{Bmatrix}$ .

§ 257. Вещество кристаллизуется въ квадратной с., вѣроятно въ голоэдри, но оптически оно аномально. Плоскости скольженія точно не опредѣлены, но, вѣроятно, это {110} или {100}, т. к. таковы фигуры удара и давленія на плоскостяхъ спайности по {001} <sup>3)</sup>.

*Пентаэритритъ*  $C_4H_{12}O_4$ .

§ 258. Вещество кристаллируется въ квадратной сист. въ гемиморфизмѣ. Фигура удара на плоскостяхъ совершенной спайности — восьмилучевая звѣзда, лучи которой параллельны плоскостямъ {110} и {100} <sup>4)</sup>.

71. *Улекислый гуанидинъ*.

§ 259. Кристаллизуется въ трапецоэдрической геміэдри квадратной системы <sup>5)</sup>. На плоскостяхъ совершенной спайности по {001} получаютъ фигуры удара — четырехлучевой крестъ по {110}. Разломы по {110} мало совершенные и по {100} еще меньше <sup>6)</sup>.

73. *Бензилъ*  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

§ 260. Кристаллизуется въ трапецоэдрической тетартоэдри гек-

---

<sup>1)</sup> *Madan*. „Nature“ L. 1891. Vol 34 p. 66.

<sup>2)</sup> Ср. *Raleigh*. Ph. Mg. 1888. (5). 26. 264. и сл. *Kelvin*. Molecular tactics of crystal. Oxf. 1894.

<sup>3)</sup> *Martin*. N. J. f. Min. 1886. VII. 13.

<sup>4)</sup> *Martin*. L. c. p. 19.

<sup>5)</sup> *Martin*. L. c. 28.

<sup>6)</sup> См. возраженія Вырубова Bull Soc. Miner. 1894. p., гл. обр. теоретическаго характера.

ксагональный системы. Фигуры давленія даютъ разломы по  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$ , плохо выраженные <sup>1)</sup>.

#### 74. Стрѣнокислый стрихнинъ.

§ 261. Кристаллизуется повидимому, въ трапецевдрической геміэдріи квадратной системы. Фигуры удара на  $\{001\}$ —8 лучевая звѣзда, лучи параллельны  $\{110\}$  и  $\{100\}$  <sup>2)</sup>.

#### 75. Хромовокислый кали.

§ 262. Кристаллизуется въ ромбической системѣ. При нагрѣваніи даетъ чрезвычайно легко явленія скольженія, причемъ плоскостями скольженія являются  $\{110\}$  и  $\{130\}$ . Во время нагрѣванія иногда съ силой разлетается <sup>3)</sup>.

§ 263. Приведенныя здѣсь 77 веществъ, для которыхъ съ большей или меньшей точностью констатированы явленія скольженія, очевидно представляютъ изъ себя небольшую часть тѣхъ кристалловъ, для которыхъ эти явленія существуютъ. На это имѣемъ многочисленныя косвенныя указанія. Такъ напр. явленія искривленія и изгибъ извѣстны во многихъ веществахъ помимо указанныхъ <sup>4)</sup>; напр. въ ставролитахъ, серебрѣ, пирофиллитѣ, десминѣ, гейландитѣ, стильбитѣ, пренитѣ, лучистомъ колчеданѣ, шеелитѣ <sup>5)</sup>. Этотъ списокъ могъ бы быть легко увеличенъ. Почти всѣ металлы (напр. кадмій, олово, цинкъ и т. д.) даютъ эти изгибы и явленія скольженія необыкновенно рѣзко. Нѣкоторыя органичесія соединенія необыкновенно способны къ такимъ перемѣщеніямъ, изгибамъ и т. д.—напр. кофеинъ <sup>6)</sup>. Въ цѣлой группѣ такихъ соединеній напр. въ соединеніяхъ мѣлина и нѣкоторыхъ другихъ эти явленія выражены такъ рѣзко и идутъ такъ легко по самымъ различнымъ направленіямъ, что вызвали предположенія о

<sup>1)</sup> *Martin*. N. J. VII. 1891. p. 33.

<sup>2)</sup> *Martin*. L. c. 44.

<sup>3)</sup> *Baumhauer*. Z. deutsch. Geolog. Gesellsch. 1883 p. 639.—640.

<sup>4)</sup> См. *Scharff* Ueb. Gypsath. Fr. a. M. 1871. p. 33.

<sup>5)</sup> Ср. о его страховкѣ связанной вѣроятно съ явленіями скольженія у *Bauer*-Würtemb. Jahreshfte 1871. p. 129.

<sup>6)</sup> *Lehmann*. Molecularphys. I. 1888. p. 65.

существованія «жидкихъ кристалловъ» <sup>1)</sup>). Многочисленныя наблюденія «трихитовъ» и т. д. и изслѣдованія микроскопическихъ кристаллизаций даютъ неисчерпаемое поле для такихъ указаній.

Въ нѣкоторыхъ микроскопическихъ кристаллахъ существуютъ ясныя скользянія—напр. въ сукцинамидѣ <sup>2)</sup>), ближе неопредѣлимая благодаря неизвѣстности кристаллической системы соединеній. Для другихъ соединеній на существованіе въ нихъ скользяній указываютъ иныя явленія, напр. фигуры астеризма въ идокразѣ <sup>3)</sup>), цирконѣ <sup>4)</sup>), алмазѣ <sup>5)</sup>), явленія астеризма и шиллеризаціи въ хризобериллѣ <sup>6)</sup>), астеризма въ нефелинѣ, нѣкоторыя измѣненія оптическихъ свойствъ квасцовъ при давленіи и нагрѣваніи, также цинковой обманки и т. д. Всѣ эти отрывочныя, случайныя данныя указываютъ только на чрезвычайную распространенность, общность этого явленія—на то, что оно есть общее свойство твердаго вещества.

Основываясь, однако, на имѣющемся болѣе изученномъ матеріалѣ мы можемъ уловить опредѣленную законность, именно: 1) независимость плоскости скользянія отъ химическаго состава и 2) опредѣленное положеніе тѣхъ простыхъ формъ, которыя наблюдались до сихъ поръ какъ формы скользянія. Это видно изъ приложенной таблицы, гдѣ сконцентрированы данныя I—III главъ.

---

<sup>1)</sup> См. *Lehmann*. W. A. 1895.

<sup>2)</sup> *Lehmann*. W. A. 51. 1894. p. 72.

<sup>3)</sup> *Babinet*. C. R. 1837. 4. 767.

<sup>4)</sup> *Brewster*. Tr. phil Soc. Edinb. XIV. 1839. p. 167. Ср. измѣненіе оптическихъ свойствъ его подъ вліяніемъ давленія—*Brewster*. Optics. 1852 p. 338.

<sup>5)</sup> *Breithaupt*. Vollst. Handb. Miner. I. 1885. p. 87. *Reusch*. P. A. 120 1863 p. 116.

<sup>6)</sup> *Breithaupt*. L. c. p. 87.

ТАБЛИЦА I.

Наблюдавшіяся до сихъ поръ плоскости скольженія.

I. Правильная система.

1. *Голоэдрія:* *Плоскости скольженія:*

|                                    |   |                          |
|------------------------------------|---|--------------------------|
| 1. Хлористый натрій . . . . .      | § | 21 и сл. {110}.          |
| 2. Плавиковый шпатель . . . . .    |   | 133 сл. {110} или {hk0}. |
| 3. Гранаты . . . . .               |   | 147 сл. {110}?           |
| 4. Свинцовый блескъ . . . . .      |   | 159 сл. {110}.           |
| 5. Магнитный желѣзнякъ . . . . .   |   | 221 {110}?               |
| 6. Фосфорновольфрам. кисл. . . . . |   | 252 {110}.               |

2. *Гиробдрическая гемэдрія.*

|                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| 7. Сильвинъ . . . . . | § 205 и сл. {110} и м.б. {hko}. |
|-----------------------|---------------------------------|

3. *Тетартодриія.*

|                                      |                           |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 8. Хлорноватокислый натрій . . . . . | § 222 {110} и м.б. {hko}. |
|--------------------------------------|---------------------------|

II. Гексагональная система.

4. *Голоэдрія.*

|                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| 9. Бериллъ . . . . . | § 176 {0110} и {1121}. |
|----------------------|------------------------|

5. *Ромбодрическая гемэдрія.*

|                                  |             |                               |
|----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| 10. Кальцитъ . . . . .           | §           | 73 и сл. {0112}.              |
| 11. Сурьма . . . . .             |             | 140 {1011} (и {2021}?)        |
| 12. Желѣзный блескъ . . . . .    |             | 157 {1011}.                   |
| 13. Боруидъ . . . . .            |             | 172 {1011} (и др. ромбоэдри?) |
| 14. Азотнокислый натръ . . . . . |             | 200 {0112}.                   |
| 15. Бруситъ . . . . .            |             | 210 ромбоэдри.                |
| 16. Висмутъ . . . . .            | 214 {0112}. |                               |

6. *Трапецодрическая тетартодриія.*

|                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| 17. Кварцъ . . . . . | § 150 {1010} и ромбоэдри? |
|----------------------|---------------------------|

7. *Ромбодрическая тетартодриія.*

|                         |   |                                      |
|-------------------------|---|--------------------------------------|
| 18. Доломитъ . . . . .  | § | 168 {0221} (и ромбоэдри 3-го рода?). |
| 19. Магнезитъ . . . . . |   | 197 id?                              |
| 20. Сидеритъ . . . . .  |   | 199 id?                              |

8. *Гемиморфизмъ ромбодрической гемэдрии и с.*

|                         |   |                             |
|-------------------------|---|-----------------------------|
| 21. Турмалинъ . . . . . | § | 189 {1011} и др. ромбоэдри. |
| 22. Ледъ . . . . .      |   | 227 {1120}? и ромбоэдри?    |

III. Квадратная система.

9. *Голоэдрія.*

|                          |   |                      |
|--------------------------|---|----------------------|
| 23. Рутиль . . . . .     | § | 230 {101}?           |
| 24. Апофидитъ . . . . .  |   | 233 {100}?           |
| 25. Торбернитъ . . . . . |   | 231 {110} или {100}. |

IV. Ромбическая система.

10. *Голоэдрія.*

|                                 |   |                                                      |
|---------------------------------|---|------------------------------------------------------|
| 26. Пироксены . . . . .         | § | 121 макро и брахидомы                                |
| 27. Антимонитъ . . . . .        |   | 126 {014}, {015} и др. брахидомы, также и макродомы. |
| 28. Топазъ . . . . .            | § | 143 макро и брахидомы, б.м. призм.                   |
| 29. Ангидритъ . . . . .         |   | 218 {011}.                                           |
| 30. Баритъ . . . . .            |   | 217 {011}, {110}, {601}?                             |
| 31. Аурнигментъ . . . . .       |   | 229 и сл. {h0l}? и брахидомы?                        |
| 32. Висмутовый блескъ . . . . . |   | 226 id.                                              |

|                                                                                                        |           |                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------|
| 33. Азотнокислый аммоній . . . §                                                                       | 235       | брахидомы и призмы.                                    |
| 34. Двойная соль уксуснокислого ураниль — натрія и уксуснокислых ураниль коб., ник., цинка или мѣди. § | 239       | {110}.                                                 |
| 35. Огениль . . . . . §                                                                                | 232       | {110}?                                                 |
| 36. Сѣрнокислый кали . . . . . §                                                                       | 207       | {110}, {130}.                                          |
| 37. Хромовок. кали . . . . . §                                                                         | 261       | {110} и {130}.                                         |
| 11. Гемиморфизм ромб. с.                                                                               |           |                                                        |
| 38. Арагонитъ . . . . . §                                                                              | 167       | {110} и брахидомы                                      |
| 39. Азотнокислый кали . . . . . §                                                                      | 192       | {110}.                                                 |
| 12. Геміэдрія ромб. с.                                                                                 |           |                                                        |
| 40. Паницяъ . . . . . §                                                                                | 253       | {011}.                                                 |
| V. Моноклиническая система.                                                                            |           |                                                        |
| 13. Голоэдрія моноклим. с.                                                                             |           |                                                        |
| 41. Роговая обманка . . . . . §                                                                        | 122       | {101} и {100}.                                         |
| 42. Слюда . . . . . §                                                                                  | 184       | {405} и некоторые другія гемипортодомы и гемипирамиды. |
| 43. Ортоклазъ . . . . . §                                                                              | 196       | {100} и гемипортодомы.                                 |
| 44. Эпидотъ . . . . . §                                                                                | 202 и сл. | {100} и клинодомы.                                     |
| 45. Эритринъ . . . . . §                                                                               | 208       | {103} или др. гемипортодомы.                           |
| 46. Вивіанитъ . . . . . §                                                                              | 209       | {103} " " "                                            |
| 47. Гидраргилитъ . . . . . §                                                                           | 210       | гемипортодомы и гемипирамиды.                          |
| 48. Лидгалитъ . . . . . §                                                                              | 212       | {110} и др.                                            |
| 49. Желтая соль . . . . . §                                                                            | 213       | зона ортооси.                                          |
| 50. Сфенъ . . . . . §                                                                                  | 215       | гемипортодомы?                                         |
| 51. Этилмалонамидъ . . . . . §                                                                         | 224       | {100}, {001}.                                          |
| 52. Бромистый барій . . . . . §                                                                        | 227       | {100}, {001}, {101}.                                   |
| 53. Иодистый барій . . . . . §                                                                         | 228       | {100}.                                                 |
| 54. Хлористый барій . . . . . §                                                                        | 229       | {100}, {001}.                                          |
| 55. Криолитъ . . . . . §                                                                               | 237       | {112}, {112}, {110} и {001}?                           |
| 56. Гипсъ . . . . . §                                                                                  | 240       | {101}, {103} и др. гемипортодомы, (м. б. клинодомы?)   |
| 57. Пеннитъ и клинохлоръ . . . . . §                                                                   | 248       | см. слуду?                                             |
| 58. Хлорноватокислый калий . . . . . §                                                                 | 255       | гемипортодомы?                                         |
| 14. Гемиморфизм моноклим. с.                                                                           |           |                                                        |
| 59. Авгиты . . . . . §                                                                                 | 111       | {001}, {100}.                                          |
| 15. Геміэдрія м. покл. с.                                                                              |           |                                                        |
| 60. Тростниковый сахаръ . . . . . §                                                                    | 204       | зона ортооси.                                          |
| VI. Триклиническая система.                                                                            |           |                                                        |
| 16. Голоэдрія трикл. с.                                                                                |           |                                                        |
| 61. Дистенъ . . . . . §                                                                                | 191       | {001}, {108} и др.                                     |
| 62. Плагіоклазы . . . . . §                                                                            | 192       | {010}, пирамиды и т. д. ?                              |
| 63. Микроклинъ . . . . . §                                                                             | 195       | {010}.                                                 |
| 64. Хлор. барій—кадмій . . . . . §                                                                     | 226       | {010}, пл. [010].                                      |
| 65. Хлор. кали—марганецъ . . . . . §                                                                   | 234       | {010} и др.                                            |
| 66. Протокатехин. кисл. . . . . §                                                                      | 238       | разм.                                                  |
| 67. Этилов. эфиръ хиногидрокарбон. в. . . . . §                                                        | 247       | id                                                     |
| 17. Геміэдрія трикл. с.                                                                                |           |                                                        |
| 68. Диметилъ—карбальциловая к. §                                                                       | 255       | id                                                     |

Соединенія, какъ талькъ (§ 249), графитъ (§ 250) и лейцитъ (§ 241), которыхъ система вполне сомнительна или такіе, какъ сѣрнокислый гуанадинъ (§ 260) и др., въ которыхъ совсѣмъ не ясно, положеніе плоскостей сползженія, въ таблицу не помѣщены.

## Г Л А В А IV.

### Положеніе плоскостей и направленій скольженія въ связи съ симметрией кристалла.

§ 264. Изученіе явленій скольженія, исکانіе законностей въ передвиженіяхъ кристаллическаго вещества, можетъ совершаться съ разныхъ точекъ зрѣнія. Можно опредѣлять причины, которыя производятъ явленія скольженія, можно измѣрять силу, какая потребна, для скольженія даннаго количества вещества и по данному направленію (и очевидно пользоваться этими числами или для изученія химическаго состава вещества или для сравненія физическихъ агентовъ—«силъ») или наконецъ изучать явленіе скольженія въ связи съ внутреннимъ строеніемъ вещества—въ всякаго разсмотрѣнія агента, качественнаго или количественнаго, производящаго скольженіе. Эта послѣдняя задача и составляетъ пока предметъ нашей работы, т. е. только послѣ ея разрѣшенія возможно приступить къ изученію другихъ двухъ вопросовъ, связанныхъ съ явленіями скольженія <sup>1)</sup>).

§ 265. Изученіе явленій скольженія въ связи съ внутреннимъ строеніемъ вещества, очевидно, сводится къ опредѣленію движеній, происходящихъ при скольженіи въ пространствѣ заполненномъ даннымъ веществомъ, т. е. къ опредѣленію происходящихъ движеній въ связи съ симметрией строения кристаллическаго вещества.

---

<sup>1)</sup> Въ дальнѣйшемъ изложеніи я не буду касаться вопроса съ точки зрѣнія структурныхъ теорій (см. Введеніе), а попытаюсь рѣшить задачу, пользуясь общими явленіями симметріи. Пока могутъ считаться точно установленными на основаніи научныхъ опытовъ и наблюденій, только тѣ 32 отдѣла кристаллическаго вещества, которые различимы этимъ путемъ. Боле тонкія подраздѣленія кристаллическаго вещества до сихъ поръ не имѣютъ прочной фактической основы.

Происходящая деформация будет вполне известна, когда определено будет положение эллипсоида данной деформации по отношению къ элементамъ симметріи кристалла и когда будетъ дано ясное понятіе объ элементахъ этого эллипсоида. Очевидно и размѣры этого эллипсоида и его положеніе въ пространствѣ будутъ точно и строго опредѣлены, когда будетъ известно расположеніе главныхъ осей и круговыхъ сѣчныхъ эллипсоидовъ деформации по отношенію къ элементамъ симметріи кристалла. Такъ какъ задачей нашей является не изученіе вліянія химическаго состава и не изученіе вліянія различныхъ агентовъ производящихъ деформацию, а изученіе общаго хода деформации—каковы бы не были агенты или вещества—то для насъ не имѣютъ никакого значенія числовыя величины этихъ эллипсоидовъ—по скольку они зависятъ отъ измѣняющагося состава или агента. Но первостепенное значеніе имѣетъ положеніе эллипсоида деформации въ зависимости отъ симметріи кристалла и соответственное положеніе плоскостей его круговыхъ сѣченій въ связи съ элементами симметріи кристалла. Одинъ взглядъ на таблицу первую, въ которой сосредоточены результаты всѣхъ до сихъ поръ наблюдавшихся случаевъ скольженій показываетъ, что плоскости скольженія очень мало мѣняются при измѣненіи химическаго состава вещества. Эта таблица ясно показываетъ, что благодаря опредѣленному строенію твердаго вещества скольженія, безъ сжатія или расширенія послѣдняго или безъ потери имъ однородности, могутъ совершаться лишь параллельно немногимъ простымъ формамъ. Задачей этой главы будетъ попытка опредѣлить теоретически, исходя изъ явленій симметріи, положеніе возможное для круговыхъ сѣченій такого эллипсоида, т. к. эти круговыя сѣченія и являются плоскостями скольженія. Сравненіе полученныхъ теоретически данныхъ съ опытнымъ матеріаломъ сконцентрированнымъ въ таблицѣ I послужитъ къ провѣркѣ теоретическихъ выводовъ.

§ 266. Уже въ первыхъ точныхъ работахъ надъ теоріей явленій скольженія въ кристаллахъ—въ работахъ Либиша <sup>1)</sup>, есть указанія на известную связь въ положеніи плоскостей скольженія съ симметріей кристалла. Исходя изъ наблюдаемыхъ фактовъ Либишъ предположилъ, что плоскость скольженія всегда перпендикулярна плоскости

<sup>1)</sup> *Liebisch. Nachr. Ges. Goetting. 1887.*



симметріи. На этомъ основаніи онъ отрицалъ между прочимъ, возможность явленій скользянія въ триклиническихъ веществахъ <sup>1)</sup>. Позже, сохраняя обобщеніе о положеніи плоскости скользянія неизмѣннымъ въ тѣхъ случаяхъ, когда есть плоскость симметріи, онъ допустилъ существованіе скользяній въ триклиническихъ веществахъ <sup>2)</sup>. Теорія Либиха касается лишь выясненія характера данныхъ явленій, какъ опредѣленныхъ механическихъ явленій. Онъ выяснилъ характеръ плоскости скользянія, выяснилъ весь происходящій процессъ, но для опредѣленія положенія плоскости скользянія основывался исключительно на эмпирическихъ данныхъ.

§ 267. Впервые Мюггэ <sup>3)</sup> доказалъ, что триклиническія вещества легко даютъ явленія скользянія (если не считать работъ Бауера надъ дистеномъ—(§ 191). Онъ же указалъ на своеобразный характеръ плоскостей скользянія, т. е. нѣкоторыхъ круговыхъ сѣченій эллипсоида деформациі, именно, онъ нашелъ, что плоскости скользянія могутъ являться плоскостями, не подчиняющимися закону параметровъ. Этотъ выводъ—вполнѣ несомнѣнный для триклинической и моноклинической системы—былъ выведенъ Мюггэ чисто эмпирическимъ образомъ.— Онъ примѣнилъ къ изученнымъ имъ явленіямъ скользянія объясненіе Либиха <sup>4)</sup> и нашелъ, что въ цѣломъ рядѣ случаевъ второе круговое сѣченіе ирраціонально. Къ сожалѣнію, опытные доказательства скользяній по такимъ «ирраціональнымъ» плоскостямъ (сфенъ § 215) до сихъ поръ сомнительны, но возможность такихъ скользяній несомнѣнна.

§ 268. Наконецъ, почти одновременно <sup>5)</sup> съ работами Либиха была дана теорія этихъ явленій на основаніи теоріи кристаллическаго строенія—Е. С. Федоровымъ. <sup>6)</sup> Федоровъ подтвердилъ выводъ Мюггэ о возможной ирраціональности индексовъ плоскостей скользянія. Онъ въ то же время указалъ на измѣненія структуры вещества при явле-

<sup>1)</sup> На произвольность подобнаго отрицанія см. моя Лекція кристаллографіи М. 1894. стр. 233, *Groth. Physik. Kryst.* 1895. p. 227.

<sup>2)</sup> См. *Liebig. Grundr. d. Physik. Krystal.* 1896. p. 455.

<sup>3)</sup> См. *Mügge. N. J. f. Min.* 1889. Beil. VI.

<sup>4)</sup> См. *Mügge.* I. с.

<sup>5)</sup> См. указанія приоритета Федоровъ. Зап. Мин. Общ. 1889. 23.

<sup>6)</sup> Федоровъ. Гор. Жур. 1887 II p. 113, *Его же*—Зап. Минерал. Общ. т. 23. 1889. p. 442 и сл., *Его же Zeitschr. f. Kryst.* 1895. 25.

вѣяхъ скользянїя, на опредѣленныя измѣненїя геометрическаго характера, претерпѣваемыя при этомъ его параллелоэдрами. Не касаясь здѣсь общихъ выводовъ теорїи Федорова, можно замѣтить, что онъ выдѣлилъ два разныхъ закона или случая явленїй скользянїя кристаллическаго вещества: Первый случай можетъ быть характеризованъ <sup>1)</sup> слѣдующимъ образомъ. «Плоскость сдвига и прямая наибольшаго перемѣщенїя рациональны; ось сдвига и второе круговое сѣченїе иррациональны»—а второй: «Плоскость сдвига и ось наибольшаго перемѣщенїя иррациональны; ось сдвига и второе круговое сѣченїе рациональны». Федоровъ далъ доказательство этихъ случаевъ, исходя изъ наиболѣе общаго примѣра, когда кристаллическое строенїе не обладаетъ никакими элементами симметріи. Едва ли, однако, различїе между этими случаями можетъ сохраниться, когда кристаллическое вещество будетъ обладать значительнымъ количествомъ элементовъ симметріи. Даже въ моноклинической системѣ, когда имѣется ось симметріи 2-го пор., не совпадающая съ средней осью эллипсоида деформаци, оба круговыхъ сѣченїя эллипсоида будутъ имѣть рациональные индексы, т. к. иначе нарушалось бы основное свойство элементовъ симметріи, т. е. сохраненїе ихъ свойствъ, какъ таковыхъ, для всѣхъ явленїй въ кристаллѣ; и мы дѣйствительно видимъ по изслѣдованїямъ самаго Мюггѣ, напр., въ авгитахъ (§ 120), что оба круговыя сѣчененїя рациональны, напр. {100} и {001} и т. д. Съ другой стороны, съ точки зрѣнїя одной общей теорїи симметріи ничто не противорѣчитъ тому, чтобы *оба* круговыхъ сѣченїя въ этихъ случаяхъ моноклинической системы были иррациональны. Не вдаваясь въ подробное ихъ разсмотрѣнїе, замѣтимъ, что *оси симметріи четнаго порядка совпадаютъ съ наибольшей или наименьшей осями эллипсоида деформаци и когда одно круговое сѣченїе эллипсоида совпадаетъ съ кристаллографически возможной плоскостью, то и другое круговое сѣченїе эллипсоида имѣетъ рациональные индексы.* (См. § 286). Въ этомъ случаѣ оба закона Мюггѣ и Федорова будутъ неразличимы <sup>2)</sup>. Никакихъ другихъ выводовъ для положенїя плоскостей скользянїя въ кристаллѣ Федоровъ не далъ.

<sup>1)</sup> Федоровъ. Зап. Минер. Общ. 26. 1890. р. 444.

<sup>2)</sup> Можетъ быть, однако, полезно и здѣсь различать ихъ, т. к. это представляетъ нѣкоторыя удобства при разсмотрѣнїи явленїй полиморфизма и нѣкоторыхъ вопросовъ о связи химическаго состава съ структурой тѣла.

§ 269. Для того чтобы вывести эту законность <sup>1)</sup> удобнѣ всего исходить изъ общихъ свойствъ эллипсоида деформаци и разсмотрѣть то положеніе, какое можетъ занимать такой эллипсоидъ деформаци въ пространствѣ, не нарушая симметріи кристаллическаго строенія. Для этого удобно исходить изъ слѣдующихъ положеній. Послѣ теоретической работы Либиха и провѣрки ея опытнымъ путемъ, сдѣланной Мюгга, можетъ считаться прочно установленнымъ положеніе, что явленія скольженія представляютъ изъ себя типъ однородныхъ деформаций, происходящихъ безъ измѣненія объема вещества. Сведенныя къ общему случаю однородныхъ деформаций, эти явленія будутъ выражаться такимъ эллипсоидомъ деформаци, объемъ котораго равенъ объему шара, переходящаго при деформаци въ данный эллипсоидъ. Механически же явленіе будетъ выражаться сдвигомъ (скольженіемъ) вещества шара по плоскости сдвига (скольженія), которая является однимъ изъ круговыхъ сѣченій эллипсоида деформаци. Для разсмотрѣнія этихъ явленій можно, слѣдовательно, примѣнить общій приемъ изслѣдованія физическихъ свойствъ вещества въ формѣ эллипсоида. Этотъ приемъ изслѣдованія представляетъ изъ себя логически неизбѣжную математическую форму выраженія такого процесса въ пространствѣ, въ которомъ явленіе передается во всѣ стороны непрерывно, безъ скачковъ <sup>2)</sup>. Въ видѣ закона эллипсоида могутъ, какъ извѣстно, удобно выразиться всѣ безъ исключенія разнообразнѣйшія физическія свойства кристаллическаго вещества. Связь данныхъ явленій съ симметрией строенія выражается въ соответственномъ измѣненіи *формы* самаго эллипсоида и въ измѣненіи положенія его въ пространствѣ по отношенію къ элементамъ симметріи кристалла. Для всѣхъ физическихъ явленій изслѣдованіе связи какого нибудь свойства въ связи съ измѣненіемъ направленія въ пространствѣ удобнѣ всего свести на изслѣдованіе положенія и свойствъ эллипсоида, соответствующаго данному явленію, по отношенію къ элементамъ симметріи кристалла. Задача, сведенная къ разрѣшенію такихъ чисто геометрическихъ простыхъ вопросовъ, даетъ удобный отвѣтъ, которымъ постоянно пользуются въ кристаллографіи. Такимъ образомъ и для разсмотрѣнія данныхъ явленій и связи ихъ съ симметрией строенія, удобно воспользоваться приемомъ эллипсоида деформаци.—

<sup>1)</sup> Основные выводы были мною сообщены на съѣздѣ естествоиспытателей въ Москвѣ въ 1892 г. Ср. *Вернадскій* Лекціи кристаллографіи. М. 1894. стр. 186.

<sup>2)</sup> См. *Mallard*. Tr. de cristal. II P. 1884. Предисл.

§ 270. Однако, при самомъ началѣ такого разсмотрѣнія мы встрѣчаемся съ трудностію, которая отсутствуетъ при рѣшеніи съ помощію эллипсоида другихъ вопросовъ физической кристаллографіи. Во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, которые нѣлись раньше, форма эллипсоида мѣнялась рѣзкимъ образомъ въ кристаллическихъ строеніяхъ, обладавшихъ различными элементами симметріи. Эллипсоидъ о трехъ осяхъ въ нѣкоторыхъ строеніяхъ превращался въ шаръ или эллипсоидъ вращенія. Очевидно, въ данномъ частномъ примѣрѣ измѣненіе этого эллипсоида въ шаръ невозможно, такъ какъ такой эллипсоидъ деформации представляетъ изъ себя случай деформации шара вещества въ эллипсоидъ безъ измѣненія объема. Физически это явленіе могутъ представлять изъ себя всѣ жидкости—такъ какъ въ нихъ по всякому направленію одинаково легко могутъ проходить скольженія. Также мало отвѣчаетъ дѣйствительности и деформация этого рода, въ которой шаръ превратился бы въ эллипсоидъ вращенія *безъ измѣненія объема*. Очевидно и такой процессъ немыслимъ—превращеніе шара въ эллипсоидъ вращенія также не можетъ произойти путемъ простаго скольженія, а должно произойти болѣе сложнымъ образомъ <sup>1)</sup>. Если бы такое строеніе было извѣстно, мы получили бы явленія рѣзко отличныя отъ тѣхъ, какія наблюдаются въ твердыхъ веществахъ при скольженіи. Такая среда мѣняла бы чрезвычайно легко свою форму по всѣмъ направленіямъ перпендикулярно вертикальной оси и не давала бы такихъ измѣненій ни по какому другому направленію <sup>2)</sup> и находилась бы въ положеніи неустойчивомъ. Такимъ образомъ результатомъ всѣхъ наблюдаемыхъ до сихъ поръ фактовъ можетъ считаться, что во всѣхъ безъ исключенія строеніяхъ эллипсоидъ этой деформации остается эллипсоидомъ о трехъ осяхъ и что онъ не мѣняетъ своей формы въ зависимости отъ измѣненія симметріи кристаллическаго строенія. Этимъ скольженіе кристалла отличается отъ

<sup>1)</sup> См. выводъ эллипсоида деформации скольженія у *Thomson a. Tail. Treat. on nat. philos. I. 1879. p. 121.*

<sup>2)</sup> Нѣкоторое отдаленное подобіе представили бы явленія „трансляціи“ льда, какъ ихъ понималъ Мюгге если бы они происходили согласно его представленію, ср. § 227.

всѣхъ тѣхъ физическихъ явленій, къ которымъ примѣняли теорію эллипсоида, кромѣ развѣ нѣкоторыхъ упругихъ свойствъ кристалла.

§ 271. Однако, такое отличіе отчасти кажущееся, такъ какъ аналогія между другими физическими явленіями, къ которымъ примѣнялась теорія эллипсоида и даннымъ неполная. Въ то самое время, какъ въ явленіяхъ свѣта, теплоты, электричества матеріальная среда лишь служила мѣстомъ проявленія различныхъ физическихъ силъ и ея симметрія сказывалась только на измѣненіи того сопротивленія, какое оказывала она этимъ физическимъ процессамъ,—въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ движеніемъ самой матеріальной среды, совершающемся въ опредѣленной зависимости отъ симметріи ея строенія, но могущемъ мѣнять свой характеръ въ зависимости отъ симметріи. Въ тѣхъ веществахъ въ которыхъ происходятъ явленія скольженія, они могутъ быть выражены эллипсоидомъ деформаціи лишь такъ, что этотъ эллипсоидъ будетъ всегда эллипсоидомъ о трехъ осяхъ. Вліяніе симметріи будетъ сказываться лишь на положеніи этого эллипсоида по отношенію къ элементамъ симметріи, но не можетъ касаться измѣненія его формы. Представленіе о данномъ движеніи въ формѣ эллипсоида деформаціи есть лишь математической *пріемъ* изслѣдованія. Движенія происходятъ въ зависимости отъ опредѣленныхъ *плоскостей* въ кристаллѣ и только имъ, этимъ плоскостямъ, свойственно физическое значеніе съ точки зрѣнія законовъ даннаго движенія. Реальными величинами будутъ лишь круговыя сѣченія этого эллипсоида которыя совпадаютъ съ плоскостями скольженія, а не сами эллипсоиды деформаціи. (Ср. § 295).

§ 272. Нашей задачей исходя изъ этихъ основаній, будетъ являться найти тѣ положенія, какія можетъ занимать такой эллипсоидъ о трехъ осяхъ во всѣхъ 32 кристаллическихъ строеніяхъ. Этимъ самымъ опредѣлится положеніе плоскостей скольженія по отношенію къ разсматриваемымъ элементамъ симметріи. Прежде чѣмъ приступать къ такому изслѣдованію надо замѣтить, что невозможно этимъ путемъ отличить другъ отъ друга всѣ 32 строенія. Съ этой точки зрѣнія не будутъ отличаться строенія, обладающія и необладающія центромъ симметріи (такъ какъ въ эллипсоидѣ есть центръ симметріи) и можно различить этимъ путемъ maximum 11 строеній <sup>1)</sup>. Однако,

---

<sup>1)</sup> См. Liebisch. Phys. Kryst. 1891.

характеръ нѣкоторыхъ другихъ явленій скользянія позволить, повидимому, различить бѣльшее число строеній.

§ 273. Принимая во вниманіе лишь строенія, которыя отличаются другъ отъ друга при существованіи центра симметріи, мы имѣемъ слѣдующіи 11 отличныхъ другъ отъ друга группъ:

|                                                                    |   |                    |
|--------------------------------------------------------------------|---|--------------------|
| I. $3\lambda^4 \cdot 4L^3 \cdot 6L^2 \cdot c \cdot 3\pi \cdot 6P.$ | } | Правильная с.      |
| II. $3\lambda^3 \cdot 4L^3 \cdot c \cdot 3\pi.$                    |   |                    |
| III. $\lambda^6 \cdot 6L^2 \cdot c \cdot \pi \cdot 6P.$            | } | Гексагональная с.  |
| IV. $\lambda^6 \cdot c \cdot \pi.$                                 |   |                    |
| V. $\lambda^3 \cdot 3L^2 \cdot c \cdot 3P.$                        |   |                    |
| VI. $\lambda^3 \cdot c.$                                           |   |                    |
| VII. $\lambda^4 \cdot 4L^2 \cdot c \cdot \pi \cdot 4P.$            | } | Квадратная с.      |
| VIII. $\lambda^4 \cdot c \cdot \pi.$                               |   |                    |
| IX. $3\lambda^2 \cdot c \cdot 3\pi.$                               |   | Ромбическая с.     |
| X. $\lambda^2 \cdot c \cdot \pi.$                                  |   | Моноклиническая с. |
| XI. $c.$                                                           |   | Триклиническая с.  |

Эти одинадцать типовъ могутъ быть различены на основаніи явленій скользянія постольку, поскольку мы имѣемъ дѣло съ эллипсоидомъ деформации. Поэтому во всемъ дальнѣйшемъ изложеніи, нашей задачей будетъ опредѣлить положеніе эллипсоида деформации по отношенію къ элементамъ симметріи каждаго изъ этихъ одинадцати типовъ.

§ 274. Положеніе эллипсоида деформации извѣстно, когда опредѣлено положеніе трехъ его главныхъ осей. Осями эллипсоида являются три такіа взаимноперпендикулярныя направленія, которыя были до деформации перпендикулярными и остаются такими послѣ нея, такіе три діаметра шара, взаимная перпендикулярность которыхъ не исчезаетъ послѣ деформации. Изъ этихъ трехъ осей—одна наибольшая, другая наименьшая и третія—средняя. Въ данной деформации, мы имѣемъ слѣдующія отношенія <sup>1)</sup>).

Если  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$ —величины наибольшей, наименьшей и средней осей эллипсоида деформации и если величина діаметра шара равна 1, то  $\mu_2=1$ .

Легко вывести, что  $\mu_1=1/\mu_3$ .—Два круговыя сѣченія проходятъ

<sup>1)</sup> *Liebsch. Phys. Kr. 1891.*

черезъ эту среднюю ось  $\mu_2$  и ихъ положеніе опредѣляетъ положеніе плоскости скольженія, которая совпадаетъ съ однимъ изъ круговыхъ сѣченій. Средняя ось эллипсоида деформациі опредѣляетъ собою *направленіе* скольженія. Принимая во вниманіе лишь положеніе плоскости скольженія оставимъ, пока, безъ разсмотрѣнія положеніе направленія скольженія.

§ 275. Обратимся сперва къ первому типу и начнемъ разсмотрѣніе явленій скольженія со строеній, характеризующихся символомъ голоэдри правильной с., т. е.

$$4L^3 3L' 6L^2 \text{ с. 3 п. 6P.}$$

Сюда относится голоэдриа и гироэдрическая геміэдриа правильной системы.

Три оси симметріи 4-го порядка въ однородной деформациі, какъ были, такъ и остаются между собою перпендикулярными. Они неизбѣжно совпадаютъ съ главными осями эллипсоида деформациі <sup>1)</sup>, т. е. главныя сѣченія эллипсоида деформациі совпадаютъ съ плоскостями куба.

При такомъ расположеніи эллипсоида деформациі направленіе скольженія всегда будетъ совпадать съ одной изъ осей симметріи 4-го порядка. т. е. плоскостями скольженія или круговыми сѣченіями всегда будутъ плоскости лежащія въ зонѣ, осью которой является одна изъ осей симметріи 4-го порядка. Такого рода формами въ правильной системѣ могутъ быть лишь *ромбическій додекаэдръ* {110} или *пирамидальные кубы* {hko}.

Съ другой стороны, изъ самаго понятія о круговыхъ сѣченіяхъ слѣдуетъ, что они будутъ являться плоскостями всегда перпендикулярными къ тому главному сѣченію эллипсоида деформациі, въ которомъ лежатъ его наибольшая и наименьшая главныя оси. Въ данномъ случаѣ круговое сѣченіе или плоскость скольженія должна быть *перпендикулярна* плоскости куба. Такого рода простыми формами въ голоэдриі правильной системы, кромѣ куба, являются лишь плоскости ромбическаго додекаэдра и пирамидальныхъ кубовъ.

---

<sup>1)</sup> Такъ какъ только эти три направленія были и остались взаимноперпендикулярными послѣ деформациі и до нея.

§ 276. Такимъ образомъ, поскольку вѣрно наше основное положеніе, что главныя оси эллипсоида деформации совпадаютъ съ осями симметріи 4-го порядка, вѣренъ и выводъ, что *въ голоэдри и гироэдрической геміэдри правильной системы только плоскости {110} и {hko} могутъ являться плоскостями скольженія*. Всѣ до сихъ поръ наблюдавшіеся случаи вполне подтверждаютъ этотъ выводъ. Наиболе важентъ случай, когда {110} есть форма скольженія, т. к. сюда принадлежатъ всѣ до сихъ поръ болѣе точно констатированныя наблюденія скольженій голоэдри правильной системы. Разъ {110} есть форма скольженія, то *оба круговыхъ сѣченія* суть плоскости {110}. Въ этомъ легко убѣдиться изъ простаго разсужденія. Пусть Y и Z суть оси симметріи 4-го порядка, и въ то же время наименьшая и наибольшая оси эллипсоида. Въ этомъ же главномъ сѣченіи эллипсоида будетъ находиться и перпендикуляръ къ тому круговому сѣченію, которое является плоскостью скольженія, т. е. къ плоскости {110}, т. е. ось симметріи 2-го порядка опредѣленнымъ образомъ расположенная по отношенію къ Y и Z. Такъ какъ Y и Z суть не только оси эллипсоида, но и оси симметріи 2-го порядка кристалла, то, слѣдовательно, и перпендикуляръ къ другому круговому сѣченію долженъ быть осью симметріи 2-го порядка, иначе Y и Z не будутъ осями симметріи 2-го порядка. Другими словами, и второе круговое сѣченіе есть плоскость {110} и т. д.

§ 277. Очевидно, отсюда, что въ разсматриваемомъ случаѣ правильной системы *величина скольженія* не зависитъ ни отъ химическаго состава, ни отъ той силы, которая приложена для ея полученія. Она *одинакова* для всѣхъ безъ исключенія веществъ, которыя даютъ скольженіе по {110}, т. е. для NaCl, PbS, CaF<sub>2</sub>, граната, гидрата фосфорновольфрамовой кислоты и т. д. Для характеристики явленій скольженія Томсономъ были введены двѣ величины:  $\sigma$ —которая была названа Либисемъ *отношеніемъ сдвига или скольженія*, *Verhältniss d. Schiebung* и S—*величина скольженія* (Grösse d. Schiebung). Величина  $\sigma$  равна величинѣ большой оси эллипсоида скольженія <sup>1)</sup> т. е.  $\mu_1 = \frac{1}{\mu_2}$  (см. § 274)  $\mu_1 = \sigma$   $\mu_2 = \frac{1}{\sigma}$

а величина S =  $\sigma - \frac{1}{\sigma}$ .

<sup>1)</sup> Ср. *Liebesch.* I. с.



Для всѣхъ тѣлъ правильной системы со скольженіемъ по {110} и S и  $\sigma$  совершенно не зависятъ ни отъ химическаго состава, ни отъ силы, приложенной для производства скольженія и суть величины *постоянныя* для всѣхъ тѣлъ правильной системы.

Для нихъ вычисляется <sup>1)</sup>).

$$\sigma = \text{Cot}(z, p) = \text{Cot } 22^\circ 30', \quad \text{гдѣ } p \text{ есть плоскость куба.}$$

$$= 2.4142.$$

а величина скольженія;

$$S = \tau - \frac{1}{\sigma} = 2.0 —$$

Постоянство этихъ величинъ и ихъ независимость въ тѣлахъ правильной системы отъ вещества и приложенной силы не даетъ большихъ точекъ опоры, чѣмъ простое опредѣленіе положенія плоскости скольженія по отношенію къ элементамъ симметріи кристалла для выясненія характера происходящихъ движеній.

§ 278. Вліяніе явленій симметріи на ходъ скольженія въ тѣлахъ правильной системы должно однако сказываться не только въ опредѣленномъ положеніи плоскости скольженія. Такъ какъ физическій процессъ здѣсь состоитъ въ способности данного вещества при давленіи или при ударѣ передвигаться, скользить по плоскости {110} или {hko}—то, очевидно, *ось* плоскости {110} или {hko} должны обладать съ этой точки зрѣнія одинаковыми свойствами. Принципъ симметріи не будетъ нарушенъ только при условіи, что плоскости {110} или {hko} будутъ равнозначными въ этомъ отношеніи, какъ равнозначны онѣ во всѣхъ другихъ своихъ физическихъ свойствахъ въ гексаэдріи и гироэдрической геміэдріи правильной системы. Слѣдовательно шесть разныхъ по положенію <sup>2)</sup> плоскостей ромбическаго додекаэдра или 12 плоскостей какого нибудь пирамидальнаго куба должны одинаково легко являться плоскостями скольженія. Поэтому, если нѣтъ какихъ нибудь особыхъ условій въ приложеніи механической или другой силы, въ веществѣ должны происходить сразу скольженія по 6 или 12 плоскостямъ. Одновременное же скольженіе по нѣсколькимъ плоскостямъ вызываетъ (см. § 58) въ данномъ тѣлѣ образо-

<sup>1)</sup> См. *Liebisch*, I. с.

<sup>2)</sup> Т. е. параллельныя плоскости сдвигаются.

ваніе пустыхъ промежутковъ, каналовъ, идущихъ по опредѣленнымъ направлениамъ. Слѣдовательно, физическій процессъ скольженія въ идеальномъ однородномъ тѣлѣ этихъ двухъ строеній выразится (при скольженіи по 6 или 12 плоскостямъ) въ особой его структурѣ, въ особомъ характерѣ пористости, безъ нарушенія, въ общемъ сцѣпленія вещества. Геометрически законъ скольженія въ этихъ тѣлахъ правильной системы выразится сложной поверхностью, состоящею какъ бы изъ совокупности 3 эллипсоидовъ о трехъ осяхъ для скольженій по  $\{110\}$  и т. д. (см. ниже).

§ 279. Ни въ положеніи плоскостей скольженія, ни въ ихъ количествѣ не могутъ быть найдены различія между голоэдрией и гироэдрической геміэдрией правильной системы. Но явленія скольженія имѣютъ нѣкоторыя особенности, которыя позволяютъ заключать о существованіи такого различія. Для этого необходимо принять во вниманіе опредѣленное *направленіе* скольженія. Направленіе скольженія (§ 274) совпадаетъ здѣсь съ осями симметріи 4-го пор. Очевидно, въ голоэдрии скольженія по обоимъ направлениамъ оси симметріи 4-го пор. не могутъ отличаться по силѣ, которую необходимо приложить для полученія скольженія; они могутъ быть различны по силѣ въ гироэдрической геміэдрии правильной системы въ зависимости отъ направленія по какому происходитъ скольженіе оси симметріи 4-го порядка. Слѣдовательно, голоэдриа и гироэдриа правильной системы могутъ отличаться по явленіамъ скольженія.

§ 280. Вторая (§ 273) группа заключаетъ три строенія: тетраэдрическую геміэдрию, додекаэдрическую геміэдрию и тетартоэдрию правильной системы. Въ эллипсоидѣ деформации и здѣсь оси его совпадутъ съ тремя взаимноперпендикулярными осями симметріи (2-го порядка). Разсуждая также, какъ и въ предыдущей группѣ, очевидно легко убѣдиться, что здѣсь плоскостями скольженія могутъ быть лишь плоскости  $\{110\}$ ,  $\{hko\}$  и  $\{kho\}$ . Но въ отличіе отъ ранѣе разсмотрѣнной группы количество такихъ равнозначныхъ плоскостей или простыхъ формы скольженія могутъ быть различны. Очевидно, въ тетартоэдрии и додекаэдрической геміэдрии при скольженіи по  $\{kho\}$  — количество однозначныхъ (незавзаимнопараллельныхъ) плоскостей не 12, а всего 6. Въ тоже время оба эти строенія могутъ быть отличены другъ отъ друга благодаря существованію центра симметріи, т. к. сила, потребная при скольженіи по одной и той же оси симметріи

2-го пор., но по разнымъ ея направлѣніямъ, можетъ быть или одинакова (додекаэдрическая гемѣдрія) или различная (тетраэдрія). Тетраэдрическая гемѣдрія ни по положенію плоскости скольженія, ни по количеству равнозначныхъ плоскостей скольженія, ни по направленію скольженія, не можетъ быть отличена, очевидно, отъ гироэдрической гемѣдріи правильной системы. Такимъ образомъ принимая во вниманіе данныя явленія скольженія можно теоретически различить четыре строенія правильной системы.

§ 281. Третью группу (§ 273) представляютъ изъ себя строенія гексагональной системы: голоэдрія, гемиморфизмъ гексагональной системы и трапецоэдрическая гемѣдрія. Въ этихъ строеніяхъ одна изъ осей эллипсоида деформации совпадетъ съ осью симметріи 6-го порядка, а двѣ другія оси симметріи будутъ лежать въ плоскости перпендикулярной къ ней. Они или совпадутъ съ двумя осями симметріи 2-го порядка (голоэдрія и трапецоэдрическая гемѣдрія) или будутъ лежать въ плоскостяхъ симметріи (гемиморфизмъ гексагональной системы). Плоскости скольженія должны быть перпендикулярны одновременно двумъ изъ этихъ осей. Одна изъ плоскостей главнаго сѣченія всегда базопинакоидъ  $\{0001\}$ —двѣ другія суть плоскости призмъ, причемъ одна будетъ соответствовать плоскости  $\{10\bar{1}0\}$ , а другая плоскости  $\{12\bar{1}0\}$ . Если большая и малая ось эллипсоида деформации находятся въ  $\{0001\}$ , то плоскости скольженій будутъ *плоскостями призмъ*—не совпадающими, очевидно, съ главными сѣченіями эллипсоида деформации. Если большая или малая ось эллипсоида лежатъ въ  $\{10\bar{1}0\}$ , то плоскостями скольженія (круговыми сѣченіями эллипсоида) могутъ являться *лишь плоскости пирамидъ второго рода*. Напр. разъ  $(10\bar{1}0)$  есть плоскость главнаго сѣченія, въ которой находятся наибольшая и наименьшая оси эллипсоида деформации, то плоскостями скольженія могутъ быть  $(1\bar{2}11)$ ,  $(1\bar{2}12)$ ,...  $(1\bar{2}1n)$  или  $(1\bar{2}\bar{1}1)$ ...  $(1\bar{2}\bar{1}n)$ . Наконецъ если главное сѣченіе эллипсоида деформации, перпендикулярное его средней оси, представляетъ изъ себя плоскость  $\{10\bar{2}0\}$ , то плоскостями скольженія будутъ *плоскостями пирамидъ 1-го рода*. Никогда ни дигексагональные пирамиды (ни гексагональные трапецоэдры) *не могутъ* явиться плоскостями скольженія, т. к. въ такомъ случаѣ главныя оси эллипсоида деформации (его оси симметріи) не совпадутъ съ осями симметріи кристаллическаго строенія.

§ 282. Въ этихъ строевiяхъ *величина скользяшенiя* ( $\nu$ ) и *отношенiе скользяшенiя* ( $\sigma$ ) могутъ весьма сильно мѣняться для равныхъ веществъ и для разныхъ условiй скользяшенiя. Равнымъ образомъ количество разнообразныхъ простыхъ формъ и наклонъ простыхъ формъ другъ къ другу, являющихся формами скользяшенiя, сильно мѣняется въ различныхъ веществахъ. *Отличiе разныхъ строевiй* другъ отъ друга и здѣсь можетъ быть проведено довольно точно. Ясно, что количество плоскостей скользяшенiя тѣсно связанныхъ между собою, равнозначныхъ, одинаково въ голоэдри и трапецоэдрической гемiэдри; они отличаются здѣсь лишь свойствами однихъ и тѣхъ же направленiй скользяшенiя. Направленiями скользяшенiя здѣсь являются оси симметрiи 2-го пор. Въ голоэдри оба направленiя каждой оси равнозначны, а въ трапецоэдрической гемiэдри различны. Слѣдовательно, и сила вызывающая движенiе въ разные стороны по одной и той же оси симметрiи 2-го пор., можетъ быть различна.—Наконецъ, гемиморфизмъ гексагональной сист. не отличается по количеству одинаковыхъ плоскостей скользяшенiй, отъ этихъ двухъ строевiй, т. к. всѣ не параллельныя плоскости пирамидъ въ немъ всецѣло присутствуютъ. Онъ вполне идентиченъ съ точки зрѣнiя принимаемыхъ нами во вниманiя свойствъ скользяшенiя съ трапецоэдрической гемiэдри гексагональной системы.

§ 283. Четвертая группа состоитъ (§ 273) изъ пирамидальной гемiэдри гексагональной с., гемиморфизма трапецоэдрической гем. гексагон. с. и тригональной гем. Совершенно также и здѣсь одна ось эллипсоида совпадаетъ или съ осью симметрiи 6-го пор. (пирамид. гемiэдри и гемиморфизмъ) или съ осью симметрiи 3-го пор. (тригональная гемiэдри)—а двѣ другiя лежатъ въ плоскости, къ ней перпендикулярной и въ положенiи этихъ двухъ другихъ нѣтъ никакихъ ограниченiй, опредѣляемыхъ симметрiй. Положенiе только одного изъ главныхъ сѣченiй эллипсоида деформации строго опредѣлено и совпадаетъ съ  $\{0001\}$ —два же другiя сѣченiя могутъ быть не только параллельны призмамъ 1 и 2 рода, но и призмамъ 3-го рода. Положенiе направленiя скользяшенiя точно также опредѣлено не вполне, но оно всегда или параллельно или перпендикулярно вертикальной оси. Въ томъ случаѣ, когда плоскость главнаго сѣченiя эллипсоида, перпендикулярная средней оси эллипсоида, совпадаетъ съ  $\{0001\}$ , плоскостями скользяшенiя (круговыми сѣченiями эллипсоида) являются

плоскости *призмь*. Когда же это сѣченіе эллипсоида совпадаетъ съ плоскостью какой нибудь призмы, плоскостями скольженія могутъ явиться плоскости гексагональныхъ *пирамидь 1, 2 или 3-го рода* или аналогичныхъ имъ тригональныхъ пирамидъ въ тригональной геміэдріи гексагональной с.

§ 284. Отличіе другъ отъ друга этихъ 3-хъ строеній во первыхъ обуславливается отсутствіемъ возможнаго различія въ силѣ, потребной для скольженія по одной и той же линіи, въ строеніи обладающемъ центромъ симметріи т. е. въ пирамидальной геміэдріи. Оба остальныхъ строенія очевидно рѣзко отличаются другъ отъ друга благодаря количеству плоскостей скольженія тѣсно связанныхъ между собою элементами симметріи, т. к. напримѣръ, въ пирамидальной геміэдріи и гемиморфизмъ ( $k^6$ ) всегда есть 6 плоскостей пирамидъ одинаковыхъ по свойствамъ, а въ тригональной геміэдріи ихъ всего три и т. д.

§ 285. Пятый типъ (§ 273) состоитъ изъ ромбоэдрической геміэдріи, трапецовдрической тетартоэдріи, гемиморфизма геміэдріи и дитригональной геміэдріи гексагональной системы. Въ нихъ во всѣхъ одна изъ главныхъ осей эллипсоида деформации совпадаетъ съ осью симметріи 3-го пор., а двѣ другія лежатъ въ плоскости ей перпендикулярной. При этомъ, однако, только одна изъ нихъ совпадаетъ съ осью симметріи 2-го порядка или съ плоскостью симметріи. Другая же всегда ей перпендикулярна. Такое положеніе вызываетъ нѣкоторыя весьма важныя особенности въ кристаллографическихъ свойствахъ круговыхъ сѣченій эллипсоида, какъ мы увидимъ ниже. Главныя сѣченія эллипсоида будутъ—одно всегда  $\{0001\}$ , а два другихъ ему перпендикулярныхъ будутъ, очевидно, плоскостями *призмь*— $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{11\bar{2}0\}$  во всѣхъ этихъ трехъ строеніяхъ, подобно тому, какъ это наблюдалось въ голоэдріи гексагональной системы. Направленія скольженій или будутъ совпадать съ осями симметріи 2-го пор. или будутъ имъ перпендикулярны <sup>1)</sup>. Въ первомъ случаѣ, когда  $\{0001\}$  есть плоскость главнаго сѣченія эллипсоида деформации, перпендикулярная средней оси, плоскостями скольженія будутъ *призмь*—аналогично

<sup>1)</sup> Въ виду отсутствія веществъ кристаллизующихся въ дитригональной геміэдріи гексагон. сист. я оставлю этотъ случай безъ рассмотрѣнія—см. табл. II.

тому случаю, какой мы имѣли въ голоэдри (§ 281). Это будетъ наблюдаться во всѣхъ четырехъ строеніяхъ этой группы. Во второмъ случаѣ  $\{10\bar{1}0\}$  или  $\{11\bar{2}0\}$  явятся такимъ главнымъ сѣченіемъ. Разсмотримъ эти случаи болѣе внимательно для гемидри гексагон. с., трапецоэдрической тетартэдри и гемиморфизма. Если перпендикуляры къ круговымъ сѣченіямъ лежатъ въ плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ , то плоскостями скольженія будутъ *являться ромбоэдры 1-го рода*; если же плоскость главнаго сѣченія, перпендикулярная круговымъ сѣченіямъ, совпадаетъ съ  $\{10\bar{1}0\}$ , то плоскостями скольженія *будутъ являться пирамиды 2-го рода*. (ромб. гем. и гемим.) и *тригональныя пирамиды* въ трапецоэдрич. гем. Никакія другія простыя формы не могутъ являться плоскостями скольженія. До сихъ поръ эти явленія вполне аналогичны скольженіямъ въ голоэдри гексагональной с. (§ 281), но эта аналогія исчезаетъ, если обратить вниманіе на свойства круговыхъ сѣченій въ этихъ строеніяхъ.

§ 286. Разсмотримъ тотъ случай, когда одно круговое сѣченіе—плоскость скольженія—совпадаетъ съ плоскостью какого нибудь ромбоэдра перваго рода. Средней осью эллипсоида деформации будетъ при этомъ ось симметріи 2-го порядка, ось симм. 3-го порядка будетъ одной изъ главныхъ осей наибольшей или наименьшей, напр.  $Z$ —, а третья ось  $Y$ — не будетъ обладать никакими свойствами симметріи. Другое круговое сѣченіе дѣлаетъ съ  $Z$  или съ  $Y$ , тотъ же уголъ какъ плоскость скольженія, но эта плоскость можетъ не обладать одинаковыми свойствами съ плоскостью скольженія, т. к. ни  $Y$ , ни  $Z$  не являются осями симметріи 2-го пор. Такимъ образомъ здѣсь въ то самое время, когда одно круговое сѣченіе принадлежит одному ромбоэдру, другое круговое сѣченіе принадлежит другому и какъ было вычислено Мюггэ <sup>1)</sup> для кальцита и какъ можно теоретически вывести <sup>2)</sup> является съ *ирраціональными индексами*. Неизвѣстно, возможно ли скольженіе по такой плоскости или же это второе круговое сѣченіе не обладаетъ въ кристаллическомъ веществѣ реальнымъ, физическимъ значеніемъ, а является лишь слѣдствіемъ нашихъ математическихъ приемовъ. Опытомъ этотъ вопросъ не рѣшенъ, а съ точки зрѣнія теоріи строенія возможны оба рѣшенія. Совер-

<sup>1)</sup> См. *Mügge*. N. J. 1869. *Liesbach*. Grundr. Kryst. 1896.

<sup>2)</sup> Федоровъ. Зап. Мин. Общ. 28.

шенно иное будетъ когда  $\{10\bar{1}0\}$  явится главнымъ сѣченіемъ, а пирамида 2-го рода—круговымъ сѣченіемъ и плоскостью скольженія. Въ такомъ случаѣ ось симметріи 3-го пор. будетъ являться одной изъ главныхъ осей эллипсоида деформациі, перпендикулярныхъ средней оси эллипсоида, а ось симметріи 2-го порядка другою такой осью. Въ этомъ случаѣ, очевидно оба круговыхъ сѣченія должны быть кристаллографически идентичны, т. е. иначе ось симметріи 2-го пор. потеряла бы свои свойства оси симметріи 2-го пор. Слѣдовательно въ этомъ случаѣ оба круговыхъ сѣченія будутъ плоскостями пирамиды втораго рода. То же самое должно наблюдаться и для трапецоэдрической тетартоэдри и для гемиморфизма гексагональной системы.

§ 287. Отличіе между строеніями этой пятой группы, очевидно, заключается во 1-хъ въ количествѣ плоскостей скольженія идентичныхъ благодаря симметріи и во 2-хъ въ равенствѣ или различіи направлений скольженія. Этимъ путемъ всѣ строенія могутъ быть отличены другъ отъ друга и отъ другихъ, до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ, строеній гексагональной системы. Выводъ этотъ ясенъ изъ таблицы II и легко можетъ быть выведенъ логически.

§ 288. Шестая группа представляетъ изъ себя слѣдующія строенія: ортоэдрию и ромбоэдрическую тетартоэдрию гексагональной системы. Въ этихъ строеніяхъ, очевидно, мы имѣемъ большую аналогію съ 4-ой группой. Одной изъ главныхъ осей эллипсоида деформациі является здѣсь ось симметріи 3-го пор., но двѣ другія главныя оси лежатъ въ плоскости ей перпендикулярной безразлично, т. е. нѣтъ никакихъ явленій симметріи, которыя бы ограничивали ихъ расположеніе. Слѣдовательно и здѣсь направленіе скольженія всегда или параллельно или перпендикулярно оси симметріи 3-го пор., а плоскости скольженія или 1) любая изъ *призматическихъ* плоскостей (когда  $\{0001\}$  есть главное сѣченіе перпендикулярное къ круговымъ сѣченіямъ) или 2) любая изъ плоскостей *ромбоэдровъ 1, 2 или 3 рода*, если круговыя сѣченія перпендикулярны къ какимъ нибудь призматическимъ плоскостямъ. Очевидно, въ этихъ строеніяхъ оба круговыхъ сѣченія не могутъ одновременно совпадать съ плоскостями одного и того же или дополнительныхъ ромбоэдра—и обыкновенно лишь одно изъ нихъ будетъ совпадать съ кристаллографически возможной плоскостью ромбоэдра, а другое будетъ принадлежать къ :

плоскостямъ ромбоэдра съ ирраціональными числами индекса. Отличіе явленій скольженія обѣихъ строеній этой группы обусловливается отсутствіемъ въ оцдоэдріи центра симметріи (см. табл. II).

§ 289. Къ седьмой группѣ (§ 273) относятся слѣдующія строенія *квадратной системы*: голоэдрія, трапецоэдрическая геміэдрія, гемиморфизмъ и скаленоэдрическая геміэдрія. Въ нихъ одна изъ главныхъ осей эллипсоида деформация должна совпадать съ вертикальной осью, т. е. съ осью симметріи 4-го порядка (или 2-го въ скаленоэдрической геміэдріи). Двѣ другихъ главныхъ оси или идентичны съ осями симметріи 2-го порядка или лежатъ въ плоскостяхъ симметріи. Такимъ образомъ направленіе скольженія (т. е. средняя ось эллипсоида деформации) или всегда совпадаетъ съ направлениемъ вертикальной оси или совпадаетъ съ осями симметріи втораго порядка или по крайней мѣрѣ лежитъ въ плоскостяхъ симметріи. Главными сѣченіями эллипсоида являются всегда  $\{001\}$ , а два другихъ главныхъ сѣченія совпадаютъ или съ плоскостями  $\{110\}$  или  $\{100\}$ . Въ томъ случаѣ, когда главное сѣченіе перпендикулярное круговымъ сѣченіямъ совпадаетъ съ плоскостью  $\{001\}$ , плоскостями скольженія могутъ быть лишь плоскости *призмъ*. Въ тѣхъ случаяхъ, когда главное сѣченіе принадлежитъ къ  $\{110\}$ , круговыя сѣченія совпадаютъ съ плоскостями *пирамидъ 1-го рода*, а когда  $\{100\}$  явится главнымъ сѣченіемъ, то круговыми сѣченіями будутъ плоскости *пирамидъ 2-го рода*. Ни при какихъ условіяхъ круговыя сѣченія, а слѣдовательно и плоскости симметріи не могутъ совпадать съ плоскостями  $\{hkl\}$ . Круговыя сѣченія оба всегда принадлежатъ къ одной простой формѣ. Совершенно аналогично тому, что мы имѣли въ тѣлахъ правильной и гексагональной системы и здѣсь скольженіе съ одинаковой силой должно идти по всѣмъ плоскостямъ принадлежащимъ къ одной и той же простой формѣ и благодаря этому, во 1-хъ можетъ получиться внутри кристалла опредѣленная система каналовъ, идущихъ по опредѣленнымъ направленіямъ (§ 59) и въ 2-хъ можно различить другъ отъ друга разныя строенія этой группы. Наконецъ, благодаря отсутствію или присутствію центра симметріи отличаются направленія скольженія и равнымъ образомъ могутъ быть различимы разныя, сюда относящіяся, строенія (табл. II).

§ 290. *Восьмая группа* (§ 273) состоитъ изъ послѣднихъ строеній *квадратной системы*: пирамидальной геміэдріи, гемиморфизма



геміэдріи и наконецъ сфеноидической тетартоэдріи. Совершенно аналогично 4-ой и 6-ой группамъ, здѣсь зависитъ отъ симметріи лишь положеніе одной главной оси эллипсоида деформации, именно той, которая совпадаетъ съ осью симметріи 4-го порядка (или осью сложной симметріи 4-го порядка въ сфеноидической тетартоэдріи квадратной системы). Двѣ другихъ главныхъ оси эллипсоида деформации могутъ занимать любое положеніе по отношенію къ осямъ зонъ перпендикулярнымъ вертикальной оси. Одно изъ главныхъ сѣченій есть  $\{001\}$ , два другія совпадаютъ съ любымъ направлениемъ призмъ. Очевидно, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, плоскостями скольженія могутъ быть *призмы*, когда  $\{001\}$  перпендикулярна круговымъ сѣченіямъ, и затѣмъ *любая* пирамиды 1, 2 или 3-го рода (или соответственные сфеноиды) разъ какая нибудь плоскость призмъ перпендикулярна круговому сѣченію. Оба круговыхъ сѣченія всегда принадлежатъ къ одной и той же простой формѣ, когда вертикальная ось (т. е. всегда ось симметріи 2-го порядка) не совпадаетъ съ средней осью эллипсоида. Въ противномъ случаѣ оба круговыхъ сѣченія могутъ имѣть ирраціональные индексы, т. е. плоскости лишенные кристаллическаго значенія могутъ являться плоскостями скольженія. Подобно равнѣ рассмотрѣннымъ случаямъ всѣ эти строенія отличаются другъ отъ друга во 1-хъ по количеству равносѣнныхъ плоскостей скольженія, т. е. по количеству непараллельныхъ плоскостей простыхъ формъ, являющихся плоскостями скольженія и во 2-хъ по существованію центра симметріи и въ связи съ этимъ по измѣненію силы необходимой для скольженія въ связи съ направлениемъ скольженія (см. табл. II).

§ 291. Къ *девятому типу* относятся всѣ строенія ромбической системы. Главныя оси эллипсоида деформации совпадаютъ съ осями симметріи 2-го порядка или лежатъ въ плоскостяхъ симметріи. Слѣдовательно главными сѣченіями эллипсоида будутъ служить плоскости трехъ пинакоидовъ— $\{100\}$ ;  $\{001\}$  и  $\{010\}$ . Направленія скольженій будутъ совпадать съ кристаллическими осями, и потому *плоскостями скольженія* или круговыми сѣченіями эллипсоида могутъ быть лишь плоскости *призмъ, макродомъ и брахидомъ*. Никогда пирамида не можетъ быть плоскостью скольженія, т. к. никогда она не будетъ перпендикулярна главному сѣченію эллипсоида деформации. Оба круговыхъ сѣченія должны принадлежать къ одной и той же простой формѣ, ибо главныя оси эллипсоида совпадаютъ съ осями симметріи 2-го порядка

или съ плоскостями симметрии. Различныя строенія ромбической системы отличаются 1) по количеству равноцѣнныхъ плоскостей скольженія и 2) по направленію скольженія. Т. к. количество непараллельныхъ плоскостей въ домакахъ и призмахъ въ гемиморфизмѣ и гемиздріи ромбической системы одинаково, и оба они не имѣютъ центра симметріи, то они не отличимы другъ отъ друга при изученіи тѣхъ сторонъ явленій скольженія, которыя приняты нами во вниманіе (см. табл. II.) Очевидно и здѣсь мы будемъ имѣть правильно расположенныя системы каналовъ по отношенію къ кристаллическимъ осямъ, если явленія скольженія совершаются одновременно по нѣсколькимъ законамъ.

§ 292. *Къ десятой группѣ* отнесется все строенія моноклинической системы. Здѣсь расположеніе главныхъ осей эллипсоида значительно болѣе произвольное чѣмъ во всехъ ранѣе рассмотрѣнныхъ случаяхъ. Одна изъ осей всегда совпадаетъ съ осью симметріи 2-го пор. или лежитъ въ плоскости симметріи. Слѣдовательно  $\{010\}$  всегда одно изъ главныхъ сѣченій эллипсоида деформация, а два другихъ главныхъ сѣченія ему перпендикулярны, т. е. параллельны ортопинаккиду, базопинаккиду или гемипортодомамъ. Направленіе скольженій или параллельно или перпендикулярно оси симметріи 2-го пор. (или плоскости симметріи). Когда  $\{010\}$  будетъ главнымъ сѣченіемъ эллипсоида деформации перпендикулярнымъ къ круговымъ его сѣченіямъ, тогда ось симметріи 2 го пор., или вообще ось  $Y$ , явится средней осью эллипсоида. Круговыми сѣченіями эллипсоида будутъ *плоскости зоны ортооси*, т. е.  $\{100\}$ ,  $\{h0l\}$ ,  $\{\bar{h}0l\}$  или  $\{001\}$ . Такъ какъ въ этомъ главномъ сѣченіи нѣтъ никакихъ элементовъ симметріи, то оба круговыхъ сѣченія могутъ быть параллельны разнымъ простымъ формамъ и имѣть ирраціональное значеніе чиселъ индексовъ. Во второмъ случаѣ, когда какая нибудь изъ плоскостей зоны ортооси явится главнымъ сѣченіемъ перпендикулярнымъ къ круговымъ сѣченіямъ эллипсоида деформации, плоскостями скольженія могутъ служить разнообразныя простыя формы, дѣлающія прямой уголъ съ даннымъ главнымъ сѣченіемъ, т. е. различныя *призмы, клинодомы и пирамиды*. Въ тѣхъ случаяхъ, когда таковыя главнымъ сѣченіемъ эллипсоида деформации будутъ  $\{001\}$  или  $\{100\}$ , въ зависимости отъ обычнаго способа выбора основныхъ величинъ моноклинической системы, индексы этихъ круговыхъ сѣченій могутъ быть весьма сложными и имѣть ирраціональную величину чи-

сель, но въ отличіе отъ перваго случая здѣсь оба круговыхъ сѣченія должны принадлежать къ одной и той же простой формѣ, такъ какъ ось симметріи (или плоскость симметріи) есть одна изъ осей или сѣченій этого эллипсоида. Подобно раньше бывшимъ случаямъ различныя строенія моноклинической системы могутъ быть отличены другъ отъ друга: 1) количествомъ идентичныхъ плоскостей скольженія (очевидно только въ томъ случаѣ когда круговыя сѣченія перпендикулярны оси симметріи второго пор.) и 2) равенствомъ или различіемъ направленій скольженія по одной и той же линіи (см. табл. II).

§ 293. Наконецъ къ послѣднему 11-му классу, принадлежатъ оба строенія триклинической системы. Полное отсутствіе элементовъ симметріи, кромѣ центра симметріи, допускаетъ вполнѣ произвольное расположеніе эллипсоидовъ деформации въ пространствѣ. Всякая плоскость можетъ явиться плоскостью скольженія, всякое направленіе въ кристаллѣ можетъ быть направленіемъ скольженія. Въ этомъ отношеніи тѣла наименѣе симметрическія, триклинической системы, наиболѣе приближаются къ жидкостямъ, отличаясь отъ нихъ лишь тѣмъ, что, далеко не всѣ направленія въ кристаллѣ являются направленіями или плоскостями скольженій, хотя теоретически всякое направленіе въ кристаллѣ можетъ явиться направленіемъ скольженій съ различной (въ отличіе отъ жидкостей) легкостью. Очевидно, если одно круговое сѣченіе совпадаетъ съ кристаллографически возможною плоскостью, другое сѣченіе должно быть ирраціональнымъ, т. к. иначе тѣло принадлежало бы къ строеніямъ большей симметріи. Оба строенія триклинической системы отличаются лишь разными свойствами направленій скольженія по одной и той же линіи.

§ 294. Всѣ эти свойства, теоретически выведенныя, собраны въ слѣдующей таблицѣ № II.

## Т А Б Л И Ц А II.

### I. Правильная система:

|                                                          | Плюск.<br>скольж. | Колич.<br>пл. | Напр.<br>скольж. | Раз. или<br>раз. |
|----------------------------------------------------------|-------------------|---------------|------------------|------------------|
| 1. Голоэдрія (§ 275) $3\lambda^3 4L^3 6L^2$ с 3 π 6P.    | { (110) } 6       | 6             | $\lambda^3$      | + = —            |
|                                                          | { (hko) } 12      |               |                  |                  |
| 2. Гироздріч. геміэдрія (§ 275) $3\lambda^3 4L^3 6L^2$ . | { (110) } 6       | 6             | $\lambda^3$      | + ≈ —            |
|                                                          | { (hko) } 12      |               |                  |                  |
| 3. Тетраэдріч. гем. (§ 280) $3\lambda^2 4L^3 6P$ ....    | { (110) } 6       | 6             | $\lambda^2$      | " "              |
|                                                          | { (hko) } 12      |               |                  |                  |
| 4. Додекаэдріч. гем. (§ 280) $3\lambda^2 4L^3$ с 3 π.    | { (110) } 6       | 6             | $\lambda^2$      | + = —            |
|                                                          | { (hko) } 6       |               |                  |                  |
|                                                          | { (kho) } 6       |               |                  |                  |
|                                                          | { (kho) } 6       |               |                  |                  |
| 5. Тетартэдрія (§ 280) $3\lambda^2 4L^3$ .....           | { (110) } 6       | 6             | $\lambda^2$      | + ≈ —            |
|                                                          | { (hko) } 6       |               |                  |                  |
|                                                          | { (kho) } 6       |               |                  |                  |
|                                                          | { (kho) } 6       |               |                  |                  |

### II. Гексагональная система.

|                                                           |               |   |                                           |       |
|-----------------------------------------------------------|---------------|---|-------------------------------------------|-------|
| 6. Голоэдрія (§ 281) $\lambda^6 6L^2$ с π 6P. ....        | { (1010) } 3  | 3 | $\lambda^6$                               | + = — |
|                                                           | { (1120) } 3  |   |                                           |       |
|                                                           | { (hko) } 6   |   |                                           |       |
|                                                           | { (1011) } 6  |   |                                           |       |
| 7. Трапец. гем. (§ 281) $\lambda^6 6L^2$ .....            | { (1121) } 6  | 6 | $\lambda^2$                               | + = — |
|                                                           | { (1010) } 3  |   |                                           |       |
|                                                           | { (1120) } 3  |   |                                           |       |
|                                                           | { (hko) } 6   |   |                                           |       |
| 8. Гемиморф. гекс. с. (§ 281) $\lambda^6 6P$ .....        | { (1011) } 6  | 6 | $\lambda^2$                               | + ≈ — |
|                                                           | { (1121) } 6  |   |                                           |       |
|                                                           | { (1010) } 3  |   |                                           |       |
|                                                           | { (1120) } 3  |   |                                           |       |
| 9. Пирамид. гем. гекс. с. (§ 283) $\lambda^6$ с π...      | { (hko) } 6   | 6 | $\lambda^6$                               | + ≈ — |
|                                                           | { (1011) } 6  |   |                                           |       |
|                                                           | { (1121) } 6  |   |                                           |       |
|                                                           | { (1010) } 3  |   |                                           |       |
| 10. Гемиморфизмъ трапец. гем. гекс. с (§ 283) $\lambda^6$ | { (1120) } 3  | 3 | $\lambda^6$                               | + ≈ — |
|                                                           | { (hko) } 3   |   |                                           |       |
|                                                           | { (hki o) } 3 |   |                                           |       |
|                                                           | { (1011) } 6  |   |                                           |       |
|                                                           | { (1121) } 6  | 6 | въ плоск.<br>перпендик.<br>къ $\lambda^6$ | + ≈ — |
|                                                           | { (hki l) } 6 |   |                                           |       |
|                                                           | { (hki l) } 6 |   |                                           |       |

|                                                                                 | Плоск. сколько.                          | Колч. пл.   | Напр. сколько.                          | Рав. или разл.                 |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|--------------------------------|
| 11. Тригон. гем. гекс. с. — $\lambda^2 \pi$ . (§ 283) ...                       | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3           | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }<br>{ $hi\bar{1}l$ } | 3           | въ $\pi$                                | + $\approx$ —                  |
| 12. Ромбоэдрическая гемидрия гекс. $\lambda^3$ с 3 $L^3$ 3P сист. (§ 285) ..... | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3<br>3<br>6 | $\lambda^2$                             | + = —                          |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }                     | 3<br>6      | $\lambda^2$<br>въ $\pi$                 | + = —<br>+ = —                 |
| 13. Трапецоэдр. тетраэ. $\lambda^3$ 3L <sup>2</sup> (§ 285) ....                | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3<br>3<br>3 | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }                     | 3<br>6      | $\lambda^2$<br>въ $\pi$                 | + $\approx$ —<br>+ $\approx$ — |
| 14. Гемиморф. гем. гекс. с. — $\lambda^3$ 3P. (§ 285)                           | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3<br>3<br>3 | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }                     | 3<br>6      | перпен. P<br>въ P                       | + $\approx$ —                  |
| 15. Дитриг. гем. гекс. с. — $\lambda^3$ 3L <sup>2</sup> 3P $\pi$ (§ 285)        | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3<br>3<br>3 | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }                     | 6<br>6      | $\lambda^2$<br>въ P <sup>1</sup>        | + $\approx$ —                  |
| 16. Ромбоэд. тетраэ. гекс. с. $\lambda^3$ с. (§ 288).                           | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3<br>3<br>3 | $\lambda^2$                             | + = —                          |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }<br>{ $hi\bar{1}l$ } | 3<br>3<br>3 | въ плоск.<br>перпенд.<br>къ $\lambda^2$ | + = —                          |
| 17. Огдоэдриа гекс. с. (§ 288) $\lambda^3$ .....                                | { 1010 }<br>{ 1150 }<br>{ $hi\bar{5}o$ } | 3           | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |
|                                                                                 | { 1011 }<br>{ 1151 }<br>{ $hi\bar{1}l$ } | 3           | въ плоск.<br>перпенд.<br>къ $\lambda^2$ | + $\approx$ —                  |
| <i>III. Квадратная система.</i>                                                 |                                          |             |                                         |                                |
| 18. Гекзоэдриа (§ 289) $\lambda^3$ 4L <sup>2</sup> сп 4P. ....                  | { 110 }<br>{ 100 }<br>{ $hi\bar{o}$ }    | 2<br>2<br>4 | $\lambda^2$                             | + = —                          |
|                                                                                 | { 111 }<br>{ 101 }                       | 4<br>4      | $\lambda^2$                             | + = —                          |
| 19. Трапецоэдрич. гем. квадр. с. (§ 289) $\lambda^4$ 4L <sup>2</sup>            | { 110 }<br>{ 100 }<br>{ $hi\bar{o}$ }    | 2<br>2<br>4 | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |
|                                                                                 | { 111 }<br>{ 101 }                       | 4<br>4      | $\lambda^2$                             | + $\approx$ —                  |

|                                                         | Плоск.<br>скольж. | Колич.<br>пл. | Напр.<br>скольж. | Рав. или<br>разл. |                                         |               |
|---------------------------------------------------------|-------------------|---------------|------------------|-------------------|-----------------------------------------|---------------|
| 20. Гемиморфизмъ кв. с. $\lambda^4$ 4P (§ 289) . . . .  | 110               | 2             | $\lambda^4$      | + $\approx$ -     |                                         |               |
|                                                         | 100               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | hio               | 4             |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 111               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 101               | 4             |                  |                   | въ P                                    | + $\approx$ - |
| 101                                                     |                   |               |                  |                   |                                         |               |
| 21. Сфеноидич. гем. кв. с. $-\lambda^2$ 2L' 2P' (§ 289) | 110               | 2             | $\lambda^2$      | + $\approx$ -     |                                         |               |
|                                                         | 100               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | hio               | 4             |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 111               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 101               | 4             |                  |                   | $\lambda^2$                             | + $\approx$ - |
| 101                                                     |                   |               |                  |                   |                                         |               |
| 22. Пирамид. гем. кв. с. $\lambda^4$ с п (§ 290) . . .  | 100               | 2             | $\lambda^4$      | + $\approx$ -     |                                         |               |
|                                                         | 110               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | hio               | 2             |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 101               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 111               | 4             |                  |                   | въ п                                    | + $\approx$ - |
| hil                                                     |                   |               |                  |                   |                                         |               |
| 23. Гемиморф. гем. кв. с. $\lambda^4$ (§ 290) . . . . . | 100               | 2             | $\lambda^4$      | + $\approx$ -     |                                         |               |
|                                                         | 110               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | hio               | 4             |                  |                   | въ плоск.<br>перпенд.<br>къ $\lambda^4$ | + $\approx$ - |
|                                                         | 101               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 111               | 4             |                  |                   | въ плоск.<br>перпенд.<br>къ $\lambda^4$ | + $\approx$ - |
| hil                                                     |                   |               |                  |                   |                                         |               |
| 24. Сфеноидич. тетраг. кв. с. (§ 290) $\lambda^4$ . . . | 100               | 2             | $\lambda^4$      | + $\approx$ -     |                                         |               |
|                                                         | 110               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | hio               | 2             |                  |                   | въ плоск.<br>перпенд.<br>къ $\lambda^4$ | + $\approx$ - |
|                                                         | 101               |               |                  |                   |                                         |               |
|                                                         | 111               | 2             |                  |                   | въ плоск.<br>перпенд.<br>къ $\lambda^4$ | + $\approx$ - |
| hil                                                     |                   |               |                  |                   |                                         |               |

*IV. Ромбическая система.*

|                                                     |     |   |             |               |
|-----------------------------------------------------|-----|---|-------------|---------------|
| 25. Голкоэдриа $3\lambda^2$ с 3 п (§ 291) . . . . . | hio | 2 | $\lambda^2$ | + = -         |
|                                                     | 101 |   |             |               |
|                                                     | okl | " |             |               |
| 26. Геміэдриа $3\lambda^2$ . . . . .                | hio | 2 | $\lambda^2$ | + $\approx$ - |
|                                                     | 101 |   |             |               |
|                                                     | 011 | " |             |               |
| 27. Гемиморфизмъ $\lambda^2$ 2P . . . . .           | h10 | 2 | $\lambda^2$ | + $\approx$ - |
|                                                     | 101 |   |             |               |
|                                                     | 011 | " |             |               |

*V. Моноклиническая система.*

|                                                  |     |   |             |       |                   |       |
|--------------------------------------------------|-----|---|-------------|-------|-------------------|-------|
| 28. Голкоэдриа $\lambda^2$ с п (§ 292) . . . . . | 100 | 1 | $\lambda^2$ | + = - |                   |       |
|                                                  | 001 |   |             |       |                   |       |
|                                                  | h0l | 2 |             |       | перп. $\lambda^2$ | + = - |
|                                                  | ihl |   |             |       |                   |       |
|                                                  | hol | 2 |             |       | перп. $\lambda^2$ | + = - |
| hko                                              |     |   |             |       |                   |       |

|                                 | Плоск.<br>скольж. | Кол-в.<br>пл. | Напр.<br>скольж.                    | Рав. или<br>раз. |
|---------------------------------|-------------------|---------------|-------------------------------------|------------------|
| 29. Геміэдрія $\lambda^2$ ..... | 100               | } 1           | $\lambda^2$                         | + $\approx$ -    |
|                                 | 001               |               |                                     |                  |
|                                 | h0l               |               |                                     |                  |
|                                 | hko               |               |                                     |                  |
| 30. Геміморфалъ $\pi$ .....     | 101               | } 2           | Напр.<br>перпенд.<br>въ $\lambda^2$ | + $\approx$ -    |
|                                 | hkl               |               |                                     |                  |
|                                 | 100               |               |                                     |                  |
|                                 | 001               |               |                                     |                  |
| 30. Геміморфалъ $\pi$ .....     | hol               | } 1           | Перпенд.<br>въ $\pi$                | + $\approx$ -    |
|                                 | hko               |               |                                     |                  |
|                                 | 101               |               |                                     |                  |
|                                 | hkl               |               |                                     |                  |
| 30. Геміморфалъ $\pi$ .....     | hkl               | } 2           | въ $\pi$                            | + $\approx$ -    |
|                                 | hol               |               |                                     |                  |
|                                 | hko               |               |                                     |                  |
|                                 | 101               |               |                                     |                  |

VI. Триклиническая система

|                                  |     |     |          |               |
|----------------------------------|-----|-----|----------|---------------|
| 31. Голоэдрія (§ 293) с .....    | 100 | } 1 | Безразл. | + = -         |
|                                  | 001 |     |          |               |
|                                  | 010 |     |          |               |
|                                  | hko |     |          |               |
|                                  | kol |     |          |               |
|                                  | okl |     |          |               |
| 32. Геміэдрія $\infty L^1$ ..... | 100 | } 1 | "        | + $\approx$ - |
|                                  | 001 |     |          |               |
|                                  | 010 |     |          |               |
|                                  | hko |     |          |               |
|                                  | kol |     |          |               |
|                                  | okl |     |          |               |

§ 295. Если сравнить эту 2-ую таблицу, въ которой находятся теоретически возможные положенія плоскостей скольженія съ таблицей I, въ которой сосредоточены наблюдавшіеся положенія плоскостей скольженія, то мы получимъ полное совпаденіе и нѣтъ ни одного факта, который бы противорѣчилъ сдѣланнымъ нами выводамъ. Это уже служитъ нѣкоторымъ подтвержденіемъ правильности употребленнаго приѣма опредѣленія положенія плоскостей скольженія. Этотъ приѣмъ и этотъ выводъ вѣренъ постольку, поскольку правильны положенія, выбранныя нами для главныхъ осей эллипсоидовъ деформации. Это однако является необходимымъ и неизбежнымъ слѣдствіемъ принципа, лежащаго въ основѣ всей кристаллографіи, который гласитъ, что элементы симметріи сохраняютъ свое значеніе для *всѣхъ* свойствъ кристалла. А потому, въ веществахъ триклинической, ромбической и моноклинической системы, гдѣ количество элементовъ

симметрии строения равно или меньше количества элементов симметрии эллипсоида, въ расположеніи этихъ эллипсоидовъ деформации не можетъ быть сомнѣнія. Нѣкоторыя сомнѣнія могли бы возникнуть для строеній обладающихъ большей симметрией, чѣмъ симметрия эллипсоида о трехъ осяхъ. При неизмѣнности формы даннаго эллипсоида мы здѣсь имѣемъ какъ бы исключеніе изъ основнаго положенія. Кажется, будто нѣкоторые элементы симметрии въ данномъ явленіи потеряли свои свойства. Это является, однако, лишь кажущимся случаемъ, т. к. благодаря симметрии, скольженіе должно происходить одновременно по нѣсколькимъ плоскостямъ одной и той же простой формы и полученная сложная фигура будетъ вполне отвѣчать симметрии строения. Разсмотрѣніе же явленія, какъ бы происходящимъ по *одной* плоскости данной простой формы есть логическій приѣмъ изслѣдованія, неизбѣжно нарушающій симметрію строения <sup>1)</sup>. Для того, чтобы не сдѣлать коренной логической ошибки, необходимо правильно выбрать расположеніе главныхъ осей тѣхъ эллипсоидовъ деформации, на которые мы мысленно разбиваемъ сложную поверхность скольженія <sup>2)</sup> для полученія скольженія по *одной* плоскости. Очевидно, какую бы форму ни имѣла эта поверхность скольженія—что для насъ въ данномъ случаѣ безразлично <sup>3)</sup>—всѣ элементы симметрии эллипсоида деформации должны совпадать съ неменьшими элементами симметрии кристалла, т. к. элементы симметрии эллипсоида деформации суть въ то же время *неменьшіе* элементы симметрии поверхности скольженія. При принятіи этого положенія, вытекающаго изъ основныхъ свойствъ симметрии кристалла, слѣдуетъ, что иныхъ расположеній эллипсоидовъ деформации *въ квадратной и иквизональной системахъ*, кромѣ принятыхъ

<sup>1)</sup> Очевидно, напр. въ правильной системѣ не можетъ быть ни одного явленія, которое не обладало бы идентичными свойствами по отношенію минимумъ къ *тремъ* плоскостямъ сразу. Пренебреженіе этимъ логически неизбѣжнымъ положеніемъ приводило къ многонѣ трудностямъ или неясностямъ, напр., въ явленіяхъ двойниковыхъ сростаній и т. д. См. мои лекціи кристаллографии М. 1894.

<sup>2)</sup> Подъ *поверхностию* скольженія мы будемъ подразумѣвать ту сложную фигуру, которая получится при скольженіи по *всѣмъ* плоскостямъ скольженія простой формы согласно симметрии.

<sup>3)</sup> Эти сложные поверхности, какъ легко сообразить, почти совпадаютъ съ формою поверхностей коэффициентовъ растяженія описанныхъ Финстервальднеромъ См. *Finsterwäldner. Sitz. Bayer. Akad.*



нами, быть не может, т. к. иных систем трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии или осей симметрии не ниже 2-ой тамъ нѣтъ. Нѣсколько сложнѣе явленія лишь въ *правильной системѣ*. Здѣсь есть нѣсколько системъ взаимноперпендикулярныхъ осей симметрии порядка не ниже 2-го, а потому, можно было бы предполагать, что въ этой системѣ могутъ быть иныя расположенія эллипсоидовъ деформации, кромѣ указанныхъ въ §§ 275—280. Кромѣ того комплекса взаимноперпендикулярныхъ осей симметрии 4-го или 2-го пор., который принять нами въ соображеніе, въ *правильной системѣ* мы имѣемъ еще комплексъ  $L^4 2L^2$ .

Но очевидно, это немыслимо для додекаэдрической геміэдри и тетартоэдри *правильной системы*, гдѣ инаго выбора, кромѣ сдѣланнаго, быть не можетъ. Но и въ голоэдри или другомъ строеніи обладающемъ этимъ комплексомъ осей симметрии, нельзя принять его безъ нарушенія основныхъ принциповъ симметрии, т. к. этимъ вводится различіе между равными осями симметрии 4-го или 2-го пор., въ дѣйствительности не существующее.

§ 296. Полное согласіе теоретическихъ выводовъ съ фактами заставляетъ признать не только возможность существованія выведенныхъ плоскостей скольженія, но не менѣе важный для насъ, отрицательный фактъ *отсутствія* иныхъ плоскостей скольженія. А отсюда слѣдуетъ между прочимъ тотъ выводъ, что двойники по плоскостямъ напр.  $\{111\}$  въ *правильной системѣ*,  $\{hkl\}$  въ ромбической системѣ и т. д. не могли образоваться путемъ скольженія.

## Г Л А В А V.

### Нѣкоторые частные выводы изъ явленій скольженія.

§ 297. Такимъ образомъ, мы видѣли, что подь вліяніемъ внѣшней силы твердое однородное вещество обладаетъ способностью — прежде чѣмъ измѣнять свой объемъ или прежде чѣмъ деформироваться съ потерей однородности (т. е. развивать «упругія» силы) перемѣщаться, двигаться по извѣстнымъ направленіямъ безъ разрыва связи между частицами. При этомъ изученіе плоскостей, по которымъ могутъ скользить эти частицы, или направленій, по которымъ могутъ происходить такіа передвиженія, показало, что ихъ немного, причемъ, напр., въ правильной системѣ такіа скольженія происходятъ лишь параллельно тремъ взаимноперпендикулярнымъ направленіямъ, а плоскости скольженія совпадаютъ лишь съ плоскостями 2-хъ простыхъ формъ — ромбическаго додекаэдра и пирамидальнаго куба и т. д. Эти направленія не зависятъ ни отъ состава тѣла, ни отъ внѣшней силы, а находятся въ тѣсной и опредѣленной связи съ симметрией строенія. Совершенно аналогично движеніямъ, какія легко даютъ жидкія массы вещества — скольженія твердаго вещества происходятъ подь вліяніемъ самыхъ разнообразныхъ силъ.

§ 298. До сихъ поръ съ несомнѣнностію доказано, что въ немъ подь вліяніемъ неправильнаго давленія, т. е. всякаго воздѣйствія механическихъ силъ или неравномѣрнаго нагрѣванія часто происходятъ совершенно ясныя явленія скольженія. Но кромѣ того несомнѣнно есть другія причины, вызывающія скольженія. И въ послѣднее время накопились факты, не позволяющіе объяснить нѣкоторыя явленія скольженія ни внѣшнимъ давленіемъ, ни неоднороднымъ нагрѣваніемъ. Такъ уже Шарффъ <sup>1)</sup> указалъ, что закрученные кристаллы гипса иногда

<sup>1)</sup> *Scharff. Ueb. Gypspath. Fr. 1871.*

находятся въ такихъ условіяхъ, которыя исключаютъ дѣйствіе давленія при ихъ образованіи—они находятся или въ пустотахъ или въ мягкихъ рыхлыхъ породахъ. Точно также скрученные кварцы <sup>1)</sup> лежатъ нерѣдко свободно въ пустотахъ и образованы со всѣхъ сторонъ. (§ 154). Точно также друзы сѣдлообразныхъ кристалловъ доломита (§ 170), сидерита (§ 199) и т. д. образуются въ пустотахъ безъ прикосновенія съ посторонними твердыми тѣлами. Наконецъ есть прямыя наблюденія, напр. Вульфа <sup>2)</sup>, надъ образованіемъ скольженій въ кристаллахъ азотнокислаго натрія при условіяхъ вполнѣ исключających простое давленіе—въ растворахъ, при ростѣ кристалловъ. Въ последнее время П. В. Еремѣевымъ <sup>3)</sup> были указаны нѣкоторые факты изъ строенія кристалловъ желѣзнаго блеска и діопсида, которые приводятъ его къ мнѣнію, что «отдѣльности» и «полисинтетическая штриховка» въ этихъ случаяхъ не могли образоваться путемъ давленія. Хотя часть этихъ фактовъ можетъ получить объясненіе въ давленіи газообразныхъ продуктовъ или въ не однородномъ нагрѣваніи, но все же едвали можно объяснить такъ всѣ эти явленія.

Наконецъ среди явленій кристаллическаго строенія существуютъ такіе факторы, которые должны связываться въ явленіяхъ скольженія, вліяніе которыхъ почти не принималось нами во вниманіе, т. к. констатированіе ихъ представляетъ для насъ нѣкоторыя трудности.

§ 299. Однимъ изъ такихъ факторовъ является измѣненіе поверхностнаго слоя кристалла; оно выражается въ опредѣленномъ правильномъ натяженіи, давленіи, которое оказываетъ поверхностной слой кристалла на внутренніе его слои <sup>4)</sup>. Явленіями поверхностныхъ натяженій я пытался объяснить измѣненіе въ направленіи плоскостей разломовъ, которое наблюдается въ нѣкоторыхъ случаяхъ вблизи поверхности (см. § 57). Мы имѣемъ въ тоже самое время многочисленныя и разнообразныя наблюденія, которыя указываютъ намъ на цѣлый рядъ механическихъ деформаций, производимыхъ благодаря измѣненію поверхностнаго слоя. Таковы изгибанія и деформации три-

<sup>1)</sup> См. *Tschermak. Ueb. gewund. Bergkryst. W. 1894.*

<sup>2)</sup> *Wulff. Sitz. Berlin. Akad. 1895.*

<sup>3)</sup> *Еремѣевъ. Зап. Минер. Общ. 33. Проток. стр. 19—21 Спб. 1895.*

<sup>4)</sup> См. объ этомъ §§ 48 и др., а также *Brillouin. Ann. ch. et phys. 1895.* Подробнѣе этотъ вопросъ послужитъ предметомъ II-ой части этихъ Физ. Кр. этюдовъ.

хитовъ, тонкихъ иглистыхъ кристалловъ разныхъ веществъ, деформации разныхъ плоскостей кристалла, фигуръ вытравленія и т. д. <sup>1)</sup>. Значительное количество этихъ явленій, совершенно аналогичныхъ изгибамъ, искривленіямъ и т. д. получаемымъ при скользяніи, указываетъ на то, что поверхностное натяженіе способно производить въ иныхъ случаяхъ такія же деформации, какія производятъ давленіе или нагрѣваніе <sup>2)</sup>. Есть и другіе факты среди явленій скользянія которые, мнѣ кажется, не могутъ получить иного объясненія. Они прямо указываютъ на скользянія происходящія подъ вліяніемъ поверхностнаго натяженія.

§ 300. Еще первые изслѣдователи относящихся сюда явленій, замѣтили сперва въ оптическихъ свойствахъ связанныхъ какъ мы видѣли со скользяніемъ (см. § 66), что черезъ нѣкоторое время послѣ измѣненія ихъ подъ вліяніемъ давленія или нагрѣванія—часто происходитъ вновь возвращеніе къ прежнимъ оптическимъ свойствамъ. Тоже самое было наблюдаемо и по отношенію къ перемѣщенію вещества при скользяніи подъ вліяніемъ давленія. Наконецъ тоже самое наблюдается чрезвычайно рѣзко при полученіи фигуры нагрѣва, гдѣ повидимому свойства поверхностнаго слоя играютъ первостепенную роль. Въ фигурахъ удара поверхность кристалла механически легко разрушается тогда какъ въ фигурахъ нагрѣва приходится преодолевать сильное и рѣзкое вліяніе поверхностнаго слоя. Этимъ вызывается большая капризность фигуръ нагрѣва. Фигуры нагрѣва получаютъ ясно гораздо легче на свѣже взломанныхъ плоскостяхъ спайности, чѣмъ на поверхностяхъ, пролежавшихъ хотя бы нѣсколько минутъ на воздухѣ. Такъ они лучше получаютъ при этихъ условіяхъ въ каменной соли; въ сильвинѣ мнѣ удалось ихъ получать только этимъ путемъ. Большая легкость ихъ образованія при употребленіи горячихъ жидкостей (сплавовъ, перловъ) также указываетъ на необходимость болѣе близкаго соприкосновенія, преодоленія поверхностнаго слоя. Наконецъ тоже самое можно прослѣ-

---

<sup>1)</sup> Они получаютъ вообще легко слабымъ нагрѣваніемъ (въ нѣкоторыхъ веществахъ отъ теплоты руки и т. д.) почти всякаго сильно вытянутаго кристалла.

<sup>2)</sup> Вліяніе поверхностныхъ чертанихъ на явленія оптическихъ аномалій по-видимому указываетъ на то же самое.

дять на чрезвычайно быстромъ исчезновеніи или измѣненіи фигуры нагрѣва вскорѣ послѣ ея образованіи. Такое исчезновеніе или измѣненіе лучше всего изучать на кристаллахъ исландскаго шпата. Вскорѣ послѣ своего образованія обыкновенно эта фигура претерпѣваетъ рядъ измѣненій; части ея исчезаютъ, отдѣльныя пластинки сливаются, а иногда она совсѣмъ *безслѣдно* пропадаетъ и ни оптически, ни на глазъ, конечно, нельзя найти того мѣста, въ которомъ произошло раньше передвиженіе. Подобное явленіе еще сильнѣе и быстрѣе происходитъ при полученіи фигуръ нагрѣванія въ натровой селитрѣ, иногда въ сильвинѣ и т. д.

§ 301. Всѣ эти наблюденія указываютъ, что существуетъ какая то сила въ кристаллѣ, которая вызываетъ обратный ходъ явленія—нарушаетъ установившееся равновѣсіе и возвращаетъ кристаллъ въ его прежній видъ, въ прежнее состояніе равновѣсія. Это обратило на себя вниманіе первыхъ же изслѣдователей скольженій—Рейша <sup>1)</sup> Розе и др. Ихъ объясненіе наиболѣе рѣзко выражено Малляромъ <sup>2)</sup> и Гротомъ <sup>3)</sup>. Кристаллъ представляетъ изъ себя, по ихъ представленію, опредѣленную сътчатую систему, которая можетъ находиться въ немногихъ опредѣленныхъ положеніяхъ устойчиваго равновѣсія. При двойниковыхъ сростаніяхъ, а равно и при скольженіяхъ она изъ одного положенія равновѣсія переходитъ въ другое положеніе. Въ тѣхъ случаяхъ когда она при движеніи не доходитъ до нѣкотораго предѣла, она возвращается въ прежнее состояніе, если же она превзойдетъ этотъ предѣлъ; извѣстное среднее положеніе, она неизбѣжно доходитъ до новаго положенія равновѣсія и не можетъ возвратиться въ старое. Такимъ образомъ въ этомъ объясненіи предпологается, что обратное движеніе происходитъ лишь тогда, когда вещество при скольженіи не доходитъ до своего втораго положенія равновѣсія. Этому, однако, противорѣчатъ факты. Во всѣхъ наблюденіяхъ скольженій, можно убѣдиться путемъ изслѣдованія вещества въ поляризованномъ свѣтѣ, что тѣ проявленія скольженія, которыя позже исчезаютъ, или измѣняются (§ 100), ничѣмъ не отличаются отъ обычныхъ явленій скольженія. А такое отличіе несомнѣнно болѣе или

<sup>1)</sup> *Mallard*. Bull. Soc. Min. 1885.

<sup>2)</sup> *Grotth*. Physik. Kr. 1895.

<sup>3)</sup> *Reusch*. Monatsber. Berl. Ak. 1872.

менѣе рѣзко проявилось бы въ оптическихъ свойствахъ, если бы общепринятое объясненіе было вѣрно.

§ 302. Такимъ образомъ причина этого явленія должна быть иная. Между тѣмъ, т. е. для каждаго скольженія потребна извѣстная затрата силы, (§ 109) то, очевидно, оно не можетъ происходить въ однородномъ тѣлѣ само собою. Въ ту ли, въ другую ли сторону (§ 229) будетъ происходить скольженіе, оно все равно требуетъ для своего произведенія опредѣленной затраты силы. Единственной<sup>1)</sup> силой какая можетъ здѣсь проявляться будетъ невеликая однородность<sup>2)</sup> кристалла, измѣненіе свойствъ его поверхности. Только такая неполная однородность вещества въ связи съ натяженіемъ поверхности кристалла можетъ вызывать здѣсь обратный ходъ процесса. А разъ она вызываетъ обратный ходъ его, то, она въ другихъ случаяхъ можетъ являться первой причиной деформаций путемъ скольженія кристалловъ, происхожденіе которыхъ загадочно.

§ 303. Но въ свойствахъ твердаго вещества въ природѣ есть другія условія, неизбежно вызывающія въ немъ скольженія. Это явленія связанныя съ *селичиною* кристалла. До сихъ поръ не разрѣшеннымъ теоретически вопросомъ является вопросъ о предѣльныхъ размѣрахъ вполне однороднаго кристалла отдѣльнаго кристаллическаго индивидуума, если можно такъ выразиться, не двойника и не сростка. Можетъ ли вполне однородный кристаллъ достигать любыхъ размѣровъ? Нѣтъ ли явленій, которыя строго ограничиваютъ размѣры кристаллическаго однороднаго вещества? Для химически чистыхъ жидкостей<sup>3)</sup> мы повидимому имѣемъ случаи такихъ однородныхъ скопленій матеріи, которыя въ своихъ размѣрахъ ограничиваются лишь внѣшними препятствіями. Неизбѣжнымъ ограниченіемъ размѣровъ для кристалловъ является ихъ неполная однородность, благодаря присутствію измѣненнаго<sup>4)</sup> поверхностнаго слоя<sup>4)</sup>. Не главную несомнѣнно дѣйствующую

<sup>1)</sup> Если допустить здѣсь проявленіе „упругихъ“ силъ кристалла сопротивленія внутренняго вещества его, надо предположить нарушеніе однородности кристалла, что противорѣчитъ характеру явленій скольженія.

<sup>2)</sup> См. въ высшей степени замѣчательную статью *Томсона* о разнородности вещества и ея значеніи для объясненія „молекулярныхъ силъ“. *W. Thomson. Popular Lectures. I.*

<sup>3)</sup> Вліяніе явленій тяготѣнія или діализа на растворы несомнѣнно.

<sup>4)</sup> Въ жидкостяхъ эта поверхностная пленка безграницна.

причину уничтожающую полную однородность даннаго кристалла выше извѣстнаго размѣра представляютъ явленія скольженія. Нельзя считать однороднымъ тѣломъ кристаллъ, отдѣльныя части котораго ориентированы въ пространствѣ различно. Всякій двойникъ, сростокъ, взятый какъ нѣчто цѣлое, не является однороднымъ тѣломъ. Слѣдовательно и всякій кристаллъ, часть котораго передвинута въ другое положеніе, благодаря скольженію, не можетъ считаться въ цѣломъ вполне однороднымъ тѣломъ. Только та его часть, которая не сдвинута или сдвинутая часть отдѣльно взятая, являются однородными.

§ 304. Между тѣмъ, понятно, что отдѣльныя части кристалла, благодаря тяготѣнію будутъ оказывать опредѣленное давленіе на другія его части. Нижніе слои кристалла будутъ находиться подъ давленіемъ верхнихъ слоевъ его и разъ только это давленіе достигнетъ опредѣленной величины, они передвинутся. Этотъ процессъ совершенно аналогиченъ расплзанию твердыхъ неоднородныхъ массъ, онъ аналогиченъ гидростатическому давленію жидкостей, но отличается отъ этого давленія лишь тѣмъ, что идетъ различно по разнымъ направленіямъ. Слѣдовательно при давленіи верхнихъ частей кристалла *нижняя его часть находится въ сдвинутомъ положеніи*<sup>1)</sup>. Разберемъ одинъ изъ простыхъ случаевъ. Представимъ себѣ вещество строенія  $\lambda^3 L^3 c 3P$  — кристаллизующееся въ формѣ ромбоэдра. Положимъ, ромбоэдръ этого вещества  $\{10\bar{1}1\}$  легко даетъ скольженія по  $\{01\bar{1}2\}$  — какъ это мы видѣли въ случаѣ кальцита, натровой селитры и т. д. Положимъ его на ребро или на плоскость  $\{01\bar{1}2\}$ . Верхніе слои давятъ на нижніе слои кристалла и очевидно это давленіе будетъ зависѣть отъ массы кристалла и, слѣдовательно, отъ его размѣровъ. Пусть давленіе верхнихъ слоевъ на нижніе слои равно  $P$ . Свойства вещества таковы, что при давленіи минимальномъ  $p$ , начинается скольженіе по плоскости  $\{01\bar{1}2\}$  нѣкотораго объема— $q$ — вещества. Очевидно при давленіи  $P$ —если не будетъ никакихъ препятствующихъ явленій и если скольженіе не зависитъ отъ массы передвигаемаго вещества—объемъ передвинутаго кристалла будетъ равенъ (назовемъ его  $v$ ).

<sup>1)</sup> Конечно, благодаря наклону плоскостей скольженія къ направленію силы тяжести явленіе не ограничивается поверхностью перпендикулярною отвѣсу.

$$v = q P/p.$$

Слѣдовательно прежній кристаллъ объема  $V$  распался на двѣ части, находящихся въ опредѣленномъ положеніи  $v$  и  $v'$  (гдѣ  $v' = V - v$ ).

Каковы бы ни были относительныя значенія этихъ величинъ, во всякомъ случаѣ размѣры вполнѣ однороднаго твердаго тѣла *не могутъ* быть *безразличны* и при данномъ строеніи и положеніи этого тѣла они будутъ выражаться величиной  $v'$ .

§ 305. Можно до извѣстной степени примѣнить эти разсужденія къ опредѣленію размѣровъ однородныхъ кристалловъ  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  (см. §§ 108, 201).

Удѣльный вѣсъ  $\text{CaCO}_3$  равенъ 2.713; по предварительнымъ опытамъ грузъ въ 1000 гр. на ребро кристалла, лежащаго въ положеніи принятомъ въ § 297, вызываетъ передвиженіе части кальцита объемомъ 0.4377 куб. мм. Слѣдовательно, такой слой нижній—кальцита непремѣнно сдвинется при вѣсѣ кальцита въ 1 кг. и при данномъ его положеніи—просто подъ вліяніемъ тяготѣнія. При вѣсѣ въ 2-кг. размѣръ кристалла будетъ около 368 куб. сантим.; естественныя кристаллы кальцита достигаютъ значительно бѣльшихъ размѣровъ и части ихъ должны деформироваться значительно сильнѣе. Какъ другой примѣръ можно взять  $\text{NaNO}_3$ , размѣры однородныхъ кристалловъ должны быть еще меньше кальцита, т. к. она скользитъ еще сильнѣе. Удѣльный вѣсъ  $\text{NaNO}_3$  равенъ 2.30, а скольженіе при давленіи въ 1000 гр. выражается приблизительно объемомъ 2.2 куб. мм., слѣдовательно при давленіи въ 2 кг. того же вещества этотъ сдвигъ достигаетъ весьма значительныхъ размѣровъ, около 0.5 куб. сантим.

§ 306. Эти цифровыя примѣры имѣютъ значеніе иллюстрацій. Они даютъ числа, которыя кажутся намъ очень маленькими, т. к. скольженія достигаютъ очень малыхъ величинъ и размѣры, которые намъ приходится давать кристалламъ, значительны по сравненію съ имѣющимися въ нашемъ распоряженіи матеріаломъ. Но надо принять во вниманіе, что сами цифры для кальцита и селитры являются предварительными (§ 109), что при ихъ полученіи, а равно и при всѣхъ разсужденіяхъ, § 297, не было принято во вниманіе сопротивленіе, какое оказываетъ явленіямъ скольженія поверхностный слой кристалла. Но и эти цифры по существу не максимальныя приобрѣтутъ совершенно



ной смыслъ и будутъ намъ казаться иными, если мы сравнимъ тотъ предѣлъ какой они кладутъ однородному твердому тѣлу по сравненію съ размѣрами возможныхъ однородныхъ массъ жидкости или газа. Они указываютъ намъ на необходимую и неизбежную неоднородность кристалла въ природѣ подѣ давленіемъ огромныхъ массъ разнообразныхъ веществъ на нихъ наложенныхъ <sup>1)</sup>).

Во всякомъ случаѣ, какъ бы великъ этотъ предѣлъ ни былъ, онъ необходимо долженъ существовать во всѣхъ кристаллахъ, обладающихъ способностью давать явленія скольженія и подвергающихся дѣйствию тяжести.

§ 307. Всѣ эти разнообразныя причины, которыя могутъ вызвать скольженіе твердаго тѣла, 1) неравностороннее давленіе, 2) неравномѣрное нагрѣваніе, 3) вліяніе неполной однородности кристалла (поверхностное натяженіе) и наконецъ въ 4) давленіе массы самаго кристалла (подѣ вліяніемъ тяготѣнія) обыкновенно сказываются въ скольженіяхъ не по одному, а по нѣсколькимъ направленіямъ. Въ результатѣ такихъ скольженій должны образоваться твердыя вещества, обладающія очень своеобразными свойствами. Они являются твердыми распыленными массами, заполненными пустотами и пустыми промежутками, расположенными по опредѣленнымъ направленіямъ въ строгомъ соотношеніи съ явленіями скольженія и симметрией кристалла. Такія тѣла извѣстны для кальцита (§181), берилла (§ 178) каменной соли (§ 65), свинцоваго блеска (§ 161), арагонита (§ 167), полевыхъ шпатовъ (§ 193), магнетита (§ 221), льда (§ 227), бромистаго барія и т. д. Они обладаютъ совершенно отличными свойствами: 1) оптическими, 2) легче доступны проникновенію растворовъ и ходу химическихъ реакцій по разнымъ направленіямъ и 3) кристаллы легко механически распадаются по плоскостямъ въ которыхъ сосредоточены пустоты и каналы. Свойства такихъ тѣлъ извѣстны далеко не вполне, но они особенно важны для насъ, т. к. могутъ проявляться не только подѣ вліяніемъ посторонняго давленія и нагрѣванія—но, и подѣ вліяніемъ неполной однородности кристалла и давленія его верхнихъ частей.

---

<sup>1)</sup> Богѣе подробное изученіе этого предѣла кристалла въ связи съ опредѣленіемъ силы, потребной для скольженія, послужитъ предметомъ отдѣльной работы.

§ 308. Такимъ образомъ, твердое вещество при изученіи его въ чистомъ однородномъ состояніи—въ кристаллѣ—оказывается обладающимъ многими такими свойствами, которыя отсутствуютъ и не замѣтны въ тѣхъ агрегатахъ, которые наиболѣе вліяютъ на наши представленія о твердомъ тѣлѣ. Къ числу подобныхъ свойствъ его относится способность скольженія. Какъ она связана съ химическимъ составомъ твердаго вещества, какъ мѣняется при измѣненіи внѣшнихъ условій и какъ она связывается съ механическими теоріями твердаго вещества, какъ велика ея сила—задачи къ которымъ можно будетъ приступить лишь въ болѣе или менѣе далекомъ будущемъ.

**НАУЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ**  
**ХИМИЧЕСКИХЪ. РАБОТЪ**  
**ПАСТЕРА.**

~~~~~  
ВСТУПИТЕЛЬНАЯ ЛЕКЦІЯ

ЭКСТРАОРДИНАРНАГО ПРОФЕССОРА

Н. Д. Зелинскаго,

Читанная въ Императорскомъ Московскомъ Университетѣ 12 октября 1893 г.

НАУЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАБОТ ПАСТЕРА.

Вступительная лекція экстраординарнаго профессора Н. Д. Зелинскаго въ Императорскомъ Московскомъ Университетѣ 12 октября 1893 года.

Милостивые государи.

Со времени Лавуазье химія пережила нѣсколько главнѣйшихъ моментовъ въ своемъ развитіи; изслѣдованіе каждаго изъ нихъ представляетъ глубокой интересъ. На одномъ изъ такихъ моментовъ, выразителемъ котораго былъ Пастеръ, я позволю себѣ сегодня остановиться.

Среди всѣхъ искусствъ—искусство наблюдать есть самое трудное: тутъ важно не только всестороннее знаніе, но необходима и широкая опытность, такъ какъ при наблюденіи какого-нибудь явленія недостаточно только видѣть его, надо расчленивъ явленіе и познать въ какомъ отношеніи части находятся къ цѣлому.

Среди немногихъ современниковъ даръ искусства въ наблюденіи былъ такъ сильно развитъ, какъ у Пастера. Знаменитому французскому естествоиспытателю недавно минуло 70 лѣтъ; первыя замѣчательныя работы его были исключительно химическаго характера, онѣ-то и дали впоследствии опредѣленное міросозерцаніе Пастеру, приведшее его къ столь плодотворнымъ изслѣдованіямъ въ области біологіи.

Идеи и работы Пастера представляютъ глубокой научный интересъ, какъ по самой сущности своей, такъ и по послѣдовательности ихъ развитія. Вотъ почему я и считалъ бы умѣстнымъ въ мою первую лекцію въ Московскомъ университетѣ, этой старѣйшей Alma Mater русской молодежи, предъ лицомъ глубокоуважаемыхъ товарищей и вашимъ, господа студенты, возобновить въ памяти значеніе научной дѣятельности челоука, оказавшаго громадное влияніе на развитіе не только смежныхъ областей въ химіи и біологіи, но не-

отразимое вліяніе котораго сказывается и въ современномъ прогрессѣ химическихъ теорій, заставляющихъ все настойчивѣе и настойчивѣе переносить наши представленія о химическихъ молекулахъ въ пространство, придавая имъ геометрическое построеніе. Этотъ значительный шагъ впередъ позволяетъ глубже взглянуть во взаимныя отношенія изомерныхъ веществъ и стереохиміи, какъ естественному развитію недостаточнаго теперь уже структурнаго ученія, придется занять видное мѣсто въ ближайшемъ будущемъ нашей науки.

Жизнь и дѣятельность Пастера полна глубокаго интереса.

Въ 1843 году мы видимъ Пастера ученикомъ Нормальной школы.

Здѣсь подъ вліяніемъ лекцій знаменитаго Дюма и Балара, склонность Пастера къ химіи превращается въ страсть, а любознательность его удовлетворяется какъ лекціями, такъ и практическими занятіями. Время пребыванія Пастера въ Нормальной школѣ совпадаетъ съ тѣмъ моментомъ въ исторіи химіи, когда Дюма развила свою теорію замѣщенія въ теорію типовъ, сущность которой состояла въ томъ, что общій характеръ химическаго соединенія зависитъ главнымъ образомъ отъ расположенія атомовъ въ молекулахъ, а менѣе отъ природы ихъ, т. е. отъ сохраненія соединеніемъ основнаго его типа.

Кромѣ химика Дюма, вліяніе идей котораго сильно отразилось на Пастерѣ, среди профессоровъ Нормальной школы встрѣчаемъ Делафосса, ученика знаменитаго кристаллографа Гаюи. Излагая идеи Гаюи о постоянствѣ кристаллическихъ формъ для каждаго определеннаго тѣла, о томъ, что только одно состояніе равновѣсія молекулъ мыслимо для каждаго тѣла въ его кристаллической формѣ, — Делафоссъ сильно увлекаетъ этими воззрѣніями Пастера, который начинаетъ заниматься изученіемъ кристалловъ и опредѣленіемъ ихъ формъ.

Съ тѣхъ поръ молекулярное строеніе тѣлъ особенно увлекаетъ Пастера, а изученіе вопросовъ о *симорфизмѣ* представляло широкое поле для подобныхъ изслѣдованій. Подъ диморфизмомъ разумѣютъ ту особенность, по которой нѣкоторыя соединенія, имѣя одинъ и тотъ же химическій составъ, обладаютъ способностью кристаллизоваться въ двухъ отличныхъ и несовмѣстимыхъ между собою формахъ. Однимъ изъ примѣровъ диморфизма можетъ служить углекислая известь въ двухъ ея кристаллическихъ видоизмѣненіяхъ:

исландскомъ шпатѣ и аррагонитѣ. Гаюи первый опредѣлилъ несо-
мѣстимость кристаллическихъ формъ углекислой извести и арраго-
нита и долженъ былъ, такимъ образомъ, самъ согласиться, что ве-
щества одного и того же состава могутъ имѣть различныя кристал-
лическія формы, но Гаюи казалось невѣроятнымъ, чтобы вещество
одного и того же химическаго состава, и съ однимъ и тѣмъ же
молекулярнымъ расположеніемъ элементарныхъ атомовъ кристали-
зовалось бы въ двухъ формахъ, а поэтому въ явленіяхъ диморфизма
онъ принимаетъ различное раснодоженіе элементарныхъ атомовъ въ
молекулахъ, группирующихся для построения кристалла—и, такимъ
образомъ, представленія о явленіяхъ диморфизма, съ точки зрѣнія
Гаюи, должны были совпадать съ позднѣе выработанными теорети-
ческими взглядами о причинахъ химической изомеріи.

Въ первой своей работѣ, появившейся въ 1848 году и посвя-
щенной изученію явленій диморфизма, Пастеръ обращаетъ вниманіе
на то, что со взглядами Гаюи нельзя согласиться, такъ какъ веще-
ства диморфныя не представляютъ такого глубокаго различія въ хи-
мическихъ свойствахъ, какъ это замѣчается у тѣхъ изомерныхъ;
что химическая изомерія вызывается причинами болѣе глубокими,
лежащими въ тѣхъ безконечно малыхъ недѣлимыхъ, которыя носятъ
названіе химическихъ молекулъ, — диморфизмъ же обусловливается
причинами, менѣе рѣзко измѣняющими свойства вещества, причина-
ми, зависящими исключительно отъ неодинаковаго, но близкаго рас-
положенія кристаллографическихъ элементовъ.

Несоумѣстимныя формы какого либо диморфнаго вещества обык-
новенно близки одна къ другой, т. е. кристаллографическія оси ихъ
мало при этомъ измѣняются, хотя и вызываютъ два состоянія устой-
чиваго равновѣсія въ данномъ диморфномъ веществѣ, изъ которыхъ
одно болѣе стойкое, чѣмъ другое; — и, дѣйствительно, во многихъ
случаяхъ наблюдаются весьма легкіе переходы одной формы въ дру-
гую (сѣра, двуіодистая ртуть и др.). Такимъ образомъ явленія ди-
морфизма обусловливаются способностью химическихъ молекулъ, въ
то время какъ сами онѣ остаются нисколько неизмѣненными, всту-
пать въ тѣ или инныя перегруппировки, которыя не настолько глу-
боки, чтобы измѣнить химическія свойства даннаго тѣла, но и не
остаются безъ вліянія на измѣненіе физическихъ свойствъ кристалла
(преломляемость, уд. вѣсъ, растворимость).

Менѣ стойкія формы диморфнаго вещества всегда представляють незначительныя уклоненія отъ предѣльныхъ формъ кристалла, т. е. отъ тѣхъ формъ, оси которыхъ совпадаютъ съ ихъ параметрами; такъ что, если какое нибудь тѣло кристаллизуется въ предѣльной формѣ, то можно предсказать, что при нѣкоторыхъ условіяхъ кристаллизаціи оно способно будетъ дать незначительныя уклоненія, могущія вызвать явленія диморфизма.

Пастеръ первый, напримѣръ, наблюдаетъ при кристаллизаціи сѣры изъ ея растворовъ выпаденіе болѣе стойкихъ ромбическихъ и менѣе стойкихъ моносимметрическихъ кристалловъ.

Основной законъ кристаллизаціи, по которому каждому тѣлу свойственна только одна кристаллическая форма, казалось, стоитъ въ прямомъ противорѣчій съ явленіями полиморфизма. Но на цѣломъ рядѣ хорошо изслѣдованныхъ диморфныхъ формъ, какъ простыхъ, такъ и сложныхъ тѣлъ, Пастеръ убѣждается, что нестойкія формы всегда образуются въ условіяхъ, при которыхъ обычное (законное) направленіе молекулярныхъ силъ отклонено, но предоставленныя сами себѣ, а также подъ вліяніемъ слабыхъ дѣятелей физическихъ или даже чисто механическихъ, формы эти легко переходятъ въ тѣ видоизмѣненія, которыя соответствуютъ болѣе устойчивому равновѣсію молекулярныхъ силъ кристалла.

Такимъ образомъ, произведя цѣлый рядъ новыхъ измѣреній, а также пользуясь данными Мичерлиха, Деблуазо и др., Пастеръ приходитъ къ выводу, что диморфизмъ, по крайней мѣрѣ для тѣхъ многочисленныхъ веществъ, которыя были имъ изслѣдованы, представляетъ только кажущуюся аномалію законовъ кристаллизаціи и что различныя формы какого либо диморфнаго тѣла отличаются только инымъ расположеніемъ плоскостей симметріи, тогда какъ основная форма кристалла остается одной и той же или мало измѣненной.

Изъ этой работы Пастера слѣдуетъ, что явленія полиморфизма, какъ случайныя, не исключаютъ основнаго закона Гаюи о неизмѣнности кристаллическихъ формъ; основная форма единственно является наиболее устойчивой и характерной для даннаго тѣла. Различныя условія въ природѣ могутъ измѣнить нѣсколько основную форму а вмѣстѣ съ ней и физическія свойства тѣла, но это суть измѣненія временныя, не существенныя.

Уже на школьной скамьѣ въ Нормальной школѣ Пастеръ былъ достаточно опытнымъ химикомъ, а изъ только-что изложенной работы его видимъ, что онъ и прекрасный кристаллографъ. Слѣдующая работа Пастера, появившаяся въ періодъ 1848—1850 годовъ, въ которой Пастеръ является во всеоружіи знаній химіи, физики и кристаллографіи, представляетъ въ теоретическомъ отношеніи самую выдающуюся изъ всѣхъ его работъ, такъ какъ эта работа была единственная въ своемъ родѣ, долгое время не была оцѣнена и оказала, не сомнѣваюсь въ этомъ, громадное вліяніе на Пастера; она направила и даже руководила имъ въ его дальнѣйшей, столь богатой драгоценными открытіями научной дѣятельности.

Производя кристаллографическія изслѣдованія и занимаясь вопросами молекулярной химіи и молекулярнаго строенія тѣлъ, Пастеръ не могъ не натолкнуться на одинъ мемуаръ извѣстнаго нѣмецкаго кристаллографа и химика Мичерлиха, сообщенный Біо французской академіи еще въ 1844 г. Мемуаръ этотъ касался изслѣдованія формъ и физическихъ свойствъ кристалловъ двойной соли натрія и аммонія виннокаменной и виноградной кислотъ. Изъ работы Мичерлиха явствовало, что соли натрія и аммонія виннокаменной и виноградной кислотъ имѣютъ одинъ и тотъ же химическій составъ, одну и ту же кристаллическую форму, тотъ же удѣльный вѣсъ, ту же двойную преломляемость, слѣдовательно, и одинаковые углы оптическихъ осей; но водные растворы этихъ кислотъ, имѣя также одинаковую преломляемость, *неодинаково* относятся къ *поляризованному* лучу: растворъ виннокаменной соли отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо, тогда какъ соли виноградной кислоты *не реагируютъ* на поляризованный лучъ.

На основаніи цѣлаго ряда тождественныхъ признаковъ для этихъ двухъ солей, Мичерлихъ, не придавая большаго значенія ихъ отношенію къ поляризованному лучу, приходитъ къ заключенію, что химическая природа и число атомовъ, ихъ расположеніе и разстояніе одинаковы у обѣихъ сравниваемыхъ солей. Съ такимъ заключеніемъ Мичерлиха Пастеръ не могъ согласиться, ему казалось противнымъ законамъ природы, чтобы два вполне тождественныя по своему составу и кристаллической формѣ вещества такъ неодинаково относились къ поляризованному лучу; этотъ послѣдній признакъ, который въ глазахъ Мичерлиха казался не существеннымъ;

приобрѣтаетъ важное значеніе въ умозрѣніяхъ Пастера и онъ строитъ гипотезу, что изслѣдованныя Мичерлихомъ соли не тождественны, а изомерны, что при всемъ сходствѣ ихъ, онѣ должны имѣть рѣзкое отличіе, которое ускользнуло отъ вниманія Мичерлика, отличіе, выражающееся не только уклоненіемъ въ кристаллическихъ формахъ этихъ соединеній, но и болѣе глубоко лежащее въ природѣ самихъ молекулъ виноградной и виннокислотной кислоты.

Съ такой предвзятой, но имѣющей свои теоретическія основанія, идеей, Пастеръ приступилъ къ тщательному изученію формъ кристалловъ *симмондаментной* кислоты и ея солей, и замѣчаетъ, что эти кристаллы не имѣютъ плоскостей симметріи, что въ нихъ наблюдается винтообразное распрежденіе кристаллообразующихъ элементовъ т. е. они асимметричны; асимметричность обуславливается существованіемъ особыхъ гемѣдрическихъ плоскостей, дѣйствительно, ускользнувшихъ отъ вниманія Мичерлика и Де-ла-Провосте, измѣрившихъ раньше эти кристаллы. Пастеръ замѣтилъ, что кристаллы виннокислотной кислоты и ея солей, положенные передъ зеркаломъ, даютъ изображенія не совмѣщающіяся съ реальнымъ предметомъ. Подобное отношеніе свойственно всемъ тѣламъ природы, не имѣющимъ плоскости симметріи; такъ напримѣръ, правая рука, положенная передъ зеркаломъ, даетъ изображеніе лѣвой руки; правая рука не совмѣщается съ лѣвой рукой, подобно тому, какъ правая перчатка не можетъ быть надѣта на лѣвую руку. И такъ, виннокислотная кислота и всѣ формы ея солей представляютъ тѣла *асимметрическія*.

Что касается *виноградной* кислоты, то она и нѣкоторыя формы ея солей оказались по изслѣдованію Пастера тѣлами вполне симметрическими, т. е. изображенія кристалловъ этихъ солей въ зеркалѣ совмѣщались съ реальнымъ предметомъ. Симметричность кристаллосложенія виноградной кислоты и асимметричность формъ виннокислотной кислоты производятъ глубокое впечатлѣніе на Пастера: зависимость между оптическими свойствами виннокислотной кислоты и ея асимметрическимъ кристаллосложеніемъ найдена.

Пастеръ однако не останавливается на этомъ, онъ снова повторяетъ изслѣдованіе двойной соли натрія и аммонія виноградной кислоты, такъ какъ именно эта соль служила предметомъ вышеупомянутого мемуара Мичерлика, въ которомъ послѣдній указывалъ на ея оптическую индифферентность.

Ожидая при изслѣдованіи солей натрія и аммонія виноградной кислоты появленія симметрическихъ формъ, Пастеръ былъ крайне пораженъ общей ассиметріей кристалловъ, но не всѣ кристаллы обладали тождественной ассиметріей; Пастеръ видитъ здѣсь кристаллы двухъ родовъ, отличающіеся присутствіемъ гемидрическихъ площадокъ, направленныхъ въ противоположныя стороны при одинаковой установкѣ кристалла и обусловливающихъ несовмѣстимость этихъ формъ.

Отдѣляя кристаллы съ *правой* и *левой* ассиметріей, Пастеръ убѣдился, что водные растворы ихъ оптически дѣятельны, и что одни кристаллы настояно вращаютъ плоскость поляризаціи вправо, на сколько другіе влѣво. Такимъ образомъ, недѣятельную виноградную кислоту Пастеръ раздѣляетъ на два кристаллическихъ индивидуума съ прямо-противоположной оптической дѣятельностью и противоположной ассиметріей, изъ которыхъ право-вращающій, какъ по своей кристаллической формѣ, такъ и по роду ассиметріи оказался вполне тождественнымъ съ обыкновенной виннокаменной кислотой. Эквивалентныя же количества кристалловъ правой и лѣвой кислотъ даютъ водные растворы вполне недѣятельные, при сгущеніи которыхъ выпадаютъ уже симметрическіе кристаллы виноградной кислоты; этотъ опытъ несомнѣнно доказываетъ, что молекула виноградной кислоты сложна и представляетъ комбинацію двухъ молекулъ виннокаменныхъ кислотъ съ прямо-противоположной оптической дѣятельностью, — комбинацію, представляющую *симметрическое сложение изъ такъ-называемыхъ ассимметрическихъ двойниковъ*.

Разъясненіе взаимныхъ отношеній виннокаменныхъ кислотъ составляетъ одно изъ замѣчательныхъ и важныхъ открытій Пастера; ему наука обязана введеніемъ методовъ изслѣдованія оптически дѣятельныхъ соединений. Эти методы только въ самое послѣднее время были въ должной мѣрѣ оцѣнены.

Результаты Пастеровскаго открытія положительно изумили Академію, среди членовъ которой мы видимъ такихъ представителей науки, какъ Араго, Дюма, Реньо, Біо и Балларъ.

Чтобы убѣдиться въ справедливости сдѣланнаго Пастеромъ открытія, Академія назначаетъ комиссію, въ составъ которой вошли Дюма, Реньо, Балларъ и Біо (какъ докладчикъ). По порученію комиссіи, Біо призываетъ къ себѣ Пастера, даетъ ему *виноградную*

кислоту, которую онъ самъ предварительно изслѣдуетъ и убѣждается въ ея оптической недѣятельности, и проситъ приготовить въ его присутствіи двойную соль натрія и аммонія. Пастеръ дѣлаетъ все это и оставляетъ растворъ кристаллизоваться. Дней черезъ десять, когда выпало уже достаточное количество кристалловъ, Біо снова приглашаетъ Пастера въ свою лабораторію и предлагаетъ ему извлечь кристаллы съ правой и лѣвой асимметрией; «правые», говоритъ онъ, вы кладите вправо отъ меня, а «лѣвые» влѣво. Когда Пастеръ изслѣдовалъ и выбралъ кристаллы, Біо снова спросилъ его, вполнѣ ли онъ увѣренъ, что одни кристаллы будутъ отклонять плоскость поляризаціи вправо, а другіе влѣво и, получивши утвердительный отвѣтъ Пастера, Біо самъ сталъ изслѣдовать растворы этихъ кристалловъ и сейчасъ же замѣтилъ сильное отклоненіе плоскости поляризаціи одними кристаллами направо, другими на такой же уголъ налѣво. Старикъ Біо до того былъ взволнованъ этимъ открытіемъ, что взялъ за руку Пастера и сказалъ: «Мое дорогое дитя, всю жизнь я до такой степени любилъ науку, что это открытіе заставляетъ усиленно биться мое сердце».

Коммиссія, избранная Академіей, подтвердила до малѣйшихъ подробностей всѣ наблюденія, сдѣланныя Пастеромъ, и препараты его кислотъ были доставлены для демонстраціи въ Академію.

По поводу этого открытія, Мичерлихъ лично знакомится съ Пастеромъ, и Біо, представляя ему Пастера, сказалъ послѣднему: «Вы можете гордиться тѣмъ, что вамъ удалось сдѣлать великое открытіе, найдя то, что ускользнуло отъ вниманія такого человѣка, какъ Мичерлихъ». И дѣйствительно, тамъ, гдѣ Мичерлихъ видѣлъ полнѣйшее однообразіе и тождество кристаллическихъ формъ, гений Пастера замѣтилъ незначительную, но существеннѣйшую разницу, обратить вниманіе на которую, по мнѣнію Мичерлиха, возможно было только руководствуясь какой-нибудь *предвзятой* мыслью.

Мичерлихъ былъ правъ: предвзятая идея руководила Пастеромъ и заключалась въ томъ, что диссиметрія во внутреннемъ расположеніи молекулъ какого-либо химическаго соединенія должна непременно выразиться и въ наружныхъ свойствахъ этого тѣла. Съ этого времени стало яснымъ и несомнѣннымъ, что кристаллъ, а главное его *форма*, и отношеніе растворовъ его къ поляризованному лучу—являются важными моментами въ сужденіи о внутреннемъ строеніи матеріи.

Итакъ, милостивые Гг., мы видимъ, что когда предвзятая идея руководить человѣкомъ высокаго ума—ума, доходящаго до гениа, то она ведетъ къ высшей степени важнымъ открытіямъ.

Продолжая интересоваться свойствами виннокаменной и виноградной кислотъ, Пастеръ какъ бы чувствуетъ, что здѣсь ему предстоитъ сдѣлать еще одно замѣчательное открытіе. Известковая соль право-вращающей виннокаменной кислоты, образующейся во время броженія винограднаго сусла, обладаетъ способностью въ извѣстныхъ условіяхъ также бродить.

Пастера интересуетъ вопросъ, какъ будетъ относиться къ броженію оптически недѣятельная виноградная кислота, представляющая комбинацію двухъ изомеровъ съ прямо противоположной оптической дѣятельностью. Для этого онъ взялъ амміачную соль виноградной кислоты, прибавилъ незначительное количество бѣлковыхъ тѣлъ и оставилъ при доступѣ воздуха въ теплое мѣстѣ. Растворъ быстро мутился, оставляя осадокъ маленькаго бродильнаго организма, и въ то же время приобреталъ способность отклонять плоскость поляризаціи влево. Такимъ образомъ Пастеръ устанавливаетъ связь между актомъ броженія и тѣмъ измѣненіемъ, совершающемся въ растворѣ, которое вызываетъ опредѣленную оптическую дѣятельность его. Второй свой опытъ Пастеръ производитъ, не вводя въ растворъ соли виноградной кислоты бѣлковыхъ тѣлъ и первый констатируетъ, что нѣкоторые виды растительной плесени (*Penicillium glaucum* напримеръ) могутъ жить и размножаться на средѣ, состоящей исключительно изъ минеральныхъ солей и амміачной соли органической кислоты. Черезъ нѣкоторое время культура *Penicillium*'а оказалась сильно отклоняющей плоскость поляризаціи влево; изъ культуры этой были выдѣлены ассимметрическіе кристаллы лѣвой виннокаменной кислоты. Такимъ образомъ было ясно, что правая виннокаменная кислота идетъ на питаніе микроорганизма, тогда какъ лѣвая оказывается менѣе или вовсе непригодной для поддержанія и развитія жизненныхъ силъ организма. Соотношеніе между опредѣленно выраженной ассимметрией химическаго соединенія и жизнедѣятельностью микроорганизма было найдено, и съ этого времени Пастеръ открылъ удивительную нить, связующую такъ близко научныя области химіи, кристаллографіи, физики и біологіи. Эти открытія еще болѣе убѣждаютъ Пастера, что руководившая имъ до сихъ поръ предвзятая

идея о молекулярной диссимметрии и ассимметрических силах, дѣйствительно, должна играть громадную роль и имѣть реальное выраженіе во многихъ явленіяхъ жизни нашей планеты.

Все міроопаданіе, говоритъ Пастеръ, продуктъ «космической диссимметрии». Солнечная система съ ея движеніемъ можетъ быть упоdobлена химической частицѣ (со всѣмъ запасомъ ея живой силы), построенной по ассимметрическому плану; такъ называемые амперовы токи земли, солнечный лучъ, въ моментъ своего дѣйствія на зеленую поверхность листа, суть также проявленія силъ ассимметрическихъ. Совмѣстное вліаніе силъ ассимметрическихъ, такъ широко распространенныхъ въ природѣ, является главнымъ и существеннымъ дѣятелемъ въ созиданіи тѣхъ сложныхъ органическихъ веществъ, которыя столь необходимы для существованія каждой организованной матеріи; являясь продуктомъ ассимметрическихъ силъ природы, эти органическія вещества должны быть и построены по ассимметрическому плану, и этимъ объясняется преобладаніе ассимметрическихъ соединеній въ составѣ организмовъ. «Когда солнечный лучъ, говоритъ Пастеръ, падаетъ на зеленый листъ растенія и углеродъ угольной кислоты, водородъ воды, азотъ амміака и кислородъ той же воды вступаютъ въ химическія соединенія, обуславливающія ростъ растенія, то образуются вещества ассимметрическія». Дѣйствіе ассимметрическихъ силъ природы сказывается, по Пастеру, и въ формѣ тѣла вышнихъ (среди которыхъ многіе построены по ассимметрическому плану) и высшихъ организмовъ; такъ тѣло человѣка построено изъ двухъ равныхъ ассимметрическихъ несомѣстныхъ между собою половинъ, комбинаціей которыхъ и обуславливается тотъ (идеальный) типъ симметріи высшихъ животныхъ, который можно было бы сравнить съ ассимметрическимъ двойникомъ какого-нибудь химическаго индивидуума (виноградная кислот., оптически-недѣятельная молочная кислота, маннитъ, глюкоза).

Не только углероды, но и бѣлки, являющіеся главнымъ источникомъ питанія для многихъ организмовъ, построены по ассимметрическому плану и въ этомъ убѣждаетъ насъ оптическая дѣятельность этихъ соединеній. Оптическая дѣятельность, не накопидшаяся въ зависимости отъ кристаллической формы, наблюдается только у углеродистыхъ соединеній и представляетъ свойство вполне конституціоннаго характера; поэтому вращеніе плоскости поляризаціи есть

чувствительная реакція на асимметричность молекулы, если она не представляет асимметричнаго двойника, — въ послѣднемъ случаѣ необходимо прибѣгать къ «реакціи микробовъ», какъ низшихъ организмовъ, обладающихъ, вѣроятно, также и асимметрическими планомъ строения и асимметрическими силами.

Между реакціей какаго-нибудь микроба на асимметрическую молекулу и реакціей на ту же молекулу поляризованнаго луча существуетъ аналогія, хотя и отдаленная: поляризованный лучъ есть упрощенный свѣтовой лучъ, колебанія котораго сведены къ одной плоскости; микробъ представляетъ упрощенный въ своей организаціи и жизненныхъ проявленіяхъ индивидуумъ, максимальная жизненная энергія котораго совершается, быть можетъ, только въ известномъ определенномъ направленіи, а этимъ, можно думать, объясняется то предпочтеніе, которое микроорганизмы отдають, питаясь правой или лѣвой половиной асимметрическаго двойника. Микроорганизмы, тѣмъ которыхъ состоятъ изъ асимметрическихъ веществъ, должны не одинаково относиться къ пищевому средству, которое также асимметрично. Связь между морфологическими и физиологическими признаками микроорганизма и его дѣйствіемъ на оптически дѣятельное соединеніе несомнѣнно существуетъ, химическая молекула и организованная монада, очевидно, могутъ вступать во взаимодѣйствіе другъ съ другомъ, причемъ результатъ такого взаимодѣйствія зависитъ какъ отъ химической природы вещества, такъ и отъ природы самого микроорганизма.

До Пастера и даже долго послѣ классическихъ работъ его думали иначе; Пастерь первый обращаетъ вниманіе, что условія равновѣсія органической матеріи на землѣ поддерживаются жизнедѣятельностью микроорганизмовъ, этихъ почти бесконечно малыхъ существъ, значеніе которыхъ должно быть бесконечно велико.

Давно уже приписывали важное значеніе явленіямъ броженія и гніенія и смотрѣли на нихъ, какъ на процессы чисто химическаго характера, какъ на совокупность реакцій окисленія и восстановленія, совершающихся подъ вліяніемъ какихъ-то ферментовъ—азотистыхъ, протеино-подобныхъ веществъ, измѣняющихся особеннымъ образомъ при соприкосновеніи съ воздухомъ. Эти-то вещества въ моментъ соединенія съ кислородомъ становятся особенно дѣятельными, передаютъ свои движенія бродящему веществу, отъ чего по-

слѣднее и распадается на болѣе простыя составныя части, т. е. бродить.

Въ этомъ заключалась Либиховская теорія всѣхъ ферментативныхъ процессовъ. Не потому, училъ Либихъ, дѣйствуютъ пивныя дрожжи, что онѣ организованы, а потому что онѣ были въ соприкосновеніи съ воздухомъ и на сахаръ производятъ дѣйствіе мертвая часть дрожжей, которая уже отжила и находится по пути къ разложенію.

Благодаря громадному авторитету Либиха и той горячности, съ которой онъ отстаивалъ свою теорію, зависимость между броженіемъ и жизнедѣятельностью микроорганизмовъ совершенно отрицались въ наукѣ. Тотъ же фактъ, что при нѣкоторыхъ броженіяхъ всегданными спутниками были какія-то организованныя существа, считался несущественнымъ для акта броженія признакомъ, который скорѣе могъ мѣшать правильному броженію, чѣмъ содѣйствовать ему. Совершенно иначе взглянулъ, какъ мы видѣли, на этотъ вопросъ Пастеръ и процессы броженія, которые такъ же стары, какъ и міръ (а причины ихъ возбуждающія, быть можетъ, суть и причины возникновенія жизни на землѣ), пройдя черезъ горнило его гениальнаго ума и строго обставленныхъ экспериментовъ, получили ту степень освѣщенія, которая на долго еще будетъ служить путеводной звѣздой въ научныхъ стремленіяхъ слѣдующихъ поколѣній. Пастеръ не только основалъ современную бактериологію, но и сдѣлалъ въ ней самое важное, почти все. Тридцати двухъ лѣтъ, безъ спеціальной подготовки въ наукахъ біологическихъ, но съ основательнымъ знакомствомъ съ физикой, химіей и кристаллографіей, воодушевляемый философскимъ міросозерцаніемъ и возбуждаемый собственными изслѣдованіями, Пастеръ приступаетъ къ изученію процессовъ броженія.

О возможности соотношенія между жизнью дрожжей и способностью ихъ сдѣлаться ферментомъ существовали въ наукѣ уже нѣкоторыя указанія: такъ французскій физикъ Каньярь-Латуръ, а въ Германіи извѣстный ботаникъ Шванъ наблюдали размноженіе дрожжей путемъ почкованія и дѣлали предположеніе, что размноженіе клѣточныхъ элементовъ пивныхъ дрожжей находится въ зависимости съ броженіемъ сахара, но это не считалось существеннымъ моментомъ, такъ какъ при другаго рода броженіяхъ не удавалось замѣтить присутствія организованныхъ ферментовъ. Явленія броженія и гненія

не могли не интересоваться особенно физиологовъ и еще въ 1843 г. появилась работа Гельмгольца, впоследствии гениальнаго германскаго физика, — «о сущности гніенія и броженія», въ которой цѣлымъ рядомъ прекрасно-поставленныхъ опытовъ доказывается, что броженіе винограднаго сока, мочи диабетиковъ, а также гніеніе бѣлковыхъ тѣлъ происходитъ отъ соприкосновенія этихъ веществъ съ микроскопическими существами, носящимися въ воздухѣ, которыя, развиваясь въ гніющемъ мясѣ, представляются подѣ микроскопомъ, какъ говоритъ Гельмгольцъ, въ видѣ маленькихъ палочкообразныхъ животныхъ, совершающихъ вращательныя вокругъ продольной оси и поступательныя движенія. Гельмгольцъ, впрочемъ, допускалъ возможность гніенія бѣлковыхъ тѣлъ и подѣ влияніемъ неорганизованныхъ ферментовъ.

Такимъ образомъ нельзя сказать, что до Пастера въ области явленій броженія ничего не было сдѣлано; отдѣльныя весьма цѣнныя наблюденія уже существовали.

Молочное броженіе было первымъ, на которое Пастеръ обратилъ вниманіе, которое онъ разъяснилъ и которымъ начинается цѣлая серія его работъ въ области броженія и гніенія. Въ мемуарѣ, представленномъ въ Академію Наукъ въ 1857 г., Пастеръ доказываетъ, что молочное броженіе сопровождается всегда появленіемъ какихъ-то организованныхъ клѣтокъ, состоящихъ изъ маленькихъ членковъ, не превышающихъ $\frac{1}{1,000}$ миллиметра. Желая убѣдиться, что эти клѣтки являются дѣйствительно возбудителями молочнаго броженія и въ то же время размножаются въ бродящей жидкости, Пастеръ приготовилъ водный настой пивныхъ дрожжей, прибавилъ сахару и мѣлу (послѣдній для нейтрализаціи образующейся молочной кислоты) и внесъ въ эту питательную среду незначительное количество вышеуказанныхъ клѣтокъ. На другой же день уже замѣтно было сильное броженіе, жидкость помутилась, образовалась молочно-кислая извѣсть, а клѣтки фермента замѣтно размножились. Связь молочнаго броженія съ жизнедѣятельностью особаго фермента для Пастера сдѣлалось очевидной. Чтобы исключить всякую возможность влияния на процессъ броженія бѣлковаго вещества неорганизованныхъ ферментовъ, въ томъ смыслѣ, какъ это понимала школа Либиха, Пастеръ готовитъ искусственныя среды: растворъ сахара, къ которому прибавляется незначительное количество амміачныхъ и фосфорно-кислыхъ солей. Изъ такой среды бѣлки, слѣдовательно, были исклю-

ченъ, и тѣмъ не менѣ клѣтки молочнаго фермента въ такой средѣ развивались такъ же хорошо, какъ и въ молокѣ, и вызывали энергичное броженіе. Впослѣдствіи Пастеръ показалъ, что зародыши молочнаго броженія находятся повсюду: въ воздухѣ, на различныхъ продуктахъ и въ пыли.

Примѣняя ту же искусственную среду, Пастеръ доказываетъ да-
лѣе, что и спиртовое броженіе происходитъ также безъ участія ка-
кихъ-либо бѣлковыхъ тѣлъ, а исключительно вызывается жизне-
дѣтельностью клѣтокъ пивныхъ дрожжей. И послѣ этихъ опытовъ
Пастера, Либихъ не перестаетъ утверждать, что не живыя клѣтки
дрожжей вызываютъ броженіе, а тѣ, которыя уже отжили и на-
ходятся въ стадіи разложенія; эти-то отжившія клѣтки, разрушаясь,
и вызываютъ броженіе сахара. Знаменитому германскому химику,
слишкомъ увѣренному въ своемъ авторитетѣ, трудно было согла-
ситься съ новыми идеями и результатомъ работъ французскаго уче-
наго, тѣмъ болѣе, что Пастеромъ скоро было изучено броженіе подъ
вліяніемъ фермента, жизненная энергія котораго проявляется только
при отсутствіи свободнаго кислорода. Вспомнимъ, что Либихъ явле-
нія броженія всегда ставилъ въ зависимость отъ соприкосновенія
неорганизованнаго бродящаго начала съ кислородомъ воздуха. Во
Франціи взгляды Либиха раздѣлялъ химикъ Бертелло, не оцѣнившій
вначалѣ работъ Пастера и не обратившій вниманія на существенно
важную роль микроорганизмовъ въ процессахъ броженія.

Пастеръ показываетъ, что и масляное броженіе сахара совершается
подъ вліяніемъ маленькихъ подвижныхъ организмовъ (вибріоновъ),
имѣющихъ видъ цилиндрическихъ палочекъ, соединенныхъ иногда въ
короткія цѣпи. Масляное броженіе, вызываемое этими вибріонами, со-
вершается только при полномъ отсутствіи кислорода; если такую куль-
туру выставить на воздухъ или пропустить въ нее струю кислорода,
то масляное броженіе моментально прекращается, а вибріоны па-
даютъ на дно сосуда и погибаютъ.

Такимъ образомъ, Пастеръ первый открылъ организмъ, живущій
безъ воздуха и дѣйствующій подобно ферментамъ. Слѣдовательно,
въ ферментативныхъ процессахъ кислородъ воздуха не играетъ важ-
ной роли. Сдѣлавъ такой выводъ, Пастеръ обращаетъ вниманіе на
условія броженія винограднаго сока и пивнаго сусла. При техниче-
ской переработкѣ этихъ продуктовъ заставляютъ ихъ бродить въ

глубокихъ чанахъ, бочкахъ или сосудахъ; ферментъ, развиваясь на поверхности жидкости, падаетъ на дно и вызываетъ броженіе, угольная кислота насыщаетъ бродящую жидкость, покрываетъ поверхность ея тяжелымъ слоемъ газа и защищаетъ этимъ бродящую массу отъ соприкосновенія съ воздухомъ. Такъ какъ, несмотря на недостатокъ кислорода, броженіе нисколько не прекращается, Пастеръ приходитъ къ заключенію, что и при спиртовомъ броженіи ферментъ, вѣроятно, не нуждается въ свободномъ кислородѣ. Помѣщая виноградное или пивное сусло въ плоскихъ сосудахъ съ большою поверхностью, Пастеръ ставитъ ферментъ въ условія постояннаго соприкосновенія съ атмосфернымъ воздухомъ и наблюдаетъ, что кислородъ воздуха сильно повышаетъ жизненную энергію дрожжеваго грибка, грибокъ быстро размножается и процессъ броженія, повидимому, совершается интенсивнѣе.

Количественное опредѣленіе отношенія между вѣсомъ разложившагося сахара и вѣсомъ образовавшихся дрожжей при обоихъ видахъ броженія показало: въ отсутствіи кислорода одна часть образовавшагося фермента соответствовала 100—150 ч. перебродившаго сахара, при доступѣ же воздуха на 1 ч. фермента приходилось всего 5 — 6 ч. разложившагося сахара за одинъ и тотъ же промежутокъ времени.

Такимъ образомъ, при условіяхъ вегетативной жизни грибокъ перестаетъ быть ферментомъ, по крайней мѣрѣ, дѣятельность его въ этомъ направленіи сильно понижается и наоборотъ—при замедленіи вегетативной жизни, въ отсутствіи кислорода, дрожжевой грибокъ дѣйствуетъ, главнымъ образомъ, какъ ферментъ. Въ этомъ отношеніи между аэробнымъ дрожжевымъ грибомъ и анаэробнымъ вибриономъ маслянаго броженія не существуетъ рѣзкой разницы. На основаніи этихъ данныхъ Пастеръ приходитъ къ заключенію, что *броженіе есть средство жизни въ отсутствіи воздуха.*

Далѣе Пастеръ доказываетъ, что и броженіе или гніеніе бѣлковыхъ тѣлъ тоже совершается только подъ вліяніемъ маленькихъ организмовъ, анаэробныхъ вибрионовъ, весьма сходныхъ съ ферментами маслянаго броженія.

Изъ опытовъ Пастера становится яснымъ, что каждое броженіе тѣсно связано съ жизнью и размноженіемъ опредѣленнаго орга-

низма и можетъ служить мѣриломъ работы, совершаемой микро-организмомъ въ условіяхъ его анаэробной жизни.

При алкогольномъ, молочномъ, масляномъ броженіяхъ изъ одного и того же вещества (сахара) живнедѣятельностью различныхъ ферментовъ образуются и различные продукты; такъ, дрожжи вызываютъ превращеніе сахара въ алкоголь и угольную кислоту и въ этомъ заключается главное направленіе реакціи микроорганизма на сахаръ; второстепенными продуктами броженія являются въ незначительныхъ количествахъ: глицеринъ, янтарная кислота, целлюлёза, жировое вещество и высшіе алкоголи (амиловый); но эти вещества не нарушаютъ главнаго теченія реакціи въ сторону разложенія сахара на алкоголь и угольную кислоту. При молочномъ броженіи сахаръ распадается по преимуществу на молочную кислоту и отчасти только на угольную кислоту, тогда какъ при броженіи, вызываемомъ маслянокислымъ ферментомъ, тотъ же сахаръ разлагается на масляную кислоту, угольную и *свободный водородъ*. Каждому отдѣльному ферменту свойственно, такимъ образомъ, опредѣленно дѣйствовать на одѣ и тѣ же химическія соединенія; *между ферментомъ, какъ живымъ существомъ, и молекулой химическаго соединенія* существуютъ болѣе близкія соотношенія, обуславливающія ихъ взаимное дѣйствіе другъ на друга. Ферментъ, обладая извѣстнымъ запасомъ живой силы, можетъ часть этой силы видоизмѣнить въ химическую энергію атомовъ бродящаго вещества, сдѣлать это вещество менѣе стойкимъ, болѣе напряженнымъ, а вслѣдствіе этого и способнымъ отдать часть своего кислорода на нужды дыханія фермента. Лишаясь части своего кислорода, общее состояніе равновѣсія молекулы сахаристаго вещества нарушается и атомы стремятся расположиться въ ту или другую устойчивую форму болѣе простыхъ химическихъ системъ, возникновеніе которыхъ обуславливается способностью фермента отнять то болѣе то меньшее количество химически связаннаго кислорода. Необходимо допустить, что микро-организмы, вызывающіе броженіе, обладаютъ химической энергіей и усиливаютъ въ бродящемъ матеріалѣ химическое напряженіе, которое превращается въ живую силу, а въ моментъ образованія болѣе простыхъ соединеній и въ тепло, столь необходимое для дальнѣйшей живнедѣятельности организма.

Итакъ, существованіе процессовъ броженія обуславливается не-

посредственнымъ біо-химическимъ взаимодействіемъ между живымъ ферментомъ и мертвой матеріей.

Результатомъ этого взаимодействія является разложене сложнаго органическаго вещества на болѣе простыя составныя части: (CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S и H_2). Углекислота, вода, амміакъ, болотный газъ, сѣрководородъ и водородъ представляютъ соединенія экзотермическія, образовавшіеся съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Разрушающая дѣятельность микроорганизмовъ связана, значитъ, съ образованіемъ болѣе простыхъ и болѣе стойкихъ, *менше напряженныхъ* химическихъ системъ; а такъ какъ образованіе этихъ болѣе простыхъ соединеній совершается въ присутствіи микроорганизмовъ, во время реакціи которыхъ на сложныя органическія вещества находятся и всѣ условія для питанія и размноженія этихъ организмовъ, то связь между экзотермическимъ процессомъ распадена органической матеріи и жизнедѣятельностью микроорганизмовъ является несомнѣнной: *химическая* энергія, выдѣлившаяся въ видѣ тепла, составляетъ, быть можетъ, одно изъ главныхъ условій существованія тѣхъ микробовъ, главная функція которыхъ состоитъ въ разрушеніи матеріи.

Но не только къ разрушенію сложнаго органическаго вещества сводится роль дѣятельности микроорганизмовъ.

Въ самое послѣднее время, благодаря въ высшей степени интереснымъ и замѣчательнымъ работамъ Виноградскаго, намъ стали извѣстны микробы, функція которыхъ *созидающая, синтезирующая* по преимуществу. Это микроорганизмы, обусловливающіе процессы нитрификаціи въ почвѣ. Живя исключительно на неорганической средѣ, *нитромонады* усваиваютъ углеродъ угольной кислоты и окисляютъ амміакъ до азотистой и азотной кислотъ. Такимъ образомъ, натромонады Виноградскаго являются какъ бы переносителями кислорода воздуха и въ этомъ отношеніи напоминаютъ обыкновенные неорганическіе переносители кислорода, изъ которыхъ многіе дѣйствуютъ только своимъ контактомъ (какъ напр. перекись свинца, марганца, губчатая платина). И такъ, продуктами жизнедѣятельности нитромонадъ являются два окисла азота: (N_2O_3) азотистая кислота и азотная (N_2O_5). Сопоставленіе физиологической роли нитромонадъ съ химическимъ характеромъ окисловъ азота представляетъ, думается мнѣ, глубокой интересъ.

Сильно-выраженный эндотермический характер окисловъ азота указываетъ на повышенное динамическое состояніе элементовъ въ этихъ соединеніяхъ. Подъ влияніемъ нитромонадъ образуются, слѣдовательно, вещества, химическая энергія которыхъ значительно увеличена. Въ этомъ случаѣ наблюдаемъ явленіе вполне противоположное разсмотрѣнному раньше, явленіе, когда живнедѣятельность микроорганизма тѣсно связана съ образованіемъ веществъ, поглощающихъ громадный запасъ энергіи; въ передачѣ этой энергіи несомнѣнно участвуетъ микроорганизмъ, который долженъ обладать большимъ запасомъ живой силы (жизненной силы), ибо какъ для того, чтобы разложить углекислоту, такъ и для того, чтобы синтезировать окислы азота, необходимо затратить громадную работу. При образованіи азотистой кислоты поглощается 22,200 ед. тепла: $(N_2, O_2) = -22,200$, при образованіи же углекислоты выдѣляется 96,960 ед. тепла: $(C, O_2) = +96,960$. Такимъ образомъ, для разложенія угольной кислоты съ одной стороны и синтеза азотистой съ другой — необходимо затратить громадное количество энергіи, которая и передается нитромонадами, такъ какъ онѣ являются единственными *возбудителями* реакцій, идущихъ въ опредѣленномъ, только что указанномъ направленіи.

Соотношеніе между живнедѣятельностью микроорганизмовъ и динамическимъ характеромъ образующихся при этомъ химическихъ соединеній представляетъ, по моему мнѣнію, весьма интересный вопросъ и въ то же время показываетъ, что существуютъ микробы (большинство извѣстныхъ) *энергію-воспринимающіе* и микробы *энергію-передающіе*; къ числу послѣднихъ принадлежитъ та нитромонада (нитрифицирующій микробъ или ферментъ, выдѣленный въ чистой культурѣ) Виноградскаго, которая окисляетъ амміакъ до азотистой кислоты.

Что же касается дальнѣйшаго окисленія азотистой кислоты въ азотную, то этимъ процессомъ завѣдуетъ другой уже микроорганизмъ (нитрофицирующій микробъ). Тотъ сложный и интересный вопросъ — дѣйствительно-ли для послѣдовательнаго окисленія амміака въ азотную кислоту необходимо участіе двухъ отдѣльныхъ микроорганизмовъ, рѣшается Виноградскимъ на основаніи его же опытовъ въ утвердительномъ смыслѣ и можетъ быть только подтвержденъ, какъ кажется, тѣми соотношеніями, которыя существуютъ между

нитрофицирующим микробомъ и продуктомъ его жизнедѣтельности—азотной кислотой (N_2O_5). Динамическій характеръ азотнаго ангидрида: (N_2O_5)=—1,200 сильно понижился сравнительно съ динамическимъ состояніемъ азотистаго ангидрида : (N_2O_3)=—22,200. При окисленіи азотистой кислоты въ азотную должно, слѣдовательно, выдѣлиться 21,000 ед. тепла, которыя и выражаютъ разницу въ степени энергіи болѣе динамической азотистой кислоты и менѣе динамической кислоты азотной. Такимъ образомъ, при переходѣ азотистой кислоты въ азотную выдѣляется значительный запасъ энергіи, который и утилизируется для надобностей жизни микробомъ нитрофицирующимъ, послѣдній, какъ можно думать, принадлежитъ къ числу микробовъ энергію воспринимающихъ, а поэтому не въ состояніи участвовать въ образованіи такихъ соединений, которыя происходятъ съ поглощеніемъ тепла.

Этимъ, какъ мнѣ кажется, объясняется почему нитрофицирующій микробъ можетъ окислять только азотистую кислоту и совершенно лишень возможности дѣйствовать на амміакъ, а нитрифицирующій, не обладая способностью окислять азотистой кислоты, окисляетъ только амміакъ до этой послѣдней. Такимъ образомъ, переходъ подъ влияніемъ нитромонадъ отъ амміака къ азотной кислотѣ состоитъ изъ двухъ строго разграниченныхъ между собою фазъ, изъ которыхъ одна протекаетъ съ поглощеніемъ,—другая же съ выдѣленіемъ энергіи. Противоположный термохимическій характеръ азотной и азотистой кислотъ (N_2O_5 по отношенію къ N_2O_3 есть соединеніе сильно экзотермическое) объясняетъ, почему необходимо совмѣстное дѣйствіе двухъ отдѣльныхъ микробовъ для послѣдовательнаго окисленія амміака въ азотную кислоту.

Вообще химическія реакціи, вызываемыя дѣятельностью микроорганизмовъ, представляютъ большой научный интересъ и на работѣ Виноградскаго я остановился потому, что здѣсь, благодаря опредѣленно выраженному и не сложному направленію реакціи, ясно видно соотношеніе между фізіологическимъ характеромъ микроба и химическимъ характеромъ продуктовъ его жизнедѣтельности.

Такую же роль преносителей кислорода, какъ показали еще раньше работы Пастера, играютъ тѣ грибки, которые обуславливаютъ уксусное броженіе алкоголя. Пастеръ доказалъ, что единственный возбудитель уксуснаго броженія есть грибокъ (*Mycoderma aceti*),

который по физиологическому характеру своему — исключительно аэробный организм; живя на поверхности бродящего вещества, вызывает окислительные процессы в немъ.

Вообще те виды брожения, которые протекаютъ подъ влияниемъ аэробныхъ ферментовъ, сводятся къ реакціямъ окисленія; анаэробные же ферменты, какъ на примѣръ ферментъ масляной кислоты, вызываютъ по преимуществу реакціи возстановленія.

Къ совмѣстному дѣйствию анаэробныхъ и аэробныхъ микроорганизмовъ Пастеръ сводитъ те могучія явленія природы, которыя извѣстны подъ именемъ броженія, гненія и тлѣнія. Жизненнымъ импульсомъ вызывается разложеніе, а разложеніе въ свою очередь доставляетъ непрерывно матеріалъ для новой жизни. И такъ, условія равновѣсія жизни на землѣ поддерживаются постоянной, тихой, но великой работой микроорганизмовъ.

Разъясненіе сущности процессовъ броженія оказало громадную услугу техническому производству вина, спирта и пива, и въ этомъ отношеніи работы Пастера специально посвященныя изслѣдованію о винѣ и пивѣ имѣютъ громадное экономическое значеніе. Но изложеніе здѣсь въ настоящее время этихъ изслѣдованій Пастера и заняло бы слишкомъ много времени и не представляетъ того теоретическаго интереса, который связанъ съ его основными работами по броженію, теми работами, которые подготовили почву для изслѣдованій причинъ происхожденія болѣзней.

Общія теоретическія взгляды Пастера, связавшіе первыя замѣчательныя работы его съ послѣдующими работами, какъ химическими, такъ и биологическими, насъ болѣе интересуютъ. Определенное взаимодѣйствіе между микрокосмомъ химическимъ (молекула, химическая монада) и микрокосмомъ организованнымъ (монада) сказалось на цѣломъ рядѣ явленій, принадлежащихъ къ высшему порядку физико-биологическихъ отношеній въ ихъ зависимости отъ состава и химическаго строенія вещества. И разумно здѣсь способность микроорганизмовъ, реагируя на тѣла определеннаго строенія, дѣлать ихъ оптически дѣятельными. Нѣтъ сомнѣній, что существуютъ строгія соотношенія между динамическимъ состояніемъ молекулы, реагирующей на поляризованный лучъ, и определеннымъ характеромъ микроорганизма, реагирующаго на оптически-дѣятельный химическій индивидуумъ.

Всякій оптически дѣятельный химическій индивидуумъ обязательно построенъ по ассиметрическому плану т. е. представляет молекулы, въ которыхъ химическимъ притяженіемъ углерода удерживаются четыре атома или четыре сложныхъ группы, отличающихся между собою какъ массой, такъ и свойствами.

Ассиметрическій характеръ вещества и оптическая дѣятельность его тѣсно связаны между собою. Однако есть условія, при которыхъ можно вызвать измѣненіе въ направленіи (игрѣ) молекулярныхъ силъ оптически недѣятельныхъ веществъ и вызвать въ нихъ оптическую дѣятельность. Условія эти легко достигаются помѣщеніемъ такихъ веществъ въ магнитномъ полѣ сильно дѣйствующаго электромагнита. Такимъ образомъ динамическій характеръ вещества въ моментъ дѣйствія на него магнитныхъ силъ таковъ же или весьма близокъ къ динамическому характеру ассиметрическихъ молекулъ, отъ всесторонняго изслѣдованія которыхъ (слѣдовательно можно ожидать уясненія вопросовъ не только химической статки, но и динамики.

Ассиметрическіе соединенія сильно распространены въ природѣ. Въ растительномъ мѣрѣ синтезируются по преимуществу оптически дѣятельныя вещества, идущія какъ на построеніе тѣла организмовъ, такъ и составляющія продукты его питанія и выдѣленія.

Клѣтчатка, крахмалъ, сахаристыя вещества, винная, яблочная, молочная кислоты, аспарагинъ, алкалоиды, терпены, бѣлковыя тѣла— всѣ эти соединенія оптически дѣятельны и представляютъ результатъ синтезирующей дѣятельности ассиметрическихъ силъ природы, скопляющей въ этихъ соединеніяхъ громадный запасъ химической энергіи и этимъ обуславливающей противовѣсъ общему стремленію матеріи разсѣять энергію и перейти изъ болѣе подвижнаго состоянія равновѣсія въ болѣе покойное. Особенно важна и интересна роль азота, входящаго въ составъ бѣлковъ и служащаго, благодаря эндотермическому характеру его соединеній, весьма важнымъ факторомъ въ дѣлѣ регулированія на поверхности земли прихода и расхода химической энергіи.

Всѣ углеводы правоповорачивающіе т. е. опредѣленный характеръ тѣла природы тѣсно связаны съ опредѣленнымъ отношеніемъ ихъ къ поляризованному лучу. По Пастеру, природа, благодаря ассиметрическимъ силамъ, присущимъ ей, непосредственно синтезируетъ

тѣла оптически дѣятельныя, а слѣдовательно ассиметрическія и этимъ существенно отличается синтезъ природы. Ученый не можетъ въ лабораторіи искусственно добыть оптически дѣятельное соединеніе; искусственно синтезированные ассиметрическія соединенія являются, какъ мы знаемъ теперь, всегда въ видѣ парныхъ комбинацій (ассиметрическихъ двойниковъ) двухъ изомеровъ съ равной и прямопротивоположной оптической дѣятельностью, для раздѣленія которыхъ необходимо въ большинствѣ случаевъ прибѣгать или къ оптически дѣятельнымъ природнымъ веществамъ или къ дѣятельности микроорганизмовъ. Такимъ образомъ, когда химикамъ удастся въ болѣе или менѣе отдаленномъ будущемъ синтезировать бѣлковое тѣло, то, при всемъ своемъ сходствѣ съ природнымъ продуктомъ, бѣлокъ этотъ будетъ оптически недѣятельнымъ; полное торжество химическаго синтеза выразится только тогда, когда возможно будетъ раздѣлить оптически недѣятельный ассиметрическій бѣлковый двойникъ (или скорѣе даже полимеръ), *лѣвая* половина котораго окажется идентичной съ бѣлковымъ веществомъ, идущимъ на построеніе всѣхъ организмовъ на землѣ, *правая* же половина этого неизвѣстнаго еще ассиметрическаго бѣлковаго двойника представить оптическій изомеръ или антиподъ *лѣваго* бѣлка или *лѣвой* плазмы.

Каковы, напр., должны быть свойства какого-нибудь амебоиднаго организма, бѣлаго кровянаго шарика или фагоцита, организмъ которыхъ заключалъ бы *правовращающее* бѣлковое тѣло и насколько это отразилось бы на общихъ фвізіологическихъ функціяхъ организованныхъ элементовъ?

Не существуетъ ли во вселенной другой солнечной системы, также построенной по ассиметрическому плану и представляющей какъ-бы космическій изомеръ (антиподъ) нашей системы? Если да, то органическая жизнь на одной изъ планетъ такой системы, соответствующей въ космическомъ распредѣленіи планетныхъ массъ нашей землѣ, должна поддерживаться созиданіемъ и разрушеніемъ *лѣваго* сахара (углевода) и *праваго* бѣлка. Вотъ вопросы и соображенія, которые невольно возникаютъ при сравненіи невидимаго міра химическихъ молекулъ съ космическимъ молекулярнымъ міромъ.

Заканчивая бесѣду свою не могу еще разъ не обратить, милостивые государи, вниманія вашего на то, что методъ біо-химическій за-

служиваетъ особаго вниманія, ибо соотношеніе между жизнедѣятельностью микроорганизмовъ и химической эволюціей нѣкоторыхъ соединений откроетъ новые, невѣдомые еще нами законы, связующіе живую клѣтку съ безжизненной, но полной внутренняго (скрытаго) движенія молекулой вещества.

Пастеръ умѣлъ спрашивать природу и она всегда отвѣчала ему; такъ будемъ же и мы учиться понимать природу—отвѣты которой залогъ счастья для людей.

ЛИТЕРАТУРА.

Главнѣйшія работы Пастера по кристаллографіи, химіи и броженію.

Recherches sur le dimorphisme. Ann. de chim. et de phys. XXIII, 267. 1848.

Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et les sens de la polarisation rotatoire. Ann. de chim. et de phys. XXIV, 442. 1848.

Note sur la cristallisation du soufre. Ann. de chim. et de phys. XXIV, 459. 1848.

Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides, qui composent l'acide racémique. Ann. de chim. et de phys. XXVIII, 56, 1850.

Mémoire sur les acides aspartique et malique. Ann. de Chim. et de phys. XXXIV. 1852.

Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène rotatoire moléculaire. Ann. de Chim. et de phys. XXXVIII, 437. 1853.

Sur le dimorphisme dans les substances actives. Tétartoédrie. Ann. de Chim. et de phys. XLII, 418. 1854.

Etudes sur les modes d'accroissement des cristaux et sur les causes des variations de leurs formes secondaires. Ann. de Chim. et de phys. XLIX, 5. 1857.

Sur l'amylalcool. Comp. rend. XLI; 296.

Mémoire sur la fermentation de l'acide tartrique. Compt. rend. XLVI, 615. 1858.

Mémoire sur la fermentation appelée lactique. Ann. de Chim. et de phys. LII, 404. 1858. Compt. rend. XLV, 913. XLVIII, 337.

Note sur le *penicillium glaucum* et de la dissymétrie des produits organiques naturels. *Comp. rend.* LI, 1860.

Mémoire sur la fermentation alcoolique. *Ann. de Chim. et de phys.* LVIII, 323. 1860.

Influence de l'oxygène sur le développement de la levure et sur la fermentation alcoolique. *Bull. de la Soc. Chim.* 1861.

Sur la fermentation butyrique. *Comp. rend.* LII, 344. 1861.

Animalcules infusoires vivant sans gaz oxygène libre et déterminant des fermentations. *Comp. rend.* LII, 861. 1861.

Mémoire sur les corpuscules organisés. *Ann. de Chim. et de phys.* LXIV.

Mémoire sur la fermentation acétique. *Ann. de l'Ecole normale supérieure.* t. I, 1864. *Comp. rend.* LV. 28.

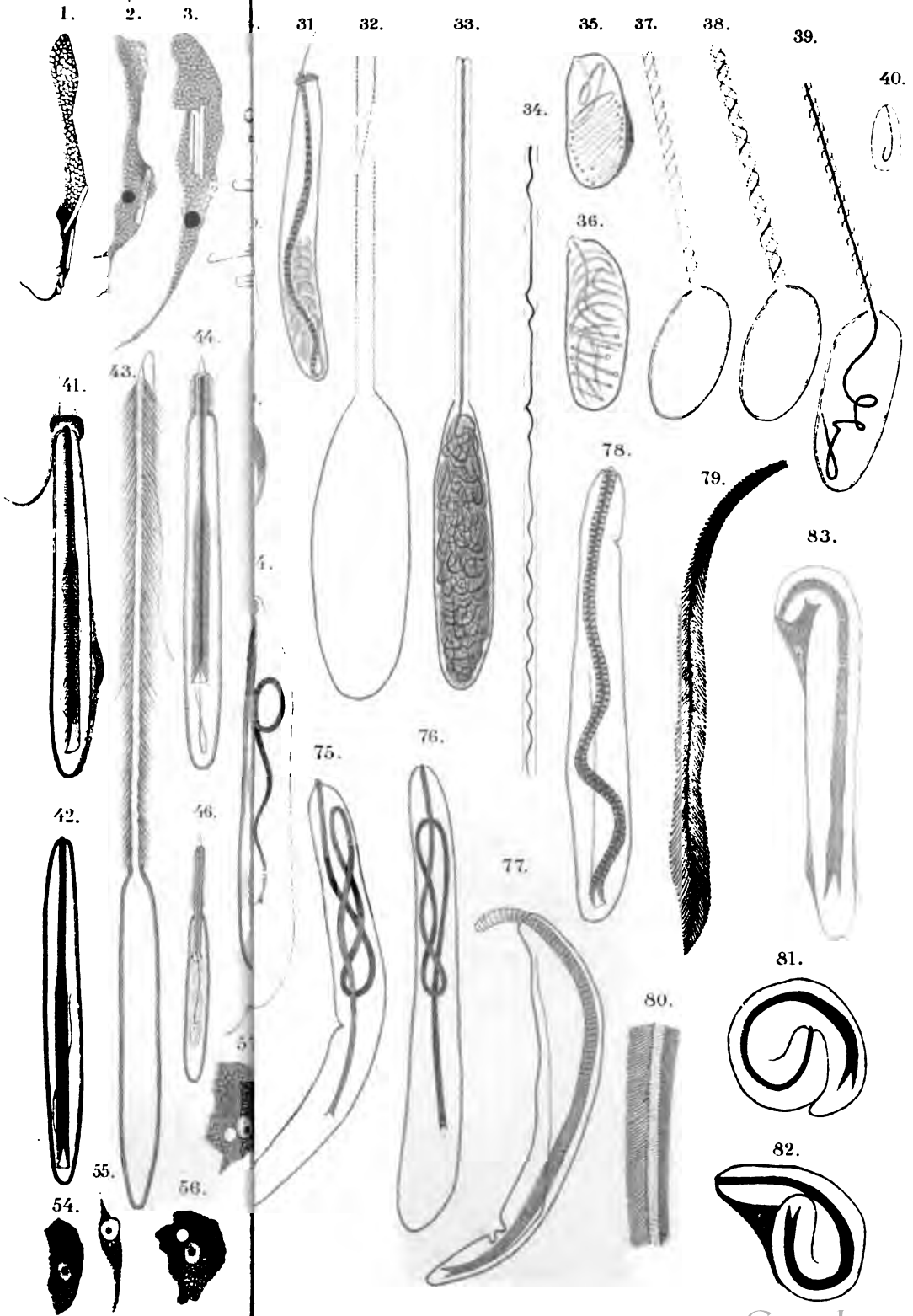
Note sur un mémoire de M. Liebig, relatif aux fermentations. *Ann. de Chim. et de phys.* XXV, 145. 1872.

Faits nouveaux pour servir à la connaissance de la théorie de fermentations proprement dites. *Comp. rend.* LXXV, 754, 1854.

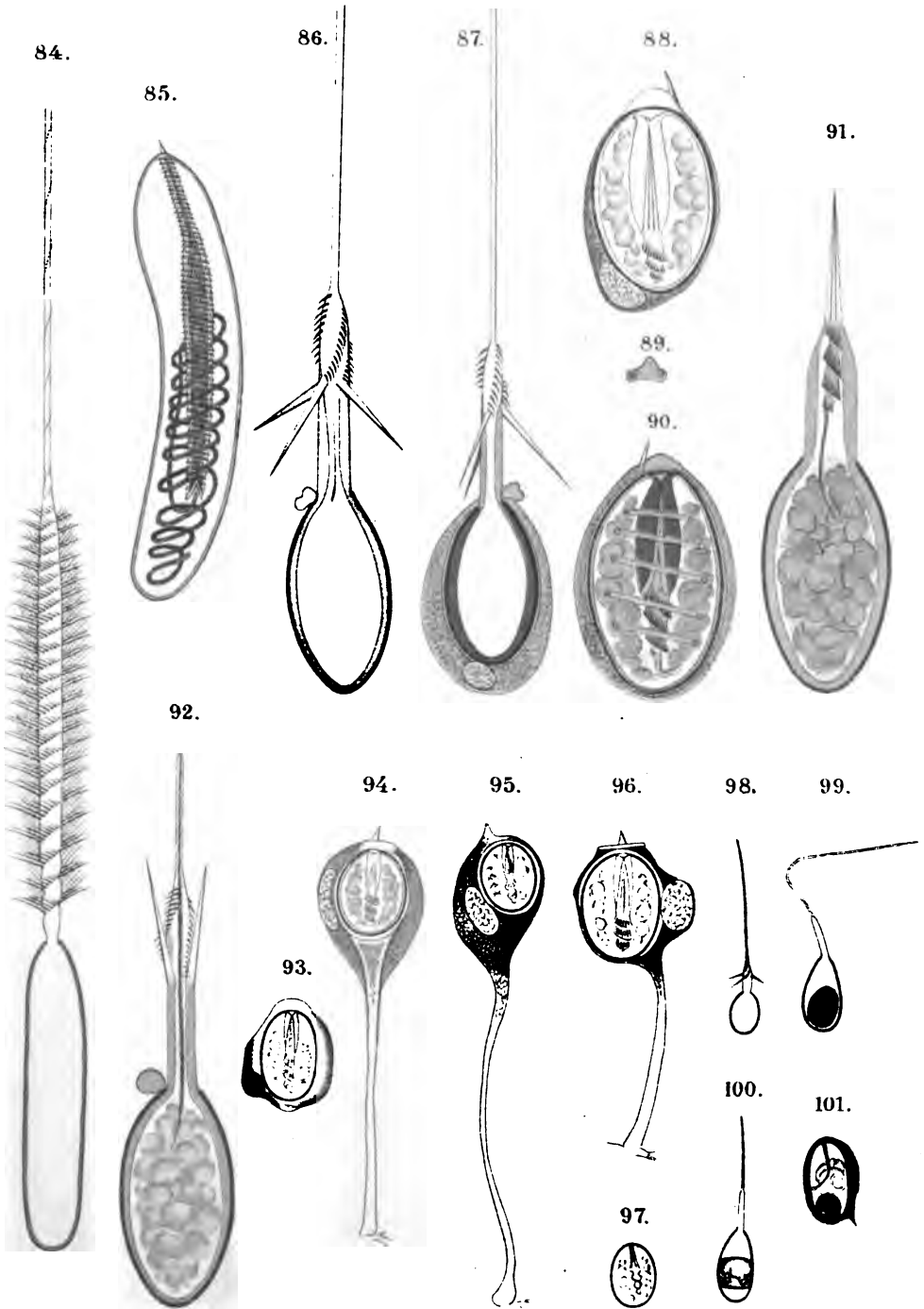
Études sur le vin, ses maladies et ctr. Paris. 1866.

Études sur la bière, ses maladies et ctr. Paris, 1876.

La dissymétrie moléculaire. *Revue Scientifique* 1884. 2.

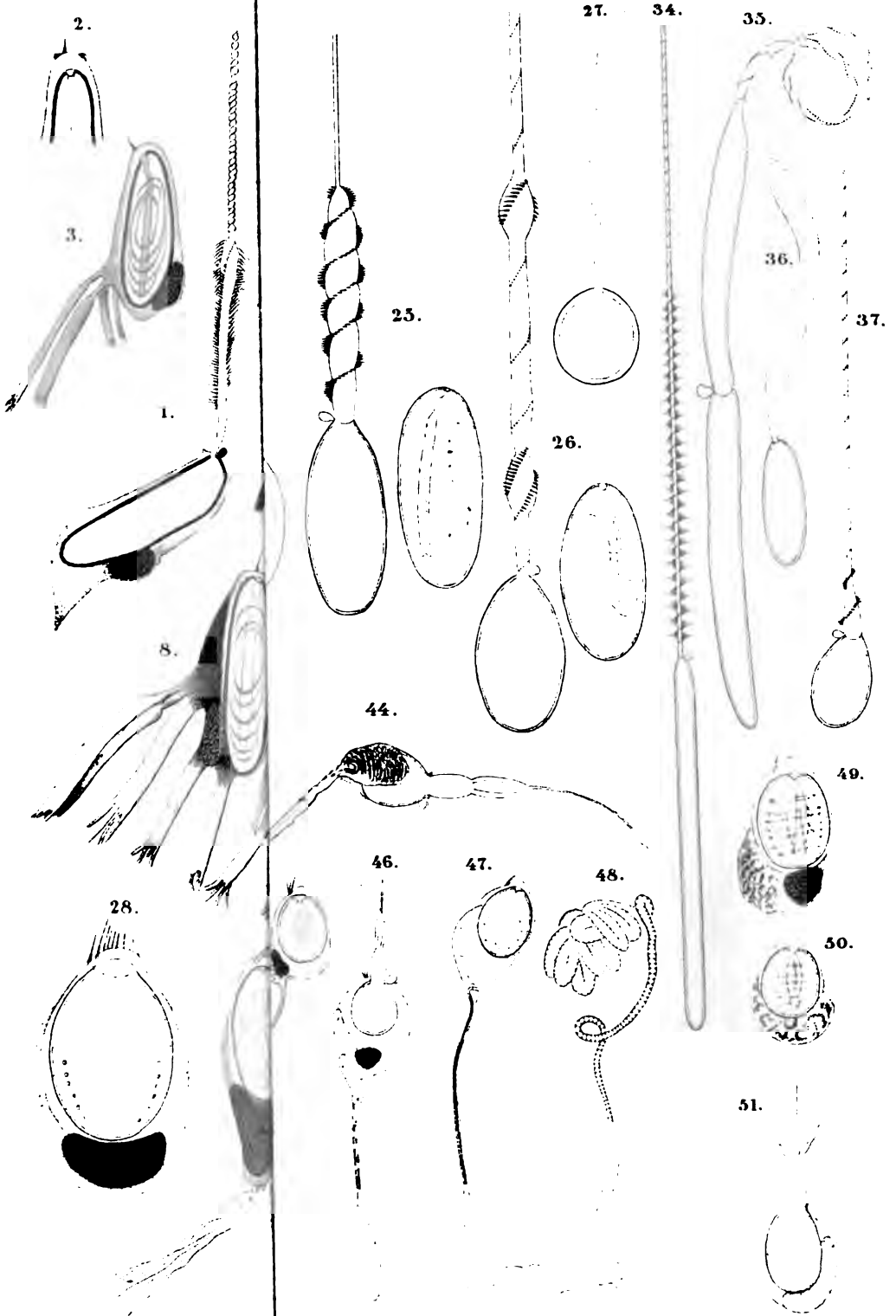


Изд. на издательстве



Ad nat. autor.

Lith. W. Stawczewski Warszawa



52.



53.



54.



55.



60.



61.



62.



66.



71.



72.



70.



77.



76.

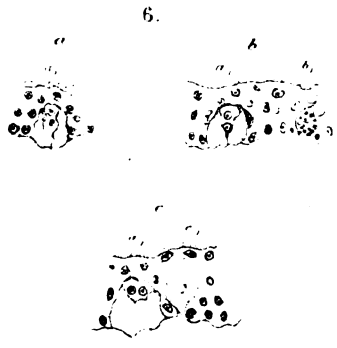
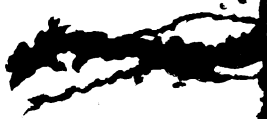
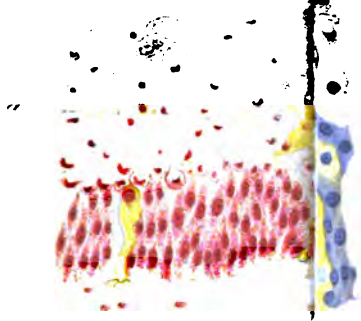


81.



80.





Фотомикроструктура

Фигура 4.



Фигура 5.



Фигура 1.



Фигура 9.



ФОТОГРАФИИ ОУГО ПЕНАРТ

ΦΙΓΥΡΑ . 8 .



ΦΙΓΥΡΑ . 7 .



ΦΙΓΥΡΑ . 6 .



ΦΙΓΥΡΑ . 5 .



Выпускъ 11-й. (Съ 5 табл.). Микроскопическое строение электрическаго органа у Torpedo. **Н. А. Иванцова.**—О мезозойныхъ отложенияхъ Рязанской губ. Пр. **А. П. Павлова.**—Развитіе затылочной области высшихъ позвоночныхъ въ связи съ вопросомъ о метамеріи головы. **А. Сѣверцова.**

Выпускъ 12-й. (Съ 1 табл.). Распределение веществъ между двумя растворителями въ примѣненіи къ изученію явленій химической стативы, **А. А. Яковина.**—Материалы для характеристики соцветій кропивоцветныхъ. (Съ 1 табл.). **М. И. Голенкина.**—Сложныя неорганическія кислоты. **М. Соболева.**

УЧЕНЫЯ ЗАПИСКИ

ИМПЕРАТОРСКАГО МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Получать можно у комиссіонеровъ Университета, книгопродавцевъ **И. И. Глазунова**, на Петровкѣ, и **А. А. Ланга**, на Кузнецкомъ мосту. Желающіе могутъ также обращаться въ Правленіе Московскаго Университета, причемъ пользуются устужкою 20%.

ВЫШЛИ ИЗЪ ПЕЧАТИ И ПРОДАЮТСЯ

слѣдующіе выпуски Естественно-Историческаго отдѣла:

Выпускъ 1-й. (Съ 10-ю табл.). О корпускулахъ и половомъ процессѣ у голосѣмянныхъ. **И. Н. Горожанкина**.—*Tetrastes griseiventris* n. sp. **М. А. Мензбира**.

Выпуски 2-й и 3-й. (Съ 9-ю табл.). Орнитологическая географія Европейской Россіи. **М. А. Мензбира**.—Строеніе скелета туловища и хвоста рѣчной мягоги (*Petromyzon fluviatilis*). **К. П. Перепелкина**.

Выпускъ 4-й. (Съ 8-ю табл.). Чтенія **Я. А. Борзенкова** по сравнительной анатоміи. — Отчеты по командировкѣ **М. Мензбира**.—Сравнительное изслѣдованіе и описаніе волоса, щетины, пглы у млекопитающихъ и пера у птицъ. **В. Львова**.—О внутреннемъ строеніи и способѣ утолщенія клеточной оболочки у крахмального зерна. **В. Палладина**.

Выпускъ 5-й. (Съ 6 табл.). Антеридіи и антерозоиды разноспоровыхъ плауновыихъ. Кандидата **В. И. Вѣдьяева**.—Очеркъ зеленыхъ водорослей Московской губерніи **А. Артари**.—О проростаніи зиготъ у *Eudorini elegans*, Ehrh. Кандидата **П. Отрокова**.—Сравнительная остеологія пингвиновъ въ приложеніи къ основнымъ подраздѣленіямъ класса птицъ **М. Мензбира**.

Выпускъ 6-й. Сборникъ свѣдѣній о флорѣ средней Россіи. Составилъ **В. Я. Цингеръ**.

Выпускъ 7-й. (Съ 3 табл.). Отчетъ приватъ-доцента **Павлова**.—Къ вопросу о геотропизмѣ. **В. Сапожникова**.—О круговомъ вращеніи корня. **С. Данилевскаго**.—Орнитологическая географія Европ. Россіи. Часть вторая, первая половина. **М. Мензбира**.

Выпускъ 9-й. (Съ 4 табл.). О полиморфизмѣ, какъ общемъ свойствѣ матеріи. **В. И. Вернадскаго**.—Матеріалы къ изученію группы ужейниковыхъ папоротниковъ. **С. Ростовцева**.

Выпускъ 10-й. (Съ 6 табл.). Питрующее дѣйствіе азотной кислоты и углеводовъ предѣльнаго характера. **М. И. Коновалова**.—Образованіе зародышевыхъ листковъ и происхожденіе хорды и мезодермы у позвоночныхъ. **В. Н. Львова**.

(См. на обор.).

This book should be returned to
the Library on or before the last date
stamped below.

A fine is incurred by retaining it
beyond the specified time.

Please return promptly.

