

Ext. A-12966

Объ образованіи и расщепленіи  
**смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ**  
изоморфныхъ веществъ съ точки зрѣнія  
правила фазъ Gibbs'a.

**Р. Ф. Холлмана,**

приватъ-доцента ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевского Университета.

Ueber die Bildung und Spaltung

Bibliothek  
der  
Livonia.

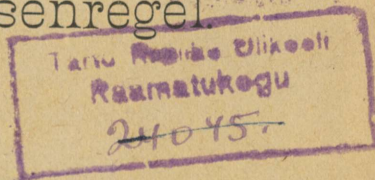
**wasserhaltiger Mischkristalle**

isomorpher Stoffe vom Standpunkt der  
Gibbs'schen Phasenregel.

Von

**R. F. Hollmann,**

Privatdozent an der Kaiserlichen Universität Jurjew (Dorpat).



7506

Юрьевъ.

Типографія Шнакенбургъ.

1907.

*Est. A*

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

22511

Памяти моихъ родителей.

Journal of James Stewart

## Предисловіе.

Настоящая работа имѣеть цѣлью теоретически выяснитъ нѣкоторые вопросы, касающіеся устойчивости различныхъ гидратовъ смѣшанныхъ кристалловъ изоморфныхъ веществъ въ зависимости отъ температуры, какъ въ соприкосновеніи съ ихъ насыщенными растворами, такъ и въ сухомъ видѣ.

Первые изслѣдователи изоморфизма, послѣ открытія его Е. Mitscherlich'омъ въ 1819 г., въ громадномъ большинствѣ случаевъ ограничивались полученіемъ смѣшанныхъ кристалловъ и измѣреніемъ ихъ кристаллографическихъ постоянныхъ. Классическимъ работамъ Retgers'a, появившимся въ 90-ыхъ годахъ прошлаго столѣтія, мы обязаны экспериментальнымъ подтвержденіемъ въ болѣе широкомъ размѣрѣ основнаго положенія о непрерывности всѣхъ физическихъ свойствъ смѣшанныхъ кристалловъ и въ особенности ихъ удѣльнаго вѣса. Основываясь на экспериментальномъ фактѣ непрерывности физическихъ свойствъ, Roozeboom въ 1891 г. теоретически выяснилъ зависимость между отношеніемъ количества изоморфныхъ веществъ въ кристаллахъ и

въ насыщенныхъ растворахъ и тѣмъ самымъ пополнилъ одинъ изъ самыхъ чувствительныхъ пробѣловъ въ теоріи изоморфизма.

Что же касается изодиморфныхъ и изополиморфныхъ комбинацій, то вопросъ о зависимости границъ смѣсности различныхъ формъ отъ температуры пока оставался нерѣшеннымъ, хотя такая зависимость съ точки зрѣнія ученія о химическомъ равновѣсіи несомнѣнно существуетъ.

Вторую важную услугу теоріи изоморфизма оказалъ Roozeboom двумя своими работами, появившимися въ 1899 г. подъ заглавіемъ: „Точки застыванія смѣшанныхъ кристалловъ двухъ веществъ“ и „Точки превращенія у смѣшанныхъ кристалловъ.“ Здѣсь мы находимъ полный обзоръ явленій, сопровождающихъ образованіе и превращеніе бинарныхъ смѣшанныхъ кристалловъ при всѣхъ возможныхъ условіяхъ температуры и концентраціи. Но въ этихъ работахъ дѣло идетъ только о полученіи смѣшанныхъ кристалловъ изъ сплавовъ и о превращеніяхъ, гдѣ мѣняется только кристаллографическая система безъ разрушенія химическаго состава компонентовъ. Съ точки зрѣнія правила фазъ образованіе бинарныхъ смѣшанныхъ кристалловъ изъ сплавовъ безводныхъ веществъ подходитъ подъ схему системъ изъ двухъ компонентовъ, и поэтому ясно, что эта схема должна оказаться слишкомъ узкой, когда смѣшанные кристаллы получаютъ изъ водныхъ растворовъ и особенно въ томъ случаѣ, когда мы имѣемъ дѣло съ веществами, кристаллизующимися съ гидратной водой, и которыя

сверхъ того при превращеніи расщепляются на низшій гидратъ и растворъ. При теоретическомъ разборѣ явленій, связанныхъ съ образованіемъ и расщепленіемъ смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ, необходимо принять въ расчетъ содержаніе воды всѣхъ имѣющихся фазъ системы, при чемъ вода играетъ роль третьяго компонента.

Начиная съ 1901 г. авторъ занимался изслѣдованіемъ теоріи образованія и расщепленія смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ. О результатахъ этихъ изслѣдованій впервые было доложено на XI Съѣздѣ Русскихъ Естествоиспытателей и Врачей въ С.-Петербургѣ въ 1901 г.; болѣе подробное изложеніе помѣщено въ рядѣ статей, помѣщенныхъ въ *Zeitschr. f. physikal. Chemie*. Въ настоящее время теоретическую обработку этого вопроса можно разсматривать до извѣстной степени законченной, такъ что авторъ, излагая теорію въ связи, въ состояніи дать довольно полную ея картину.

Экспериментально обработанные примѣры, описаніе которыхъ входитъ въ составъ второй части настоящей работы, служатъ исключительно къ тому, чтобы доказать правильность теоретическихъ выводовъ въ нѣкоторыхъ пунктахъ. Полнаго осуществленія на практикѣ всѣхъ типическихъ случаевъ смѣсимости, предусмотрѣнныхъ теоріей, даже и не требуется; напротивъ, совершенно достаточно доказать на нѣкоторыхъ примѣрахъ принципіальную правильность теоретическихъ основъ, такъ какъ тѣмъ самымъ уже доказана правильность остальныхъ

теоретическихъ случаевъ, которые пока еще не воспроизведены экспериментальнымъ путемъ. Съ другой стороны, осуществленіе того или другого типа смѣсимости, кромѣ теоретическаго, никакого практическаго интереса не представляетъ.

Считаю пріятнымъ долгомъ выразить искреннюю благодарность своему учителю, проф. Г. А. Таману, за его горячій интересъ къ моимъ научнымъ занятіямъ и предпріятіямъ, какъ во время моихъ студенческихъ лѣтъ, такъ и послѣ, когда я состоялъ у него ассистентомъ.

Проф. А. И. Садовскому, возбудившему во мнѣ своими лекціями термодинамики интересъ къ термодинамической обработкѣ физико-химическихъ вопросовъ, высказываю глубокую благодарность.

Наконецъ, не могу не упомянуть здѣсь о г-нѣ Dr. chem. W. Stortenbeker'ѣ въ Гаагѣ, которому принадлежитъ извѣстное участіе въ настоящей работѣ въ томъ смыслѣ, что онъ въ личныхъ переговорахъ и письменно неоднократно давалъ поводъ къ расширенію теоріи въ томъ или иномъ направленіи. Прошу его принять мою горячую благодарность.

Юрьевъ-Дерптъ, іюнь 1907 г.

Р. Ф. Холлманъ.

# Оглавление.

Предисловіе . . . . .	стр. I
-----------------------	--------

## Часть I.

### Теоретическій разборъ явленій расщепленія смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ.

Введеніе . . . . .	7
Глава I. Общія условія равновѣсія по Gibbs'у . . . . .	11
Глава II. Графическій методъ van Rijn van Alkemade.	
§ 1. Равновѣсіе раствора одной соли съ безводной солью въ кристаллическомъ состояніи . . . . .	23
§ 2. Равновѣсіе раствора одной соли съ кристаллическимъ гидратомъ . . . . .	34
§ 3. Равновѣсіе раствора одной соли съ двумя кристаллическими гидратами той же соли . . . . .	36
§ 4. Равновѣсіе раствора двухъ не изоморфныхъ солей съ кристаллическими фазами . . . . .	39
§ 5. Равновѣсіе растворовъ съ безводными смѣшанными кристаллами двухъ изоморфныхъ солей . . . . .	44
Глава III. Образованіе и расщепленіе смѣшанныхъ кристалловъ солей-гидратовъ, смѣшивающихся во всѣхъ отношеніяхъ и не образующихъ опредѣленныхъ соединеній . . . . .	56
§ 1. Равновѣсіе растворовъ двухъ солей со смѣшанными кристаллами двухъ различныхъ гидратовъ . . . . .	56
§ 2. Зависимость точки расщепленія смѣшанныхъ кристалловъ отъ ихъ концентрации . . . . .	59
Типъ 1. . . . .	62
Типъ 2. . . . .	74
Типъ 3. . . . .	78

	стр.
§ 3. О максимальныхъ и минимальныхъ температурахъ равновѣсія . . . . .	80
§ 4. Распредѣленіе массъ компонентовъ во время расщепленія . . . . .	83
Глава IV. Образование и расщепленіе смѣшанныхъ кристалловъ солей, имѣющихъ неравнозначіе гидраты . . . . .	92
§ 1. Компоненты имѣютъ два общихъ гидрата; кромѣ того у одного компонента встрѣчается еще промежуточный гидратъ . . . . .	93
Типъ 4. . . . .	94
Типъ 5. . . . .	102
Типъ 6. . . . .	105
Типъ 7. . . . .	106
§ 2. У обоихъ компонентовъ встрѣчается только одинъ общій гидратъ; остальные гидраты не равнозначаши . . . . .	109
Типъ 8. . . . .	110
Типъ 9. . . . .	114
Типъ 10. . . . .	116
Типъ 11. . . . .	116
§ 3. Всѣ устойчивые гидраты компонентовъ неравнозначаши . . . . .	117
Типъ 12. . . . .	118
Типъ 13. . . . .	118
Типъ 14. . . . .	118
Типъ 15. . . . .	118
Глава V. Классификація изоморфныхъ веществъ . . . . .	119
Обзоръ типовъ расщепленія . . . . .	120

### Часть II.

#### Объ экспериментальномъ воспроизведеніи явлений образования и расщепленія смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ.

Глава I. Сравнительная оцѣнка способовъ опредѣленія точекъ расщепленія смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ . . . . .	131
Глава II. Методическая ошибка концентраціи практически полученныхъ смѣшанныхъ кристалловъ.	

	стр.
§ 1. Образование смѣшанныхъ кристалловъ при изотермическомъ испареніи насыщенныхъ растворовъ	142
§ 2. Образование смѣшанныхъ кристалловъ при охлажденіи насыщенныхъ растворовъ . . . . .	153
§ 3. Образование смѣшанныхъ кристалловъ при кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ . . . . .	159
§ 4. Примѣры.	
1. $\text{Na}_2 (\text{S,Cr}) \text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ при $14^\circ$ . . . . .	161
2. $(\text{K,Tl}) \text{Cl O}_3$ при $10^\circ$ . . . . .	167
3. $\text{Na}_2 (\text{S,Cr}) \text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ при $0^\circ$ . . . . .	169
Глава III. Экспериментальные примѣры для типовъ расщепленія . . . . .	172
1. $\text{MnSO}_4$ и $\text{CuSO}_4$ . . . . .	173
2. $\text{ZnSO}_4$ и $\text{CuSO}_4$ . . . . .	180
3. $\text{ZnSO}_4$ и $\text{MnSO}_4$ . . . . .	188
Глава IV. О равновѣсіи пересыщенныхъ растворовъ съ кристаллическими фазами . . . . .	192
Сопоставленіе результатовъ . . . . .	205
Deutsches Resümee . . . . .	207
Литературный указатель . . . . .	211
Таблицы I—VII.	



Часть I.

ТЕОРЕТИЧЕСКІЙ РАЗБОРЪ ЯВЛЕНІЙ РАСЩЕПЛЕНІЯ  
СМѢШАННЫХЪ КРИСТАЛЛО-ГИДРАТОВЪ.



## Введение.

Въ своихъ извѣстныхъ лекціяхъ теоретической и физической химіи J. Н. van't Hoff [1] далъ діаграмму, которая иллюстрируетъ необыкновенно малое пониженіе т. наз. „температуры плавленія“ кристаллическихъ гидратовъ, какъ слѣдствіе предположенія того же автора о пониженіи максимальной упругости паровъ солей-гидратовъ благодаря изоморфной примѣси. Діаграмма эта представлена на фиг. 1. (Табл. I.). Если АВ и ВС изображаютъ кривыя упругости паровъ (p) чистой соли и ея насыщеннаго раствора, то температура „плавленія“ гидрата, т. е. температура расщепленія его на низшій гидратъ и растворъ, соотвѣтствуетъ абсциссѣ точки пересѣченія этихъ кривыхъ  $T_1$ . Если не только жидкая, но и кристаллическая фаза испытываетъ пониженіе упругости паровъ вслѣдствіе прибавленія второй соли, то температура расщепленія смѣшаннаго кристалло-гидрата будетъ уже не  $T_2$ , но  $T_3$ , соотвѣтствующая абсциссѣ точки пересѣченія новыхъ кривыхъ  $A_3 B_3$  и  $B_2 C_2$ .

Получая смѣшанные кристаллы комбинаціи марганцоваго и цинковаго купоросовъ, авторъ [2] нашель, что моноклиническіе кристаллы, содержащіе ок. 35%  $Zn SO_4 \cdot 7aq$ , оказались устойчивыми еще при  $20^\circ$ , между тѣмъ какъ чистая моноклиническая соль  $Mn SO_4 \cdot 7aq$  кристаллизуется изъ растворовъ только ниже  $9^\circ$  [3]. Очевидно этотъ фактъ указываетъ на повышение температуры расщепленія марганцоваго купороса, послѣ прибавленія къ нему изоморфной цинковой соли. Съ другой стороны, при той же температурѣ было найдено довольно крутое паденіе реализованной части кривой упругости паровъ моноклиническихъ смѣшанныхъ кристалловъ по концентраціи, по направленію отъ марганца къ цинку. Это обстоятельство въ свою очередь указываетъ на значительное пониженіе упругости паровъ кристаллической фазы. При помощи діаграммы *van't Hoff'a* можно показать, что въ такомъ случаѣ температура расщепленія смѣшанныхъ кристалловъ можетъ лежать даже выше температуры расщепленія чистой соли. Если кривая АВ, соответствующая упругости паровъ надъ кристаллами, помѣщается все ниже и ниже, то можетъ случиться, что точка пересѣченія ея съ кривой раствора  $B_2 C_2$  уйдетъ направо за ординату В  $T_1$ , напр. до точки  $B_4$ , соответствующей температурѣ  $T_4$ , и въ результатѣ получается повышение температуры расщепленія, какъ слѣдствіе изоморфной примѣси. Предварительныя попытки непосредственно опредѣлить температуру расщепленія нѣкоторыхъ смѣшанныхъ кристалловъ вполне под-

твердили то заключеніе, къ которому привело автора приложеніе діаграммы van't Hoff'a къ данному случаю.

Хотя эти наблюденія не лишены интереса въ томъ смыслѣ, что они представляютъ собою экспериментальное доказательство вышеупомянутаго предположенія van't Hoff'a относительно упругости паровъ смѣшанныхъ кристалловъ, они тѣмъ не менѣе не могутъ служить основаніемъ для болѣе общихъ разсужденій о зависимости температуры расщепленія смѣшанныхъ кристалловъ отъ взаимнаго отношенія количества изоморфныхъ веществъ входящихъ въ ихъ составъ. Общее рѣшеніе вопроса о такой зависимости возможно только на основаніи болѣе общаго принципа. Такимъ принципомъ являются условія равновѣсія въ неоднородныхъ системахъ, выраженные при помощи „фундаментальныхъ уравненій“ Gibbs'a. „Фундаментальнымъ уравненіемъ“ Gibbs [4] называетъ всякое уравненіе, связывающее напр. величины:  $\zeta$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3, \dots m_n$  <sup>1)</sup>, гдѣ  $T$  и  $p$  обозначаютъ абсолютную температуру и наружное давленіе системы, состоящей изъ  $n$  составныхъ частей, массы которыхъ обозначены буквами  $m_1, m_2, \dots m_n$ ; значеніе же  $\zeta$  опредѣляется слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\zeta = U - TS + pv,$$

гдѣ  $U$ ,  $S$  и  $v$  обозначаютъ энергію, энтропію и объемъ системы;  $T$  и  $p$  имѣютъ то же значеніе, какъ и

---

1) У Gibbs'a встрѣчаются еще другія фундаментальныя уравненія, которыхъ мы здѣсь не станемъ приводить, такъ какъ мы ими пользоваться не будемъ.

выше. На основаніи такого фундаментальнаго уравненія и „при помощи исключительно общихъ принциповъ и отношеній можно вывести всѣ отношенія, существующія между величинами:  $\zeta$ ,  $U$ ,  $S$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $m_1$ ,  $m_2, \dots m_n$ “ (Gibbs, l. с. стр. 106). Въ числѣ этихъ величинъ встрѣчаются абсолютная температура и массы составныхъ частей, т. е. какъ разъ тѣ величины, которыя намъ нужны.

---

## Глава I.

### Общія условія равновѣсія по Gibbs'у.

Изслѣдуя условія химическаго равновѣсія въ системѣ, состоящей изъ соприкасающихся неоднородныхъ массъ, Gibbs (1. с. стр. 74 и слѣд.) съ самаго начала исключаетъ всѣ усложненія, могущія произойти отъ вліянія силы тяжести, электричества, измѣненія формы кристаллическихъ массъ и капиллярности. Пусть такая система находится въ оболочкѣ, совершенно не проводящей теплоты, непроницаемой для всѣхъ находящихся въ ней веществъ и не реагирующей съ ними химически. Кромѣ того, давленіе въ твердыхъ частяхъ системы принимается вездѣ одинаковымъ. Если форма и положеніе массъ тѣхъ различныхъ веществъ, изъ которыхъ состоитъ сложная система, несущественны, то необходимымъ условіемъ равновѣсія въ такой системѣ является одинаковость давленія и температуры во всѣхъ точкахъ системы. Остальныя же условія можно выразить при помощи функціи  $\zeta$ , которая для любой слож-

ной системы, въ которой давленіе и температура вездѣ одинаковы, опредѣляется уравненіемъ:

$$(1) \quad \zeta = U - TS + pv.$$

Условіе внутренняго равновѣсія выражается въ такомъ видѣ:

$$(2) \quad (\delta\zeta)_{T,p} \geq 0$$

(ср. Gibbs, 1. с. стр. 109), причеиъ  $\delta$  обозначаетъ вариацию первоначальнаго состоянія.

Справедливость этого положенія доказывается на основаніи принципа увеличенія энтропіи.

Пусть въ нѣкоторой сложной системѣ сами по себѣ происходятъ разнаго рода физическія и химическія измѣненія, причеиъ единственнымъ условіемъ является то, чтобы давленіе и температура оставались во всей системѣ постоянными; приращенія энергіи, энтропіи и объема системы, сопровождающія эти измѣненія, пусть выражаются соотвѣтственно через  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta v$ . Тогда изъ окружающей среды поглощается нѣкоторое количество теплоты, равное  $\Delta U + p\Delta v$ <sup>1)</sup>, причеиъ энтропія окружающей среды уменьшается на

$$\frac{\Delta U + p\Delta v}{T};$$

окончательное увеличеніе энтропіи равно

$$\Delta S - \frac{\Delta U + p\Delta v}{T}$$

---

<sup>1)</sup> Тепловой эквивалентъ работы приравнивается единицѣ. — Оболочка, въ которую заключена система, во время процесса дѣлается проводникомъ теплоты, между тѣмъ какъ непроницаемость для тепла относится только къ состоянію равновѣсія.

и может имѣть только положительное значеніе, т. е.

$$(3) \quad \Delta U - T\Delta S + p\Delta v = \Delta (U - TS + pv)_{T, p} < 0.$$

Итакъ, функція  $\zeta = U - TS + pv$  уменьшается при названныхъ измѣненіяхъ, и состояніе равновѣсія достигается тогда, когда функція  $\zeta$  получила свое минимальное значеніе, возможное при данныхъ условіяхъ. При всѣхъ безконечно малыхъ измѣненіяхъ, которыя могутъ произойти послѣ достиженія равновѣсія, значеніе  $\zeta$  или не будетъ измѣняться, или же будетъ увеличиваться, и это выражается нашей формулой (2) <sup>1)</sup>.

Чтобы получить значеніе  $\zeta$  для сложной системы, состоящей изъ нѣсколькихъ физически и химически однородныхъ частей, но отличающихся другъ отъ друга физическимъ состояніемъ, мы должны опредѣлить сперва  $\zeta$  для каждой отдѣльной однородной

<sup>1)</sup> Стоитъ замѣтить, что Gibbs уже указалъ на это же самое условіе равновѣсія въ сочиненіи: „Методъ графическаго изображенія термодинамическихъ свойствъ веществъ посредствомъ поверхностей“, появившемся въ 1873 г., три года до выхода въ свѣтъ другого его знаменитаго сочиненіе: „О равновѣсії неоднородныхъ веществъ“, содержащаго математическій выводъ правила фазъ. Привожу дословно примѣчаніе, находящееся на стр. 52 нѣмецкаго перевода Ostwald'a:

„Wollen wir in einer einzigen Gleichung die notwendige und zureichende Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts für einen von einem Mittel konstanten Druckes P und konstanter Temperatur T umgebenen Körper darstellen, so kann diese Gleichung geschrieben werden

$$\delta (U - TS + Pv) = 0$$

wo  $\delta$  sich auf die Variationen bezieht, welche durch Aenderungen im Zustande der Teile des Körpers und (wenn verschiedene Teile des Körpers sich in verschiedenen Zuständen befinden) Aenderungen in dem Verhältnis der Anteile des Körpers, die sich in diesen Zuständen befinden, hervorgebracht werden. Die Bedingung des stabilen Gleichgewichts ist die, dass der Wert des Klammerausdruckes ein Minimum sei“.

Содержаніе этой скобки Gibbs впоследствии обозначилъ буквою  $\zeta$ .

части системы. Каждая изъ однородныхъ частей, совокупность которыхъ составляетъ систему, называется по терминологіи Gibbs'a „фазою“.

Если масса и химическій составъ данной фазы не измѣняется, то  $\zeta$  является просто функцией температуры  $T$  и давленія  $p$ . Это можно показать слѣдующимъ образомъ.

Дифференцируя уравненіе (1), мы получаемъ

$$(4) \quad d\zeta = dU - TdS - SdT + pdv + vdp.$$

Съ другой стороны, энергія данной фазы при тѣхъ же условіяхъ есть функция ея энтропіи  $S$  и ея объема  $v$ , и между дифференциалами этихъ величинъ существуетъ слѣдующее соотношеніе:

$$(5) \quad dU = TdS - pdv.$$

Благодаря ур-ю (5) дифференциаль  $\zeta$  переписывается такъ:

$$(6) \quad d\zeta = -SdT + vdp.$$

Отсюда ясно, что

$$(7) \quad \zeta = f(T, p).$$

Полный дифференциаль этой функции можно написать и въ такомъ видѣ:

$$(8) \quad d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta}{\partial p} dp.$$

Изъ сравненія этого уравненія съ уравненіемъ

(6) слѣдуетъ, что

$$(9) \quad \partial \zeta / \partial T = -S \text{ и } \partial \zeta / \partial p = v.$$

Если же данное однородное тѣло или данная фаза состоитъ изъ нѣсколькихъ, положимъ изъ  $n$  компонентовъ  $S_1, S_2, \dots, S_n$ , то  $\zeta$  является еще функ-

цією величинъ  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , представляющихъ собою массы компоненто́въ:

$$(10) \quad \zeta = f(T, p, m_1, m_2, \dots, m_n),$$

и полный дифференціалъ  $\zeta$  будетъ имѣть такой видъ:

$$(11) \quad d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial T} dT + \frac{\partial \zeta}{\partial p} dp + \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} dm_1 + \\ + \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} dm_2 + \dots + \frac{\partial \zeta}{\partial m_n} dm_n.$$

Частныя производныя функціи  $\zeta$  по массамъ компоненто́въ Gibbs (l. c. стр. 78) называютъ ихъ потенціалами и обозначаетъ буквами  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ .

Послѣ введенія этихъ знаковъ и подстановки буквъ  $S$  и  $v$  вмѣсто частныхъ производныхъ  $\zeta$  по  $T$  и  $p$  на основаніи ур-ій (9), наше уравненіе переписется такъ:

$$(12) \quad d\zeta = -SdT + vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n.$$

Итакъ, мы получили уравненіе, связывающее  $\zeta$  съ величинами  $S, v, m_1, m_2, \dots, m_n, T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ ; такое уравненіе Gibbs и называютъ фундаментальнымъ для даннаго однороднаго тѣла.

Если при постоянствѣ температуры и давленія величины  $m_1, m_2, \dots, m_n$  получаютъ извѣстное приращеніе, тогда величины  $S$  и  $v$  увеличиваются въ томъ же отношеніи, а слѣдовательно и сама величина  $\zeta$ . Такимъ образомъ,  $\zeta$  является однородной функціей  $i$ -ой степени величинъ  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , если  $p$  и  $T = \text{konst.}$ , или

$$(13) \quad d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n.$$

Потенціалы же  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$  являются функціями тѣхъ  $n-1$  отношеній, которыя существуютъ между

п величинами  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , опредѣляющими составъ даннаго однороднаго тѣла.

Въ томъ случаѣ, если однородное тѣло состоитъ изъ одного только вещества,  $\zeta$  просто пропорціонально его массѣ  $m$ . Тогда  $\mu$  равно значенію  $\zeta$  для единицы массы, и при массѣ равной единицѣ  $\zeta$  зависитъ только отъ  $p$  и  $T$ . Такимъ образомъ, общее уравненіе годится и въ частномъ случаѣ простого однороднаго тѣла.

Допустимъ теперь, что вся масса расщеплена на  $g$  отдѣльныхъ частей или фазъ, и что вещества  $S_1, S_2, \dots, S_n$  входятъ въ составъ каждой фазы. Тогда для каждой отдѣльной части системы существуетъ уравненіе вида (12). Снабжая буквы, относящіяся къ различнымъ фазамъ, верхними индексами и сохраняя буквы безъ этихъ значковъ для обозначенія соответствующихъ величинъ, относящихся ко всей системѣ, мы можемъ написать слѣдующее уравненіе:

$$(14) \quad \zeta = \zeta' + \zeta'' + \dots + \zeta^r.$$

Тогда на основаніи уравненія (2) требуется для равновѣсія, чтобы

$$(15) \quad \delta\zeta' + \delta\zeta'' + \dots + \delta\zeta^r = 0$$

для всѣхъ варіацій, которыя не противорѣчатъ условнымъ уравненіямъ. Эти условныя уравненія должны выразить невозможность измѣненія энтропіи всей системы, ея объема и общей массы компоненто́въ  $S_1, S_2, \dots, S_n$ . Условныя уравненія можно написать напр. въ такомъ видѣ:

$$\delta S' + \delta S'' + \dots + \delta S^r = 0$$

$$\delta v' + \delta v'' + \dots + \delta v^r = 0$$

$$\delta m_1' + \delta m_1'' + \dots + \delta m_1^r = 0$$

$$\delta m_2' + \delta m_2'' + \dots + \delta m_2^r = 0$$

.....

$$\delta m_n' + \delta m_n'' + \dots + \delta m_n^r = 0,$$

или въ интегрированномъ видѣ:

$$(16) \quad S' + S'' + \dots + S^r = S$$

$$v' + v'' + \dots + v^r = v$$

$$m_1' + m_1'' + \dots + m_1^r = m_1$$

$$m_2' + m_2'' + \dots + m_2^r = m_2$$

.....

$$m_n' + m_n'' + \dots + m_n^r = m_n.$$

Если эти условія выполнены, тогда

$$(17) \quad \zeta = -S' \delta T' + v' \delta p' + \mu_1' \delta m_1' + \mu_2' \delta m_2' + \dots + \mu_n' \delta m_n'$$

$$- S'' \delta T'' + v'' \delta p'' + \mu_1'' \delta m_1'' + \mu_2'' \delta m_2'' + \dots + \mu_n'' \delta m_n''$$

.....

$$- S^r \delta T^r + v^r \delta p^r + \mu_1^r \delta m_1^r + \mu_2^r \delta m_2^r + \dots + \mu_n^r \delta m_n^r \geq 0;$$

а для этого, очевидно, необходимо и достаточно, чтобы

$$(18) \quad T' = T'' = T''' = \dots = T^r$$

$$(19) \quad p' = p'' = p''' = \dots = p^r$$

$$(20) \quad \mu'_1 = \mu''_1 = \mu'''_1 = \dots = \mu^r_1$$

$$\mu'_2 = \mu''_2 = \mu'''_2 = \dots = \mu^r_2$$

.....

$$\mu'_n = \mu''_n = \mu'''_n = \dots = \mu^r_n$$

Уравнения (18) и (19) выражают условия термического и механического равновесия, состоящая в томъ, что температура и давление должны быть одинаковыми во всей системѣ. Уравнения же (20) представляют собою характерныя условия внутренняго, химическаго равновесія. На словахъ они выражаются такъ:

Потенціалъ каждаго компонента долженъ имѣть одинаковое значеніе во всей системѣ (ср. Gibbs, l. c. стр. 78—79).<sup>1)</sup>

1) Интересно, что Gibbs (l. c. стр. 45) въ упомянутомъ сочиненіи: „Графическій методъ и т. д.“ уже указалъ на эти условия равновесія, только въ нѣсколько иномъ видѣ. Тамъ рѣчь идетъ о равновесіи въ неоднородной системѣ, въ составъ которой входитъ только одно тѣло. Для равновесія фазъ въ такой системѣ Gibbs требуетъ, кромѣ постоянства температуры и давления, равенства во всѣхъ фазахъ какъ разъ той функціи, которую онъ впоследствии обозначилъ буквой  $\zeta$ . Легко показать, что это условіе тождественно съ условіемъ равенства потенциаловъ во всѣхъ фазахъ. Какъ мы видѣли нѣсколько выше (стр. 16), потенциалъ  $\mu$  сводится въ случаѣ одного тѣла просто къ значенію функціи  $\zeta$  для единицы массы даннаго тѣла, такъ что въ ур-ніяхъ (20) вмѣсто  $\mu$  съ соответствующими верхними индексами появится буква  $\zeta$ .

Если значенія величинъ, встрѣчающихся въ уравненіи (17), извѣстны, тогда состояніе всей системы вполнѣ опредѣлено. Число величинъ, которыя можно разсматривать какъ независимо переменныя, равняется  $(n + 2) r$ . Уравненія (18), (19) и (20) представляютъ собою  $(n + 2) (r + 1)$  или  $(n + 2) r - (n + 2)$  уравненій. Сюда же присоединяются условныя уравненія (16), которыхъ всего  $n + 2$ . Въ итогѣ мы имѣемъ  $(n + 2) r$  независимыхъ другъ отъ друга уравненій, т. е. столько же, сколько и переменныхъ величинъ, такъ что послѣ формальнаго рѣшенія этихъ уравненій каждая независимо переменная величина имѣетъ вполнѣ опредѣленное значеніе, соответствующее состояніе равновѣсія.

Мы только-что видѣли, что для химическаго равновѣсія требуется равенство извѣстныхъ частныхъ производныхъ функціи  $\zeta$ , а теперь представимъ фундаментальное уравненіе въ такомъ видѣ, чтобы преимущество функціи  $\zeta$  передъ другими термодинамическими функціями при рѣшеніи химическихъ вопросовъ сдѣлалось очевиднымъ. Интеграль уравненія (17) имѣетъ при условіи постоянства температуры и давленія, между тѣмъ какъ массы компонентовъ возрастаютъ отъ 0 до нѣкотораго конечнаго значенія, слѣдующій видъ:

$$(21) \quad \zeta = \mu'_1 m'_1 + \mu'_2 m'_2 + \dots + \mu'_n m'_n \\ + \mu''_1 m''_1 + \mu''_2 m''_2 + \dots + \mu''_n m''_n \\ \dots \dots \dots \\ + \mu^r_1 m^r_1 + \mu^r_2 m^r_2 + \dots + \mu^r_n m^r_n.$$

На основаніи равенства потенциаловъ (ср. ур-іе (20)) и нашего условія (стр. 16) писать буквы безъ верхнихъ идексовъ для обозначенія величинъ, относящихся ко всей системѣ, уравненіе (21) принимаетъ такой видъ:

$$(22) \quad \zeta = \mu_1 (m_1' + m_1'' + \dots + m_1^r) \\ + \mu_2 (m_2' + m_2'' + \dots + m_2^r) \\ + \dots + \mu_n (m_n' + m_n'' + \dots + m_n^r)$$

и на основаніи уравненій (16)

$$(23) \quad \zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n.^1)$$

Въ этомъ уравненіи встрѣчаются, кромѣ ихъ массъ, только потенциалы компонентовъ. Поэтому функція  $\zeta$  превосходно годится для рѣшенія вопросовъ о химическомъ равновѣсіи<sup>2)</sup>.

1) На первый взглядъ можетъ показаться, что это ур-іе получается прямо интегрированіемъ ур-ія (13). Однако разница состоитъ въ томъ, что ур-іе (13) пока было выведено для одной фазы, взятой въ отдѣльности, между тѣмъ какъ интеграль (23) относится къ системѣ разнородныхъ фазъ. Это уравненіе принимаетъ такой простой видъ только благодаря условнымъ ур-іямъ (16) и условіямъ равновѣсія, выраженнымъ ур-іями (18), (19) и (20)

2) Укажемъ при этомъ случаѣ на то, что эти разсужденія послужили G i b b s'у м. пр. и для вывода его знаменитаго правила фазъ.

Интеграль ур-ія (13) имѣетъ такой видъ:

$$(a) \quad \zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n.$$

Дифференцируя это ур-іе самымъ общимъ образомъ и сопоставляя результатъ съ ур-іемъ (12), мы имѣемъ

$$(b) \quad d\zeta = \mu_1 dm_1 + m_1 d\mu_1 + \mu_2 dm_2 + m_2 d\mu_2 \dots + \mu_n dm_n + m_n d\mu_n$$

$$(c) \quad d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \dots + \mu_n dm_n + vdp - SdT, \quad ^n$$

откуда

$$SdT - vdp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n = 0.$$

Указанія Gibbs'a на примѣненіе его общей теоріи равновѣсія къ болѣе спеціальнымъ случаямъ весьма удачно выработаны А. С. van Rijn van Alkemade въ его сочиненіи, появившемся въ 1893 г. въ Трудахъ Амстердамской Академіи Наукъ подъ заглавіемъ: „Приложеніе теоріи Gibbs'a къ состояніямъ равновѣсія растворовъ солей съ твердыми фазами“ [5] Въ виду того, что эта работа написана на голландскомъ языкѣ, и что переводъ на нѣмецкій языкъ [6] появился только въ значительно сокращенномъ видѣ почти безъ объясненія термодинамическихъ основъ сообщеннаго графическаго метода, я считалъ не лишнимъ изложить теоретическія разсужденія van

Ур-іе (d) опять таки является фундаментальнымъ для данной однородной фазы, такъ какъ оно содержитъ отношеніе между  $n + 2$  величинами  $T, P, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$  которое, если оно извѣстно, даетъ всѣ отношенія между  $n + 2$  величинами  $S, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ . (Gibbs, l. c. стр. 105).

Помня, что температура, давленіе и потенциалы имѣютъ одинаковыя значенія во всѣхъ фазахъ системы, находящейся въ равновѣсіи, мы можемъ въ случаѣ уравновѣшенной системы изъ  $g$  фазъ написать  $g$  ур-ій, аналогичныхъ ур-ію (d), по одному ур-ію для каждой фазы:

$$(e) \quad S' dT - v' dp + m'_1 d\mu_1 + m'_2 d\mu_2 + \dots + m'_n d\mu_n = 0$$

$$S'' dT - v'' dp + m''_1 d\mu_1 + m''_2 d\mu_2 + \dots + m''_n d\mu_n = 0$$

.....

$$S^r dT - v^r dp + m^r_1 d\mu_1 + m^r_2 d\mu_2 + \dots + m^r_n d\mu_n = 0.$$

Итакъ, въ  $g$  ур-іяхъ встрѣчаются  $n + 2$  переменныхъ, изъ которыхъ очевидно  $n + 2 - g$  будутъ независимыми, которыя можно варіировать по желанію. Число независимыхъ вариаций обыкновенно обозначается буквой  $F$  и называется числомъ степеней свободы. Ур-іе

$$(f) \quad F = n + 2 - g$$

и представляетъ собою то, что называется правиломъ фазъ (ср. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre I стр. 27.—Braunschweig, 1901).

Alkemade въ особой главѣ. При этомъ я старался, съ одной стороны, сообщить все, что необходимо для пониманія основного принципа равновѣсія и примѣненія его къ нашему вопросу, причемъ я по возможности придерживался тѣхъ обозначеній и той формы изложенія, которыми пользовался van Alkemade.

Съ другой стороны, для большей ясности хода мыслей особенное вниманіе обращено на слѣд. три пункта: 1) термодинамическія условія равновѣсія, которыя являются въ видѣ дифференціальныхъ уравненій; 2) геометрической смыслъ этихъ уравненій и вытекающія отсюда правила для графическихъ построеній и 3) свойства элементовъ графическаго изображенія, какъ критеріи устойчивости равновѣсія, или физической смыслъ свойствъ діаграммъ, полученныхъ на основаніи предыдущаго пункта.

Въ третьихъ, указано на близкую связь разсужденій van Alkemade съ общими указаніями Gibbs'a на примѣненія его теоріи къ спеціальнымъ вопросамъ.

---

## Глава II.

### Графическій методъ van Rijn van Alkemade.

#### § 1. Равновѣсіе раствора одной соли съ безводной солью въ кристаллическомъ состояніи.

Прежде всего слѣдуетъ обратить вниманіе на слѣдующую оговорку van Alkemade. Если въ нижеслѣдующихъ разсужденіяхъ говорится о соли, то это дѣлается лишь въ виду краткости выраженія; кромѣ того, въ громадномъ большинствѣ случаевъ подъ словомъ растворъ безъ всякихъ ближайшихъ ограниченій невольно подразумѣвается водный растворъ соли. На самомъ же дѣлѣ въ этой главѣ подъ словомъ соль подразумѣвается всякое химически однородное вещество, способное кристаллизоваться изъ раствора. Точно такъ же, растворителемъ можетъ быть, кромѣ воды, любое химически однородное вещество, не тождественное съ раствореннымъ тѣломъ и способное растворять его.

а) Термодинамическія условія равновѣсія. Такъ какъ величина значенія функции  $\zeta$  за-

висить м. проч. и отъ наличной массы разсматриваемой фазы, то необходимо условиться на счетъ тѣхъ единицъ, которыя служатъ для измѣренія массы. Пусть это будутъ обыкновенныя вѣсовыя единицы; иногда можетъ оказаться удобнымъ, вмѣсто вѣсовыхъ, примѣнять молекулярныя единицы, о чемъ подробнѣе будетъ сказано нѣсколько ниже. Пока мы будемъ называть „единицею“ кристаллической фазы такое ея количество, которое содержитъ вѣсовую единицу данной соли, „единицею“ же раствора такое, въ которомъ содержится вѣсовая единица безводной соли. Пусть на вѣсовую единицу безводной соли въ растворѣ приходится  $k$  вѣсовыхъ единицъ воды; тогда для единицы раствора

$$(24) \quad \zeta = f(p, T, k),$$

и для  $m_1$  вѣсов. ед. соли въ  $m_1 k$  вѣсов. ед. воды

$$(25) \quad \zeta = m_1 f(p, T, k),$$

такъ какъ  $\zeta$  есть однородная линейная функція массы (ср. стр. 15). Это и есть фундаментальное уравненіе раствора.

Для опредѣленія состояній равновѣсія раствора съ другими фазами слѣдуетъ вывести изъ фундаментальнаго уравненія потенциалы соли и воды. Потенціалъ соли равняется

$$(26) \quad \mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1}$$

и вычисляется по измѣненію, которое испытываетъ функція  $\zeta$ , если къ раствору прибавляется беско-

нечно малое количество соли  $\delta m_1$ , между тѣмъ какъ  $p$ ,  $T$  и  $m_1 k$  остаются постоянными. Тогда

$$(27) \quad \delta \zeta = f \delta m_1 + m_1 \frac{\partial f}{\partial k} \delta k.$$

Такъ какъ количество воды не измѣняется, то

$$(28) \quad \delta(m_1 k) = m_1 \delta k + k \delta m_1 = 0$$

или

$$(29) \quad \delta k = -\frac{k}{m_1} \delta m_1,$$

и послѣ подстановки (29) вмѣсто  $\delta k$  въ (27)

$$\text{или} \quad \delta \zeta = f \delta m_1 - k \frac{\partial f}{\partial k} \delta m_1$$

$$(30) \quad \delta \zeta = \left( f - k \frac{\partial f}{\partial k} \right) \delta m_1,$$

откуда ясно, что потенциаль соли равняется

$$(31) \quad \mu_1 = f - k \frac{\partial f}{\partial k}.$$

Потенциаль же воды равняется

$$(32) \quad \mu_2 = \frac{\partial f}{\partial k}.$$

Въ случаѣ равновѣсія раствора съ кристаллической солью (насыщенный растворъ) потенциаль соли въ растворѣ равняется потенциалу соли въ кристаллическомъ видѣ. Этотъ потенциаль есть нѣкоторая функція температуры и давления, напр. въ такомъ видѣ:

$$(33) \quad \zeta_s = \varphi(p, T).$$

Тогда условіе равновѣсія слѣдующее:

$$(34) \quad f - k \frac{\partial f}{\partial k} = \varphi.$$

Если  $f$  и  $\varphi$  известны функции, тогда можно определить зависимость концентрации насыщенного раствора от температуры и давления.

Съ другой стороны, насыщенный растворъ находится въ равновѣсіи и съ водянымъ паромъ. Слѣдовательно, потенциалъ воды въ растворѣ  $\partial f / \partial k$  долженъ равняться потенциалу водяного пара. Полагая потенциалъ пара

$$(35) \quad \zeta_g = \Phi(p, T),$$

мы имѣемъ такое условіе равновѣсія:

$$(36) \quad \partial f / \partial k = \Phi,$$

и если функция (35) известна, то мы въ состояніи определить на основаніи (36) упругость паровъ насыщенного раствора для данныхъ значеній температуры.

б) Графическое изображеніе. Въ прямоугольной системѣ координатъ съ осями  $K$  и  $Z$  (см. фиг. 2, Табл. I) вообразимъ кривую  $Z = f(K)$ , построенную для данныхъ значеній температуры  $T$  и давления  $p$ . При другихъ значеніяхъ  $p$  и  $T$  видъ кривой будетъ нѣсколько иной, но характеръ ея останется одинъ и тотъ же. Ордината точки на кривой представляетъ собою значеніе функции  $\zeta$  для единицы раствора, составъ котораго определяется абсциссой данной точки. Для потенциала соли въ растворѣ мы получили такое выраженіе:

$$f - k \frac{\partial f}{\partial k},$$

которое геометрически соответствует куску на оси  $Z$ , отрѣзанному касательной, проведенной через данную точку кривой. Такъ какъ на основаніи (34) этотъ отрѣзокъ въ то же время изображаетъ потенциалъ кристаллической соли, то отсюда слѣдуетъ такое правило для графическаго построения:

чтобы найти концентрацію насыщеннаго раствора, стоитъ только отложить на оси  $Z$  отрѣзокъ  $OA$ , равный потенциалу соли, и изъ точки  $A$  провести касательную къ кривой  $Z = f(K)$ ; тогда абсцисса  $OC$  точки касанія  $B$  соответствуетъ искомому составу раствора.

Если  $k$  вѣсов. ед. воды, соответствующихъ на фиг. 2. отрѣзку  $OD$ , смѣшать съ 1 вѣсов. единицей соли, то получается насыщенный растворъ, составъ котораго опредѣляется абсциссой  $OC$ , между тѣмъ какъ избыточное количество соли остается нераствореннымъ. Теперь передъ нами возникаетъ задача такого рода: найти значеніе функціи  $\zeta$  для неоднородной системы, состоящей изъ двухъ фазъ.

Пусть составъ какихъ-нибудь двухъ фазъ опредѣляется абсциссами  $OP = k'$  для первой фазы и  $OQ = k''$  для второй фазы (см. фиг. 3, Табл. I), и пусть значеніе функціи  $\zeta$  для единицы первой фазы равняется длинѣ отрѣзка  $PP'$  и для единицы второй фазы  $QQ'$ . Если система состоитъ изъ  $p$  единицъ первой и  $q$  единицъ второй фазы, то

$$\zeta = p\zeta' + q\zeta'',$$

гдѣ  $\zeta$  относится ко всей системѣ, а  $\zeta'$  и  $\zeta''$  къ первой и второй фазѣ системы. Значеніе  $\zeta$  графически изображается длиной такого отрѣзка:

$$p \cdot PP' + q \cdot QQ'.$$

Если далѣе  $p + q = 1$ , т. е., если система содержитъ какъ разъ одну вѣсовую единицу соли, то значеніе  $\zeta$  для такой системѣ равняется длинѣ ординаты центра тяжести фазъ, которая можно вообразить находящимися въ точкахъ  $P'$  и  $Q'$ ; абсцисса же центра тяжести  $OS$ , соответствующая всему наличному количеству воды, равняется

$$k = pk' + qk''.$$

Отсюда слѣдуетъ такое правило для графическаго нахождения значенія функціи  $\zeta$  для неоднородной системы, состоящей изъ двухъ фазъ:

на оси абсциссъ откладываютъ отрѣзокъ  $OS = k$ , причемъ  $k' > k > k''$ , и въ точкѣ  $S$  возставляютъ перпендикуляръ; тогда длина перпендикуляра отъ точки  $S$  до точки пересѣченія его съ прямою  $PQ$ , или отрѣзокъ  $SS'$ , соответствуетъ искомому значенію функціи  $\zeta$ .

Вернемся теперь къ фиг. 2 (Табл. I) и примѣнимъ указанное построеніе, т. е. возстановимъ перпендикуляръ въ точкѣ  $D$  и продолжимъ его до пересѣченія съ прямою  $AB$ ; тогда отрѣзокъ  $DE$  соответствуетъ значенію функціи  $\zeta$  для системы, состоящей изъ насыщеннаго раствора  $B$  и кристаллической соли  $A$ .

с) Устойчивость равновѣсія. Если соединимъ точку  $A$  (фиг. 2 Табл. I) съ какой-нибудь

другой точкой, лежащей на кривой по непосредственному сосѣдству съ точкою В, и вообразимъ растворъ состава, соответствующаго абсциссѣ новой точки, то значеніе функціи  $\zeta$  для системы общаго состава D изображается вертикальнымъ разстояніемъ точки D отъ новой прямой, проведенной изъ точки А къ кривой. Если только кривая  $Z = f(K)$  обращена выпуклой стороною къ оси К, то точка пересѣченія направленія перпендикуляра DE съ новой прямой лежитъ во всякомъ случаѣ выше точки Е, причемъ безразлично, находится ли новая точка налѣво или направо отъ точки В. А это значить, что DE представляетъ собою наименьшее значеніе, которое можетъ принять функціи  $\zeta$  въ данномъ случаѣ неоднородной системы, и что слѣдов. для этой системы  $(\delta \zeta)_{p, T} = 0$ . Такъ какъ это ур-іе представляетъ собою условіе равновѣсія, то отсюда мы заключаемъ, что кривая  $Z = f(K)$  дѣйствительно выпукла къ оси К.

Остается только рѣшить еще такой вопросъ: всегда ли кривая выпукла книзу? Для этой цѣли докажемъ, что растворы солей, которые сами по себѣ устойчивы, изображаются кривыми  $Z = f(K)$ , обращенными выпуклостью къ оси К.

Доказательство. Критеріемъ устойчивости однородной смѣси является то, что выдѣленіе бесконечно малаго количества смѣси иного состава сопряжено съ увеличеніемъ значенія функціи  $\zeta$ . Пусть составъ даннаго раствора изображается абсциссой точки А (фиг. 4, Табл. I), и вслѣдствіе выдѣленія

безконечно малаго количества смѣси, составъ которой соотвѣтствуетъ абсциссѣ точки В, остальная масса пусть получаетъ составъ, опредѣляемый абсциссой точки С, лежащей по другую сторону отъ точки А. Тогда значеніе функции  $\zeta$  для полученной такимъ образомъ неоднородной системы равняется вертикальному разстоянію отъ оси К точки пересѣченія направленія ординаты, проходящей черезъ точку А, съ пвямой ВС. Обозначимъ эту точку черезъ D. Если теперъ кривая  $Z = f(K)$ , какъ на нашемъ рисункѣ, обращена своею выпуклостью къ оси К, то точка D лежитъ выше точки А, а это значитъ, что система D менѣе устойчива однороднаго раствора А. Еслибы кривая была вогнутой къ оси К, то точка D лежала бы ниже точки А и соотвѣтствовала бы болѣе устойчивому равновѣсію, между тѣмъ какъ первоначальный растворъ оказался бы менѣе устойчивымъ. Такъ какъ образование несмѣшивающихся слоевъ въ водныхъ растворахъ солей пока еще не наблюдалось, то кривая  $Z = f(K)$  у насъ всегда будетъ выпуклой къ оси К.

Что касается другихъ геометрическихъ свойствъ кривой растворовъ, кромѣ выпуклости, то мы можемъ на основаніи общихъ свойствъ фундаментальнаго уравненія (25) сказать слѣдующее.

Для очень большихъ значеній  $k$  кривая неограниченно поднимается, такъ какъ  $Z = f(K)$  относится къ количеству  $1 + k$ , а потенциалъ растетъ пропорціонально массѣ. Направленіе кривой при безконечномъ увеличеніи  $k$  опредѣляется предѣломъ

значенія частной производной  $\partial f/\partial k$ , который обозначимъ черезъ  $a$ ,

$$(37) \quad \text{Lim}(\partial f/\partial k)_{k=\infty} = a,$$

т. е. потенциалъ раствора при безконечномъ увеличеніи  $k$  приближается къ потенциалу чистой воды, чѣмъ такимъ образомъ дается направление кривой растворовъ при  $k = \infty$ .

Что же касается направленія кривой близъ оси  $Z$ , то здѣсь можно примѣнить общее положеніе Gibbs'a (I. с. стр. 160), которое сводится къ слѣдующему. Если количество одного изъ компонентовъ однородной бинарной смѣси приближается къ 0, то потенциалъ его стремится къ  $-\infty$  <sup>1)</sup>. Въ данномъ случаѣ это выражается такъ:

$$(38) \quad \text{Lim}(\partial f/\partial k)_{k=0} = -\infty.$$

\*) На стр. 19 мы получили фундаментальное уравненіе однороднаго тѣла въ такомъ видѣ:

$$(a) \quad SdT - vdp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n = 0.$$

Въ данномъ случаѣ  $n = 2$ , и  $p$ ,  $T$  и количество соли  $m_1$  остаются постоянными; при такихъ условіяхъ

$$(b) \quad m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 = 0.$$

Такъ какъ  $dm_2$  не равно нулю, мы можемъ написать

$$(c) \quad m_1 \left( \frac{d\mu_1}{dm_2} \right)_{p, T, m_1} + m_2 \left( \frac{d\mu_2}{dm_2} \right)_{p, T, m_1} = 0.$$

Если теперь  $m_2$  приравнять нулю, то въ виду того, что  $m_1$  не равно нулю, возможны только два случая: или

$$(d) \quad \left( \frac{d\mu_1}{dm_2} \right)_{p, T, m_1} = 0,$$

или, если (d) не можетъ быть справедливымъ,

$$(e) \quad \left( \frac{d\mu_2}{dm_2} \right)_{p, T, m_1} = \infty.$$

Геометрический смысл этого уравнения тот, что ось  $Z$  является касательной к кривой. Длина ординаты точки касания равняется значению потенциала жидкой соли в переохлажденном виде, если температура, для которой начерчена фиг. 2, ниже точки плавления.

Gibbs показали, что частная производная в (d) имеет некоторое конечное отрицательное значение, если  $m_2 = 0$  и не может сделаться отрицательным, и что поэтому верно только (e).

В данном случае потенциал соли по (31)

$$(f) \quad \mu_1 = f - k \frac{\partial f}{\partial k};$$

кроме того  $m_1 = 1$  и  $m_2 = k$ , след. первый член в (d) равняется

$$(g) \quad m_1 \left( \frac{d\mu_1}{dm_2} \right)_{p, T, m_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial k} = -k \frac{\partial^2 f}{\partial k^2},$$

а на основании (32)

$$(h) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial k} + k \frac{\partial \mu_2}{\partial k} = 0.$$

Полагая теперь  $k = 0$ , имеем

$$(i) \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial k} = \infty,$$

так как  $\partial \mu_1 / \partial k$  нулем быть не может, но имеет некоторое конечное отрицательное значение. Пусть

$$(k) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial k} = -A,$$

причем  $A$  есть некоторая функция от  $T$  и  $p$ . Из (h) и (k) следует:

$$(l) \quad \partial \mu_2 = A \frac{\partial k}{k}.$$

Интеграл этого уравнения мы напомним в таком виде:

$$(m) \quad \mu_2 = A \ln Bk,$$

где  $B$  есть некоторая функция от  $T$  и  $p$ . Полагая теперь  $k = 0$ , имеем

$$(n) \quad \lim_{k=0} (\mu_2)_{k=0} = -\infty \text{ q. e. d.,}$$

или на основании (32)

$$(o) \quad \lim_{k=0} \left( \frac{\partial f}{\partial k} \right)_{k=0} = -\infty,$$

т. е. ось  $Z$  при  $k = 0$  является касательной к кривой растворов.

ленія соли. Потенціалъ кристаллической соли тогда будетъ меньше  $Oa$ , чѣмъ предоставляется возможность провести изъ точки  $A$  касательную къ кривой растворовъ.

Точки кривой, лежація выше касательной  $AB$ , изображаютъ растворы пересыщенные относительно данной кристаллической модификаціи соли. Бóльшая устойчивость неоднородныхъ системъ, представленныхъ касательной, слѣдуетъ изъ меньшихъ значеній функции  $\zeta$ . Точки кривой, лежація направо отъ точки  $B$ , соотвѣтствуютъ ненасыщеннымъ растворамъ.

Повышеніе температуры при постоянномъ давленіи отразится на нашей діаграммѣ тѣмъ, что точка  $a$  приближается къ точкѣ  $A$ . Вслѣдствіе этого абсцисса  $OC$  укорачивается, т. е. концентрація насыщеннаго раствора возрастаетъ. Однако, въ то же время сама кривая претерпѣваетъ нѣкоторое измѣненіе своей формы, такъ что можетъ случиться, что касательная при повышеніи температуры дѣлается длиннѣе, не смотря на уменьшеніе разстоянія между точками  $a$  и  $A$ . Физическимъ примѣромъ для этого случая можетъ служить концентрація насыщеннаго раствора  $Na_2SO_4$  выше  $33^\circ$ , которая, какъ извѣстно, уменьшается по мѣрѣ повышенія температуры. Однако, при дальнѣйшемъ возрастаніи температуры абсцисса  $OC$  наконецъ должна опять таки уменьшаться. При точкѣ плавленія соли потенциалы кристаллической и расплавленной соли

должны сдѣлаться равными, т. е. точки  $a$  и  $A$  должны совпасть. При температурахъ выше точки плавленія больше уже нѣтъ возможности провести касательную изъ точки  $A$  къ кривой растворовъ.

## § 2. Равновѣсіе раствора одной соли съ кристаллическимъ гидратомъ.

Гидраты опредѣленнаго состава можно разсматривать какъ отдѣльныя вещества, и условіемъ химическаго равновѣсія является то, чтобы потенциалъ гидрата равнялся потенциалу соответствующаго компонента въ жидкой фазѣ. Въ видѣ такого компонента слѣдуетъ разсматривать совокупность одной вѣсовой единицы соли съ такимъ количествомъ воды, какое соответствуетъ данному кристаллическому гидрату.

Это соображеніе выражается на графическомъ построеніи тѣмъ, что ось  $Z$  передвигается направо на разстояніе  $OO' = n$  (см. фиг. 5 Табл. I), причемъ  $n$  обозначаетъ то количество воды, которое вмѣстѣ съ одной вѣсовой единицей соли входитъ въ составъ даннаго гидрата. Построеніе, какъ оно дѣлалось раньше, остается примѣнимымъ и въ этомъ случаѣ. Правда, что кривая  $Z = f(K)$  была построена для растворовъ, состоящихъ изъ безводной соли и воды. Однако, мы всетаки можемъ пользоваться той же кривой, только теперь всѣ растворы содержатъ  $1 + n$  вѣсовыхъ единицъ перваго компонента. При построеніи слѣдуетъ откладывать на оси  $Z$  ( $O'z'$ ) значенія функціи  $\zeta$ , соответствующія  $1 + n$  вѣсовымъ едини-

цамъ гидрата, представляющимъ собою единицу фазы  $S. n aq$ . Пусть это въ данномъ случаѣ будетъ отрѣзокъ  $O'A'$ ; тогда изъ точка  $A'$  стоитъ только провести касательную къ кривой расворовъ, и абсцисса точки касанія дасть намъ концентрацію раствора, насыщеннаго даннымъ гидратомъ.

Представимъ функцію  $\zeta$  для единицы гидрата въ такомъ видѣ:

$$(39) \quad \zeta_n = \phi_n(p, T);$$

тогда условіе равновѣсія гидрата съ растворомъ будетъ такое:

$$(40) \quad f - k' \frac{\partial f}{\partial k} = \phi_n,$$

гдѣ  $k'$  равняется абсциссѣ точки касанія, считая ее отъ новаго начала координатъ  $O'$ , т. е.  $k' = O'C$ .

Послѣ этихъ разсужденій можно придать оси  $Z$  прежнее ея положеніе. Тогда въ нашей формулѣ (40) отрѣзокъ  $O'C = k'$  выразится въ видѣ разности  $k - n$ , гдѣ  $k$  представляетъ собою полное содержаніе воды въ растрорѣ, и формулу (40) слѣдуетъ переписать такъ:

$$(41) \quad f - (k - n) \frac{\partial f}{\partial k} = \phi_n.$$

Правиломъ для графическаго построенія теперь является слѣдующее: изъ точки, абсцисса которой равняется содержанію воды въ кристаллическомъ гидратѣ, и ордината которой равняется значенію функціи  $\zeta$  для единицы гидрата, слѣдуетъ провести касательную къ кривой  $Z = f(K)$ ; тогда абсцисса

точки касанія соотвѣтствуетъ содержанію воды въ растворѣ, который находится въ равновѣсіи съ гидратомъ.

При такомъ построеніи предоставляется возможность провести изъ точки А' двѣ касательныя къ кривой, причемъ каждая имѣетъ свой опредѣленный физическій смыслъ. Касательная А'В (фиг. 5 Табл. I) соотвѣтствуетъ обыкновенному случаю системъ изъ кристаллическаго гидрата и насыщеннаго раствора, въ которомъ содержаніе воды больше содержанія ея въ гидратѣ. Касательная же А'В' изображаетъ системы, гдѣ растворъ содержитъ меньше воды, чѣмъ кристаллическій гидратъ. Хотя такіе случаи реализованы въ нѣкоторыхъ случаяхъ, однако они встрѣчаются въ общемъ довольно рѣдко, такъ что мы при дальнѣйшемъ развитіи теоріи на лѣвую касательную не будемъ обращать вниманія.

### § 3 Равновѣсіе раствора одной соли съ двумя кристаллическими гидратами той же соли.

Извѣстно, что цѣлый рядъ солей образуетъ по нѣсколько гидратовъ, абсолютная устойчивость которыхъ въ соприкосновеніи съ растворами заключена въ извѣстные температурные предѣлы. Не смотря на то эти равновѣсія можно реализовать и внѣ означенныхъ температурныхъ предѣловъ, однако только въ видѣ относительно устойчивыхъ равновѣсій. При извѣстныхъ температурахъ существуютъ растворы, уравновѣшенные съ двумя различ-

ными гидратами той же соли. Настоящій графическій методъ даетъ и въ такихъ случаяхъ вполнѣ опредѣленную картину.

Вообразимъ, что для каждаго гидрата сдѣлано вышеописанное построеніе. Прибавимъ сюда еще третью ось  $T$ , перпендикулярную къ плоскости  $(K, Z)$ , на которой будемъ откладывать температуру; тогда всѣ точки касанія располагаются на поверхности  $Z = f(K, T)$  по нѣкоторымъ кривымъ, изъ которыхъ каждая соотвѣтствуетъ одному опредѣленному гидрату. Проекціи этихъ кривыхъ на плоскость  $(T, K)$  будутъ кривыя растворимости гидратовъ. Температура, соотвѣтствующая точкѣ пересѣченія двухъ кривыхъ растворимости, обыкновенно называется точкой перехода или точкой „плавленія“ гидрата. Перпендикулярное сѣченіе при этой температурѣ изображено на діаграммѣ фиг. 6, Табл. I. Такъ какъ насыщенный растворъ обоихъ гидратовъ при этой температурѣ одинъ и тотъ же, то очевидно, что касательныя, проведенныя изъ точекъ  $A_1$  и  $A_2$  къ кривой  $Z = f(K)$ , должны совпасть, такъ что точка  $A_2$  лежитъ на прямой  $A_1 B$ . На основаніи разсужденій, помѣщенныхъ на стр. 26—27, слѣдуетъ, что однородный кристаллическій гидратъ  $S_2$  имѣетъ такое же значеніе функции  $\zeta$ , что и неоднородная система, состоящая изъ гидрата  $S_1$  и насыщеннаго раствора, а слѣдовательно и ту же самую устойчивость. Классическимъ физико-химическимъ примѣромъ можетъ служить  $Na_2SO_4 \cdot 10aq$  при  $33^\circ$ . Всѣ измѣненія, которыя могутъ произойти при этой температурѣ ( $p = konst.$ ), сводятся къ иному рас-

предѣленію наличныхъ массъ компоненто́въ между фазами системы. Вотъ примѣръ измѣненій, происходящихъ въ уравновѣшенной системѣ, при которыхъ значеніе функции  $\zeta$  остается нетронутымъ, т. е.  $(\delta \zeta)_{p, T} = 0$  (ср. стр. 13).

При болѣе высокой температурѣ гидратъ съ меньшимъ содержаніемъ воды имѣетъ въ соприкосновеніи съ растворомъ болѣшую устойчивость сравнительно съ гидратомъ, въ которомъ содержаніе воды больше. Такъ какъ меньшей устойчивости соотвѣтствуетъ большее значеніе функции  $\zeta$ , то точка  $A_2$  при этой температурѣ будетъ лежать выше касательной  $A_1 B_1$ , какъ напр. на фиг. 7 (Табл. I). Растворъ, соотвѣтствующій точкѣ  $B_2$  и насыщенный относительно гидрата  $S_2$ , называется пересыщеннымъ по отношенію къ гидрату  $S_1$ . Такъ какъ кристаллизація пересыщенного раствора послѣ зараженія кристалломъ, вызывающимъ кристаллизацію, есть процессъ, который происходитъ самъ по себѣ („von selbst“ по Clausius'у), то онъ сопряженъ съ увеличеніемъ энтропіи, а слѣдовательно и съ уменьшеніемъ функции  $\zeta$ , т. е.  $(\delta \zeta)_{p, T} < 0$  (ср. стр. 13).

На графическомъ изображеніи (см. фиг. 7, Табл. I) процессу кристаллизаціи пересыщенного раствора  $B_2$  соотвѣтствуетъ передвиженіе внизъ точки  $B_2$ , продолжающееся до тѣхъ поръ, пока функция  $\zeta$  не приметъ наименьшаго значенія, возможнаго въ данномъ случаѣ, равнаго длинѣ ординаты  $CD$ .

На этой же діаграммѣ (фиг. 7) видно, что дѣйствительная точка плавленія гидрата  $S_2$  еще не достиг-

нута. Только тогда, когда точка  $A_2$  совпадает съ кривой растворовъ, потенциалъ кристаллическаго гидрата равняется потенциалу жидкой фазы, и только тогда можно говорить о „плавленіи“. Поэтому примѣненіе этого термина неправильно въ случаѣ распада кристаллическихъ гидратовъ на низшій гидратъ (или безводную соль) и на растворъ, насыщенный относительно новой кристаллической фазы. Обозначенія „точка перехода“ (Uebergangspunkt) или точка „превращенія“ (Umwandlungspunkt) имѣютъ слишкомъ общій смыслъ, между тѣмъ какъ терминъ „расщепленіе“ (Spaltung), предложенный авторомъ, указываетъ на ближайшія условія превращенія.

При температурахъ ниже точки перехода, наоборотъ, точка  $A_2$  будетъ лежать ниже касательной  $A_1 B_1$ , такъ какъ теперь гидратъ  $S_2$  въ соприкосновеніи съ растворомъ имѣетъ бѣльшую устойчивость противъ низшаго гидрата, чему, конечно, соответствуетъ меньшее значеніе функции  $\zeta$ .

#### § 4. Равновѣсіе раствора двухъ не изоморфныхъ солей съ кристаллическими фазами.

а) Термодинамическія условія равновѣсія. Фундаментальное уравненіе раствора двухъ солей можно написать въ такомъ видѣ:

$$(42) \quad \zeta = Mf(p, T, K, U),$$

причемъ буквы имѣютъ слѣдующее значеніе:

$k$  обозначаетъ число вѣсов. единицъ воды, которыя въ растворѣ приходятся на 1 вѣсов. единицу безводной соли, состоящей изъ

$l$  —  $u$  вѣсов. единицъ соли  $S_1$  и

у вѣсов. единицъ соли  $S_2$ .

$M$  — общее количество солей  $S_1$  и  $S_2$  въ растворѣ.

Если разсматривать  $S_1$ ,  $S_2$  и воду какъ компоненты, то массы компонентовъ въ растворѣ  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$  имѣютъ слѣдующія значенія:

$$(43) \quad m_1 = M(1 - y)$$

$$(44) \quad m_2 = My$$

$$(45) \quad m_3 = Mk.$$

Для вычисленія потенціала гидрата  $S_1$

$$(46) \quad \mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1}$$

слѣдуетъ опредѣлить измѣненіе, которое испытываетъ функція  $\zeta$ , если къ раствору прибавляются  $\delta m_1$  вѣсов. единицъ соли  $S_1$ , причемъ  $p$ ,  $T$ ,  $m_2$  и  $m_3$  остаются постоянными. Соблюдая эти условія, имѣемъ:

$$(47) \quad \delta \zeta = f \delta M + M \frac{\partial f}{\partial y} \delta y + M \frac{\partial f}{\partial k} \delta k.$$

Такъ какъ приращеніе массы раствора равняется  $\delta m_1$ , мы имѣемъ

$$(48) \quad \delta M = \delta m_1.$$

Далѣе, по условію  $\delta m_2 = 0$ , или на основаніи (44)

$$\delta(My) = M \delta y + y \delta M = 0,$$

и слѣдовательно на основаніи (48)

$$(49) \quad M \delta y = -y \delta m_1.$$

Послѣ подстановокъ ур-іе (46) имѣеть такой видъ:

$$(50) \quad \mu_1 = f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}.$$

Аналогичное вычисленіе даетъ для потенціала соли  $S_2$

$$(51) \quad \mu_2 = f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k},$$

а потенціаль воды въ растворѣ просто равняется

$$(52) \quad \mu_3 = \frac{\partial f}{\partial k},$$

такъ какъ  $m_1$ ,  $m_2$  и  $M$  остаются постоянными.

Потенціалы безводныхъ солей являются въ видѣ нѣкоторыхъ функцій температуры и давленія

$$(53) \quad \mu_1' = \phi_1(p, T)$$

$$(54) \quad \mu_2' = \phi_2(p, T).$$

Условія равновѣсія выражаются уравненіями:

$$(55) \quad \begin{aligned} f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} &= \phi_1 \\ f + (1-y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} &= \phi_2. \end{aligned}$$

Эти уравненія позволяютъ вычислить  $y$  и  $k$  для данныхъ значеній температуры и давленія, откуда слѣдуетъ, что насыщенный растворъ двухъ солей имѣеть вполне опредѣленную концентрацію, независимую отъ количества солей въ кристаллическомъ видѣ.

б) Графическое изображеніе. Въ прямоугольной системѣ координатъ съ осями  $Y$ ,  $Z$  и  $K$

вообразимъ для данныхъ значеній  $p$  и  $T$  поверхность  
(56)  $Z = f(Y, K),$

которую назовемъ поверхностью растворовъ. Вся поверхность располагается между координатной плоскостью  $K, Z$  и другой плоскостью, параллельной первой и отсѣкающей отъ оси  $Y$  отрѣзокъ равный единицѣ. При измѣненіи температуры и давленія форма поверхности нѣсколько измѣняется, но общій характеръ ея остается одинъ и тотъ же. Точка на этой поверхности изображаетъ значеніе функции  $\zeta$  для раствора, который содержитъ 1 вѣсов. единицу соли, причемъ отношеніе солей  $S_1$  и  $S_2$  опредѣляется координатой  $y$  проекціи нашей точки на плоскость  $Y, K$ ; координатѣ же  $k$  проекціи соотвѣтствуетъ то количество воды, которое вмѣстѣ съ 1 единицей соли образуетъ единицу раствора.

Для потенциала соли  $S_1$  мы получили такое выраженіе:

$$f - y \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}.$$

Это выраженіе геометрически соотвѣтствуетъ тому куску, который отрѣзывается отъ оси  $Z$  плоскостью, касательною къ поверхности растворовъ. Точно такъ же потенциалу соли  $S_2$  въ растворѣ

$$f + (1 - y) \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k}$$

соотвѣтствуетъ кусокъ, который отрѣзывается тою же касательною плоскостью отъ прямой, проведенной на плоскости  $Y, Z$  параллельно оси  $Z$  на разстояніи отъ этой оси  $y = 1$ . Такъ какъ на основаніи (55)

эти потенціалы равны потенціаламъ чистыхъ безводныхъ солей, то отсюда вытекаетъ такое правило для графическаго построенія:

чтобы найти насыщенный растворъ двухъ солей, откладываютъ на оси  $Z$  и на прямой ( $k = 0$ ,  $y = 1$ ) отрѣзки, равные потенціаламъ солей, соединяють полученныя точки прямой, черезъ которую проводятъ касательную плоскость къ поверхности растворовъ; тогда координаты  $k$  и  $y$  точки касанія представляютъ собою искомыя значенія величинъ, опредѣляющихъ концентрацію раствора.

с) Устойчивость равновѣсія. На основаніи подобныхъ соображеній, которыя заставили насъ придать кривой растворовъ такой видъ, чтобы она была обращена выпуклой стороною книзу, можно показать, что поверхность растворовъ также должна имѣть такой видъ, чтобы она во всѣхъ своихъ частяхъ была выпукло-выпуклой книзу. Изъ правила Gibbs'a, что потенціалъ компонента приближается къ  $-\infty$ , если масса его уменьшается до 0, можно дальше заключить, что плоскости  $K$ ,  $Z$  и  $y = 1$  являются касательными по отношенію къ поверхности растворовъ; кривыя же касанія представляютъ собою кривыя  $Z = f(K)$  растворовъ солей, взятыхъ въ отдѣльности. Плоскость  $U$ ,  $Z$  есть также касательная, что слѣдуетъ изъ примѣненія упомянутаго правила Gibbs'a къ случаю бесконечно-малыхъ значеній величины  $k$ . Такъ какъ вся поверхность выпукло-выпуклая, то и соотвѣтствующая кривая касанія, лежащая въ плоскости  $U$ ,  $Z$ , должна быть выпуклой къ оси  $U$ .

Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что видъ поверхности растворовъ до нѣкоторой степени напоминаетъ о вогнутомъ менискѣ жидкости, налитой въ довольно узкій сосудъ съ прямоугольнымъ поперечнымъ сѣченіемъ.

### § 5. Равновѣсіе растворовъ съ безводными смѣшанными кристаллами двухъ изоморфныхъ солей.

а) Термодинамическія условія равновѣсія  
Напишемъ фундаментальное уравненіе смѣшанныхъ кристалловъ въ такомъ видѣ:

$$(56) \quad \zeta = NF(p, T, Y_s).$$

Значеніе буквъ, встрѣчающихся въ этомъ ур—и' ясно изъ слѣдующаго. Если въ вѣсовой единицѣ смѣшаннаго кристалла (или въ сокращенномъ видѣ: см—наго кр—ла) содержится  $(1 - y_s)$  вѣсов. единицъ соли  $S_1$  и  $y_s$  вѣсов. ед. соли  $S_2$ , то въ  $N$  вѣсов. ед. см—наго кр—ла содержится  $N(1 - y_s)$  вѣсов. ед. соли  $S_1$  и  $Ny_s$  вѣсов. ед. соли  $S_2$ . Массы компонентовъ, которыя обозначимъ по-прежнему буквами  $m_1$  и  $m_2$ , имѣютъ тогда слѣдующія значенія:

$$(57) \quad m_1 = N(1 - y_s)$$

$$(58) \quad m_2 = Ny_s.$$

Для вычисленія потенціаловъ компонентовъ поступаемъ аналогично тому, какъ мы поступили раньше при вычисленіи потенціаловъ компонентовъ, содержащихся въ растворѣ.

Приращеніе функціи  $\zeta$ , какъ слѣдствіе прибавленія къ  $N$  вѣсов. ед. см—наго кр—ла безконечно-малаго количества  $\delta m_1$  соли  $S_1$ , равняется

$$(59) \quad \delta \zeta = F \delta N + N \frac{\partial F}{\partial y_s} \delta y_s,$$

причемъ  $p$ ,  $T$  и  $m_2$  остаются постоянными.

Приращеніе всей массы смѣшаннаго кристалла равняется приращенію компонента  $S_1$ , т. е.

$$(60) \quad \delta N = \delta m_1.$$

Такъ какъ  $m_2$  по условію остается постояннымъ, то на основаніи (58)

$$\delta (N y_s) = 0,$$

или

$$N \delta y_s = -y_s \delta N$$

и на основаніи (60)

$$(61) \quad N \delta y_s = -y_s \delta m_1.$$

Послѣ подстановки (60) и (61) въ (59) получаемъ

$$(62) \quad \delta \zeta = \left( F - y_s \frac{\partial F}{\partial y_s} \right) \delta m_1,$$

откуда

$$(63) \quad \mu_1 = F - y_s \frac{\partial F}{\partial y_s}.$$

Аналогичныя вычисленія даютъ для потенціала соли  $S_2$

$$(64) \quad \mu_2 = F + (1 - y_s) \frac{\partial F}{\partial y_s}.$$

Потенціалы компонентовъ въ растворѣ мы уже вычислили раньше [см. (50) и (51)], такъ что прямо можемъ написать условія равновѣсія:

$$(65) \quad \begin{aligned} f - y_1 \frac{\partial f}{\partial y} - k \frac{\partial f}{\partial k} &= F - y_s \frac{\partial F}{\partial y_s}, \\ f + (1 - y_1) \frac{\partial f}{\partial y_1} - k \frac{\partial f}{\partial k} &= F + (1 - y_s) \frac{\partial F}{\partial y_s}, \end{aligned}$$

причем индекс 1, поставленный у буквы  $y$ , указывает на жидкую фазу, а индекс  $s$  на кристаллическую. Эти уравнения отличаются от условий равновѣсія отдѣльныхъ солей съ растворомъ (55) тѣмъ, что тамъ первые члены были постоянны (при  $p$  и  $T = \text{konst.}$ ), между тѣмъ какъ они здѣсь являются функциями отношенія количества компонентовъ въ кристаллической фазѣ. Слѣдствіемъ этого обстоятельства является то, что при данныхъ значеніяхъ  $p$  и  $T$  существуетъ не только одинъ насыщенный растворъ, но цѣлый рядъ растворовъ, составъ которыхъ зависитъ отъ  $y_s$ , т. е. отъ отношенія количества компонентовъ въ см—ныхъ кр—лахъ.

б) Графическое изображеніе. Функция  $Z = f(K, Y)$  представляетъ собою уже описанную поверхность растворовъ (см. стр. 42—44). Если функцию  $Z = F(p, T, Y_s)$  напишемъ для данныхъ значеній  $p$  и  $T$  въ такомъ видѣ:  $Z = F(Y_s)$ , то отсюда видно, что она геометрически изображается въ видѣ кривой, лежащей на плоскости  $Y, Z$ .

Выраженія для потенциаловъ солей въ см—ныхъ кр—лахъ

$$F - y_s \frac{\partial F}{\partial y_s} \quad \text{и} \quad F + (1 - y_s) \frac{\partial F}{\partial y_s}$$

соотвѣтствуютъ тѣмъ кускамъ, которые отрѣзываются касательной къ кривой  $Z = F(Y_s)$  отъ оси  $Z$  и отъ

прямой ( $k = 0, y = 1$ ). Такъ какъ по (65) эти куски равняются тѣмъ кускамъ, которые отрѣзываются отъ оси же  $Z$  и прямой ( $k = 0, y = 1$ ) плоскостью, касательной къ поверхности растворовъ, то очевидно, что касательная къ кривой  $Z = F_u(Y_s)$  лежитъ въ касательной плоскости. Отсюда вытекаетъ такое правило для графическаго построения:

чтобы найти концентрацію раствора, находящагося въ равновѣсїи со смѣсными крѣпками даннаго состава, проводятъ касательную черезъ соответствующую точку кривой  $Z = F(Y_s)$ , а черезъ нее проводятъ плоскость, касательную къ поверхности растворовъ; тогда координаты проекціи точки касанія на плоскость  $K, Y$  будутъ соответствовать искомымъ значеніямъ величинъ, опредѣляющихъ концентрацію раствора.

с) Продолженіе. Устойчивость равновѣсія. Что касается вида кривой  $Z = F(Y_s)$ , то она не можетъ быть прямой линіей, такъ какъ въ этомъ случаѣ она имѣла бы только одну касательную, совпадающую съ ней самой; она напротивъ того выпукла къ оси  $Y$ . На основаніи правила Gibbs'a, по которому потенциалъ компонента равняется  $-\infty$ , если масса его равняется 0, опять таки можно показать, что ось  $Z$  и прямая ( $k = 0, y = 1$ ) являются касательными къ кривой. Итакъ, она по своему виду совершенно сходна съ кривой касанія поверхности растворовъ съ плоскостью  $Y, Z$ .

Къ рѣшенію другого вопроса относительно вида кривой: всегда-ли она выпукла къ оси  $Y$ , и не

имѣеть-ли она вогнутыхъ частей, мы перейдемъ послѣ разбора геометрическихъ свойствъ и физическаго значенія другихъ частей пространственной діаграммы, причемъ мы получимъ нѣкоторыя предварительныя свѣденія, необходимыя для рѣшенія вопроса относительно вида кривой.

Допустимъ пока, что кривая  $Z = F(Y_s)$  вездѣ выпукла къ оси  $Y$ , или что она вогнутыхъ частей не имѣеть. Благодаря этому свойству кривой, касательная, проведенная къ ней, свободно можетъ измѣнить свое направленіе. Если мы заставимъ касательную двигаться, то касательная плоскость покажется по поверхности растворовъ. Такимъ образомъ получится новая, производная поверхность, которая по своему происхожденію будетъ развертывающаяся. Такъ какъ ось  $Z$  является первой касательной къ кривой  $Z = F(Y_s)$  и координатная плоскость  $Z, K$  первой касательной плоскостью къ поверхности растворовъ, то первая образующая развертывающейся поверхности лежитъ въ плоскости  $Z, K$ . Она тождественна съ той касательной, которую можно провести изъ точки, общей кривой  $Z = F(Y_s)$  и оси  $Z$ , къ кривой  $Z = f(K)$ . Точно такъ же послѣдняя образующая лежитъ въ плоскости, проведенной параллельно координатной плоскости  $Z, K$  на разстояніи  $y = 1$ , и совпадаетъ съ касательной къ кривой растворовъ второй соли. Разстояніе точки на образующей отъ плоскости  $Y, K$  соотвѣтствуетъ значенію функціи  $\zeta$  для неоднородной системы, состоящей изъ см—ныхъ кр—ловъ и ихъ насыщеннаго раствора.

Концентрація раствора и отношеніе количества солей въ см-ныхъ кр-лахъ (или просто: концентрація см-ныхъ кр-ловъ) опредѣляются координатами конечныхъ точекъ проекціи образующей на плоскость  $U, K$ .

На основаніи отсутствія вогнутостей въ кривой  $Z = F(Y_*)$ , производная поверхность имѣетъ плавный видъ, и въ ней никакихъ плоскихъ частей не встрѣчается. Проекція ея на плоскость  $U, K$  представлена на фиг. 8 (Табл. I), гдѣ она занимаетъ сплошную часть діаграммы, лежащую между отрѣзками осей  $AB, AA', A'B'$  и кривой  $BB'$ . Эта кривая представляетъ собою проекцію кривой касанія первоначальной поверхности растворовъ съ производной поверхностью, откуда слѣдуетъ, что координаты точекъ кривой  $BB'$  опредѣляютъ составъ насыщенныхъ растворовъ. Штриховка этой части діаграммы указываетъ на послѣдовательныя положенія образующей при передвиженіи касательной плоскости, причемъ отдѣльныя прямыя штриховки соединяютъ проекціи точекъ пересѣченія образующей съ кривой  $Z = F(Y_*)$  съ одной стороны, съ проекціями точекъ касанія той же образующей съ поверхностью растворовъ съ другой.

Если возстановить перпендикуляръ въ точкѣ, находящейся въ заштрихованной части діаграммы фиг. 8, соотвѣтствующей неоднороднымъ системамъ (или просто: въ неоднородной части діаграммы), то перпендикуляръ при достаточномъ продолженіи встрѣтитъ сперва производную поверхность въ точкѣ, которую обозначимъ буквою  $X$ . Раз-

стояніе отсюда до плоскости  $У, К$ , какъ мы только - что видѣли, равняется значенію функции  $\zeta$  для неоднородной системы, полный составъ которой соотвѣтствуетъ координатамъ исходной точки. Но при дальнѣйшемъ продолженіи его перпендикуляръ непремѣнно достигнетъ и первоначальной поверхности въ нѣкоторой точкѣ  $X'$ . Ясно, что разстояніе точки  $X'$  отъ плоскости  $У, К$  больше разстоянія точки  $X$  отъ той же плоскости, или что значеніе функции  $\zeta$  для однороднаго раствора больше значенія функции  $\zeta$  для неоднородной системы того же общаго состава. А отсюда слѣдуетъ, что растворъ обладаетъ меньшей устойчивостью нежели неоднородная система того же общаго состава. Вообще говоря, тѣ части поверхностей, которыя лежатъ ниже другихъ, соотвѣтствуютъ системамъ съ наибольшей устойчивостью. Всѣ измѣненія, которыя могутъ произойти въ такихъ системахъ, оставляютъ величину функции  $\zeta$  нетронутой (ср. стр. 13). Поэтому Gibbs называетъ производную поверхность и ту часть первоначальной поверхности, которая лежитъ внѣ производной, „поверхностью разсѣянной энергіи“ (surface of dissipated energy; по Ostwald'y: Fläche der zerstreuten Energie). Поверхность разсѣянной энергіи представляетъ собою абсолютно устойчивыя равновѣсія однородныхъ фазъ и неоднородныхъ системъ при данныхъ значеніяхъ  $T$  и  $p$ , откуда она и получила свое названіе.

Допустимъ теперь, какъ это дѣлаетъ van Alkemade, что кривая  $Z = F(Y_s)$  имѣетъ вогнутую

часть. Геометрическимъ слѣдствіемъ такого свойства прежде всего появляется невозможность плавнаго передвиженія касательной плоскости. Когда касательная къ кривой  $Z = F(Y_s)$  занимаетъ положеніе  $EE'$ , какъ показано на фиг. 9 (Табл. I), тогда тангенціальная плоскость имѣетъ три общихъ точки съ кривыми частями пространственной діаграммы и при дальнѣйшемъ передвиженіи пойдетъ уже по нѣсколько иному направленію. На кривой касанія и ея проекціи на плоскость  $Y, K$ , изображенной въ нижней части діаграммы фиг. 9, это измѣненіе направленія отражается въ скачкообразномъ измѣненіи направленія упомянутой кривой, состоящей изъ двухъ вѣтвей, пересѣкающихся въ точкѣ  $D$ . Сама же производная поверхность содержитъ въ средней своей части плоскій треугольникъ, представленный въ нижней части діаграммы фиг. 9 въ видѣ проекціи его  $CC'D$ .

Такъ какъ касательныя, проведенныя къ кривой  $Z = F(Y_s)$  черезъ точки  $E$  и  $E'$ , совпадаютъ, то онѣ отрѣзываютъ равные куски отъ оси  $Z$  съ одной стороны, и отъ прямой ( $k = 0, y = 1$ ) съ другой; а это значитъ, что каждый компонентъ имѣетъ одинъ и тотъ же потенциалъ въ тѣхъ двухъ фазахъ, которыя изображаются точками  $E$  и  $E'$ , откуда слѣдуетъ, что точки  $E$  и  $E'$ , или ихъ проекціи  $C$  и  $C'$ , соотвѣтствуютъ уравновѣщеннымъ фазамъ. На основаніи (65) эти же фазы находятся въ равновѣсіи съ однимъ и тѣмъ же растворомъ. Поэтому точки на кривыхъ частяхъ пространственной діаграммы, лежащія

на общей касательной плоскости, представляют собою вообще уравновѣшенные фазы. (ср. Gibbs, 1. с. стр. 142). Въ данномъ случаѣ такими фазами являются растворъ D и см-ные кр-лы C и C'.

Прямая AC представляет собою рядъ см-ныхъ кр-ловъ состава отъ  $y = 0$  до  $y = C$ , прямая же C'A'— кристаллы, въ которыхъ отношеніе солей варьируетъ отъ  $y = C'$  до  $y = 1$ . Итакъ, часть кривой  $Z = F(Y_s)$ , лежащая между двумя ея точками общими съ касательной, физически соотвѣтствуетъ перерыву въ ряду см-ныхъ кр-ловъ.

Теперь возникаетъ вопросъ: соотвѣтствуетъ ли вогнутая часть кривой  $Z = F(Y_s)$  дѣйствительности, или нѣтъ. Какъ van Alkemade (1. с. стр. 48), такъ и Roozeboom [7] допускаютъ возможность существованія перерыва у изоморфныхъ веществъ, причемъ оба автора ссылаются на извѣстную работу van 'tHoff'a [8], гдѣ проводится аналогія между жидкими и твердыми растворами.

Съ другой стороны, Arzruni [9] указываетъ на большую рѣдкость явленія ограниченной смѣшиваемости у изоморфныхъ веществъ, и Stortenbeker [10], хотя онъ выражается весьма осторожно, готовъ отрицать возможность этого явленія у истинно изоморфныхъ паръ. Stortenbeker сопоставляетъ всѣ случаи ограниченной смѣшиваемости, которые встрѣчаются въ литературѣ, и приходитъ къ заключенію, что прежніе авторы вѣроятно неправильно истолковали свои наблюденія.

Такъ какъ, очевидно, не существуетъ достаточно достовѣрныхъ фактовъ, которые доказывали бы основательность предположенія о существованіи перерывовъ въ рядахъ см-ныхъ кр-ловъ истинно изоморфныхъ веществъ, то мы будемъ разсматривать кривую  $Z = (Y_s)$  какъ выпуклую къ оси  $X$  во всѣхъ ея точкахъ.

Въ случаѣ изодиморфныхъ или изополиморфныхъ паръ дѣло совершенно другое. Тутъ, очевидно, слѣдуетъ принять не одну только кривую  $Z = F(Y_s)$ , но двѣ или нѣсколько кривыхъ, изъ которыхъ каждая соотвѣтствуетъ одной изъ модификацій, встрѣчающихся у обоихъ данныхъ веществъ. Если же данное вещество  $A$  по нашимъ опытамъ не встрѣчается въ нѣкоторой модификаціи  $A_x$ , но извѣстно въ такомъ видѣ хоть въ изоморфныхъ смѣсяхъ съ другими веществами  $B_x, C_x$  и т. д., то самый фактъ послѣдняго явленія принуждаетъ насъ къ заключенію, что веществу  $A$  и въ чистомъ видѣ свойственна модификація  $A_x$ , хотя условія устойчивости этой модификаціи по какимъ бы то ни было причинамъ намъ не извѣстны или не доступны.

Понятія изодиморфизма и изополиморфизма имѣютъ по этому взгляду лишь условное значеніе въ томъ смыслѣ, что они приурочены къ болѣе или менѣе случайнымъ условіямъ температуры и давленія, при которыхъ получаютъ см-ные кр-лы. Въ сущности нужно смотрѣть на такія пары веществъ, которыя обыкновенно называются изоди- или изополи-

морфными, какъ на истинно изоморфныя по отношенію къ каждой отдѣльной модификаціи, способной кристаллизоваться изъ смѣшанныхъ растворовъ компонентотъ въ видѣ смѣшанныхъ кристалловъ, физическія свойства которыхъ являются непрерывными функціями отношенія количества компонентовъ.

Согласно съ такимъ взглядомъ на изоморфизмъ мы имѣемъ полное право принять для каждой модификаціи особую кривую общаго вида  $Z = F(Y_s)$ , причемъ устойчивость см-ныхъ кр-ловъ, соответствующихъ данной кривой, опредѣляется относительнымъ положеніемъ кривой къ поверхности разсѣянной энергіи.

Такъ какъ до сихъ поръ рѣшительно всѣ опыты, касающіеся смѣшиваемости изоморфныхъ веществъ, производились при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи, то мы, конечно, не въ состояніи сказать ничего опредѣленнаго про зависимость отъ давленія предѣловъ смѣшиваемости такихъ веществъ, которыя при обыкновенныхъ условіяхъ изодиморфны или изополиморфны. Однако, съ теоретической точки зрѣнія мы должны допустить, что такая зависимость непремѣнно существуетъ на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Такъ какъ величина  $\zeta$ , значенія которой служатъ намъ критеріемъ устойчивости, является функціей давленія, то очевидно устойчивость нашихъ системъ также будетъ функціей давленія. Даже весьма вѣроятно, что мы со временемъ будемъ въ

состояніи при помощи болѣе усовершенствованныхъ методовъ изслѣдованія реализовать діаграммы съ осями  $U$ ,  $T$  и  $p$ , на которыхъ потомъ можно будетъ указать вполнѣ опредѣленныя области состоянія, въ которыхъ будетъ происходить смѣшеніе и въ другихъ отношеніяхъ, чѣмъ при обыкновенныхъ условіяхъ температуры и давленія.

---

### Глава III.

#### Образованіе и расщепленіе смѣшанныхъ кристалловъ солей-гидратовъ, смѣшивающихся во всѣхъ отношеніяхъ и не образующихъ опредѣленныхъ соединеній.

Въ этой главѣ мы разберемъ такіе случаи, гдѣ каждая изъ солей А и В образуетъ гидратъ съ  $n$  частицами воды, который у обоихъ солей при расщепленіи замѣняется другимъ гидратомъ съ  $m$  частицами воды, причемъ  $m < n$ . Предположимъ, кромѣ того, что гидраты  $A. n aq$  и  $B. n aq$  истинно изоморфны, и что они поэтому при подходящихъ физическихъ условіяхъ смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ; то же самое пусть относится къ гидратамъ  $A. m aq$  и  $B. m aq$ .

#### § 1. Равновѣсіе растворовъ двухъ солей со смѣшанными кристаллами двухъ различныхъ гидратовъ.

Перемѣнными величинами являются тѣ же, что и выше (ср. Гл. II, § 5), т. е. 1) функція  $\zeta$ , 2) отношеніе количества солей и 3) содержаніе воды. Мы до

сихъ поръ для опредѣленія концентраціи пользовались вѣсовыми единицами; въ случаѣ же см-ныхъ кристалло-гидратовъ всѣ построенія чрезвычайно упрощаются, если за единицу измѣренія массъ принимать молекулярный вѣсъ компонентовъ, такъ какъ тогда отношеніе безводныхъ солей къ водѣ въ компонентахъ и во всѣхъ см-ныхъ кр-лахъ того же гидрата выражается однимъ и тѣмъ же числомъ. Итакъ, буквой  $u$  будемъ обозначать число гр.-мол. соли В; тогда  $1-u$  равняется числу гр.-мол. соли А. Точно такъ же буква  $k$  уже обозначаетъ число гр.-мол. воды, входящихъ вмѣстѣ съ  $1$  гр.-мол. безводныхъ солей въ составъ данной фазы.

Чтобы остановиться на опредѣленныхъ представленіяхъ, вообразимъ прямоугольную систему координатъ съ вертикальной осью  $Z$ , горизонтальной  $Y$ , проходящей слѣва направо, и осью  $X$ , направленной впередъ; по этимъ осямъ попрежнему откладываются значенія величинъ, которыя мы условились обозначать буквами  $\zeta$ ,  $u$  и  $k$ . Въ части пространства, ограниченной координатными плоскостями и другой плоскостью, проведенной черезъ точку  $u=1$  параллельно плоскости  $Z, X$ , вообразимъ вышеописанную поверхность растворовъ, которая согласно съ нашимъ условіемъ относительно устойчивости растворовъ во всѣхъ своихъ точкахъ будетъ выпукло-выпуклая. Для краткости мы ее будемъ называть поверхностью  $L$ .

На діаграммѣ фиг. 10 (Табл. II) координатныя плоскости и плоскость  $u=1$  изображены въ такомъ

видѣ, что онѣ всѣ лежать въ плоскости чертежа, приче́мъ плоскости  $Z$ ,  $K$  и  $y=1$  обращены на  $90^\circ$  около оси  $Z$  и прямой ( $k=0$ ,  $y=1$ ), а плоскость  $U$ ,  $K$  около оси  $U$  тоже на  $90^\circ$ . Черезъ  $\zeta_1$  обозначены кривыя касанія поверхности  $L$  съ плоскостями  $U$ ,  $Z$ ,  $K$  и  $y=1$ .

При определенной температурѣ чистые кристалло-гидраты изображаются точками  $A_m$ ,  $A_n$  и  $B_m$ ,  $B_n$ , лежащими въ плоскостяхъ  $Z$ ,  $K$  и  $y=1$ . Абсциссы этихъ точекъ,  $k_m$  и  $k_n$ , равны содержанию воды въ кристаллическихъ соляхъ, ординаты же — значенію ф-ціи  $\zeta$  для 1 гр.-мол. соответствующаго гидрата. Такъ какъ см-ные кр-лы каждого гидрата имѣютъ равное содержаніе воды, то точки, изображающія смѣси, лежать въ плоскостяхъ  $K=k_m$  и  $K=k_n$ . (Если соли въ томъ состояніи, которое обозначается буквою  $m$ , безводны, то слѣдуетъ принять  $k_m=0$ ). Согласно съ условіемъ, что см-ные кр-лы получаются во всѣхъ отношеніяхъ, точки въ плоскостяхъ  $K=k_m$  и  $K=k_n$  расположены по кривымъ, выпуклымъ книзу во всѣхъ своихъ точкахъ. Эти кривыя впослѣдствіи будемъ обозначать черезъ  $\zeta_n$  и  $\zeta_m$ . На фиг. 10 видны проекціи этихъ кривыхъ на плоскость  $U, Z$ , гдѣ онѣ обозначены тѣми же символами, и проекціи на плоскость  $U, K$  въ видѣ прямыхъ  $CD$  и  $EF$ .

Чтобы найти растворъ, находящійся въ равновѣсіи съ кристаллами данной концентраціи, слѣдуетъ провести касательную въ соответствующей точкѣ кривой  $\zeta_n$  или  $\zeta_m$  и черезъ нее провести плоскость,

касающуюся поверхности  $L$ . Координаты проекции точки касания съ послѣдней на плоскость  $U, K$  соотвѣтствуютъ составу искомага раствора. Если повторить это построение для каждой точки кривыхъ  $\zeta_n$  и  $\zeta_m$ , то получаютъ двѣ производныхъ развертывающихся поверхности, которыя будемъ различать какъ поверхности  $M$  и  $N$ .

## § 2. Зависимость точки расщепленія смѣшанныхъ кристалловъ отъ ихъ концентраціи.

При непрерывномъ измѣненіи температуры (при постоянномъ внѣшнемъ давленіи) форма поверхностей  $L, M$  и  $N$  и ихъ относительное положеніе тѣмъ самымъ будутъ непрерывно измѣняться. Можно вообразить такую температуру, при которой поверхность  $N$  цѣликомъ будетъ лежать ниже поверхности  $M$ . При такой температурѣ только кристаллы гидрата  $n$  въ соприкосновеніи съ растворами являются абсолютно устойчивыми, такъ какъ каждая точка на поверхности  $N$  соотвѣтствуетъ меньшимъ значеніямъ функціи  $\zeta$ , чѣмъ соотвѣтствующая точка на поверхности  $M$  при тѣхъ же значеніяхъ  $u$  и  $k$ . При повышеніи температуры поверхности  $M$  и  $N$  приближаются другъ къ другу до взаимнаго соприкосновенія. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры поверхности  $M$  и  $N$  уже будутъ взаимно пересѣкаться; дальше будетъ происходить соприкосновеніе въ другомъ мѣстѣ, и наконецъ относительное положеніе нашихъ поверхностей будетъ такое, что поверхность  $N$  цѣликомъ будетъ лежать

выше поверхности  $M$ . Такому виду пространственной диаграммы соответствует абсолютная устойчивость кристалловъ гидрата  $m$  въ соприкосновеніи съ растворами.

Можно показать, что касаніе производныхъ поверхностей происходитъ не въ одной только точкѣ, но по нѣкоторой линіи, и что общая линія тождественна съ нѣкоторой образующей линіей той и другой производной поверхности.

Если допустимъ, что поверхности  $M$  и  $N$  имѣютъ пока только одну общую точку, то возможны два случая: 1) общая точка лежитъ на поверхности  $L$ , или 2) общая точка лежитъ въ средней части поверхности  $M$ . Физическое значеніе перваго случая будетъ то, что одинъ и тотъ же растворъ находится въ равновѣсіи съ гидратами  $m$  и  $n$ . На основаніи принципа всесторонности равновѣсія необходимо, чтобы тогда фазы  $(A, B). m aq$  и  $(A, B). n aq$  тоже находились въ равновѣсіи. Какъ было показано нѣсколько выше (см. стр. 51), уравновѣшенныя фазы на нашей пространственной диаграммѣ изображаются точками, лежащими въ общей касательной плоскости. Если же развертывающіяся поверхности взаимно касаются въ нѣкоторой плоскости, то касаніе непременно происходитъ по прямой линіи, являющейся въ то же время образующей линіей той и другой развертывающейся поверхности. Такимъ же образомъ доказывается совпаденіе двухъ образующихъ линій производныхъ поверхностей, если онѣ имѣютъ одну

общую точку, лежащую гдѣ-нибудь въ средней части поверхности  $M$ .

Взаимное пересѣченіе производныхъ поверхностей, о которомъ было упомянуто нѣсколько выше, происходитъ по нѣкоторой кривой, которая физическаго значенія не имѣетъ, и поэтому насъ не будетъ интересовать. Важно только то, что въ случаѣ пересѣченія развертывающихся поверхностей дается возможность провести общую касательную плоскость къ кривымъ  $\zeta_n$  и  $\zeta_m$  и къ поверхности  $L$ . Соединеніемъ трехъ точекъ касанія прямыми получается тангенціальный треугольникъ. Такъ какъ всѣ точки плоскаго треугольника при одинаковыхъ значеніяхъ  $u$  и  $k$  лежатъ ниже соотвѣтствующихъ точекъ на кривыхъ частяхъ діаграммы, то тангенціальный треугольникъ составляетъ часть поверхности разсѣянной энергіи. Каждая точка въ плоскомъ треугольникѣ представляетъ собою неоднородную систему изъ трехъ уравновѣшенныхъ фазъ, которыя въ свою очередь изображаются угловыми точками треугольника, или точками касанія общей тангенціальной плоскости. Если массы отдѣльныхъ фазъ вообразимъ сосредоточенными въ угловыхъ точкахъ треугольника, то точка, представляющая систему, будетъ лежать въ центрѣ тяжести трехъ названныхъ массъ.

Смотря потому, въ какой части пространственной діаграммы происходитъ касаніе и пересѣченіе производныхъ поверхностей, получаютъ три типичныхъ случая, которые теперь и разберемъ въ отдѣльности.

**Типъ I.** Температуры расщепленія смѣшанныхъ кристалловъ лежатъ между температурами расщепленія чистыхъ гидратовъ.

а) Образованіе смѣшанныхъ кристалловъ. Пусть первое соприкосновеніе поверхностей М и N происходитъ въ плоскости Z, K, а именно по прямой  $A_m L$  (см. фиг. 10 Табл. II). Картина въ этой плоскости вполнѣ соотвѣтствуетъ діаграммѣ, представленной на фиг. 6 (Табл. I), которая изображаетъ отношенія, имѣющія мѣсто при точкѣ расщепленія гидрата А. n aq. Если температура поднимается выше этой точки, то часть поверхности М будетъ лежать подъ поверхностью N, чѣмъ дается возможность устойчиваго равновѣсія см-ныхъ кр-ловъ (А, В). m aq съ растворами. На діаграммѣ фиг. 11 (Табл. II) изображена проекція тангенціального треугольника на плоскость У, К въ видѣ треугольника  $M' N' L'$ . Данная точка въ заштрихованныхъ частяхъ діаграммы  $SM' L'G$  или  $FN' L' H$  представляетъ систему изъ раствора и см-ныхъ кр-ловъ (А, В). m aq или (А, В). n aq, причѣмъ концентрации уравновѣшенныхъ фазъ опредѣляются координатами конечныхъ точекъ прямой, проходящей черезъ данную точку.

При такомъ относительномъ положеніи кривыхъ частей пространственной діаграммы, какое соотвѣтствуетъ настоящей проекціи (фиг. 11), очевидно можно получить еще третью производную поверхность, а именно откатываніемъ плоскости двойного

касания по тѣмъ частямъ кривыхъ  $\zeta_m$  и  $\zeta_n$ , которыя соотвѣтствуютъ проекціямъ  $M'D$  и  $N'F$ . Проекція этой новой развертывающейся поверхности занимаетъ часть діаграммы фиг. 11, ограниченную контуромъ  $M'DFN'$ . Точки въ этой области соотвѣтствуютъ системамъ, состоящимъ исключительно изъ кристаллическихъ фазъ (А, В).  $n aq$  и (А, В).  $m aq$ .

Наконецъ, теорія допускаетъ полученіе еще четвертой и пятой развертывающейся поверхности, проекціи которыхъ примыкаютъ къ прямой  $CD$  (фиг. 11) и занимаютъ нѣкоторую часть области  $CABD$ . Образующія линіи этихъ поверхностей соотвѣтствуютъ второй касательной, которую можно провести въ плоскости  $Z, K$  къ кривой  $Z = f(K)$  (ср. фиг. 5 Табл. I), относительно которой мы уже условились, что на нее не будемъ обращать вниманія (см. стр. 36). Точно такъ же насъ не будетъ интересовать производная поверхность, соотвѣтствующая проекціи  $M'DFN'$ , такъ какъ она не имѣетъ ничего общаго съ образованіемъ см-ныхъ кр-ловъ изъ растворовъ. Объ этихъ поверхностяхъ было упомянуто только въ виду того, что онѣ входятъ въ составъ поверхности разсѣянной энергіи, о которой мы, такимъ образомъ, получили полную картину.

При дальнѣйшимъ повышеніи температуры часть поверхности  $M$ , лежащая ниже поверхности  $N$ , все время увеличивается; тангенціальнѣй же треугольникъ въ то же самое время непрерывно приближается къ плоскости  $y=1$ , пока онъ при температурѣ рас-

щепления чистой соли  $V. n aq$  не превратится въ касательную къ кривой  $Z = f(K)$ , лежащей въ этой плоскости. При температурахъ выше этой, поверхность  $M$  цѣликомъ лежитъ ниже поверхности  $N$ . Согласно съ такимъ относительнымъ положеніемъ поверхностей  $N$  и  $M$  являются абсолютно устойчивыми только кристаллы гидрата  $m$ . Несмотря на то могутъ существовать и кристаллы съ  $n aq$ , но только въ неустойчивомъ видѣ.

Чтобы замѣнить изображеніе въ пространствѣ изображеніемъ въ плоскости и сдѣлать его болѣе нагляднымъ, стоитъ только подходящимъ образомъ проектировать кривыя  $\zeta_m$  и  $\zeta_n$  и тѣ части кривыхъ касанія поверхностей  $N$  и  $M$  съ поверхностью  $L$ , которая соотвѣтствуютъ устойчивымъ растворамъ, напр. на плоскость  $Y, Z$ . Направленіе проектированія съ одной стороны опредѣляется направленіемъ плоскости тангенціального треугольника, съ другой стороны оно параллельно плоскости  $Z, K$ . Въ результатѣ получаются три кривыхъ въ одной плоскости съ общей касательной, проекціей тангенціального треугольника. Отсюда слѣдуетъ, что при измѣненіи температуры эти три кривыхъ пересѣкаются всегда такимъ образомъ, что онѣ имѣютъ общую касательную. Абсциссы трехъ точекъ касанія соотвѣтствуютъ отношенію чистыхъ солей въ тѣхъ фазахъ, которыя при расщепленіи находятся въ равновѣсіи.

Такимъ образомъ получены фиг. 12, I—III, а именно: I для точки расщепленія соли  $A. n aq$ ,

III для точки расщепления соли В. п аq и II для некоторой средней температуры. При этой температуре в соприкосновении с соответствующими растворами абсолютно устойчивы: кристаллы (А, В) .m аq состава от  $y = 0$  до  $y = a$ , кристаллы (А, В) .п аq от  $y = b$  до  $y = 1$  и кристаллы состава а с кристаллами состава b и их общим раствором, в котором отношение солей равно с.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что каждая из ординат в точках а, b и с имеет свою нулевую точку, так как направление проекции в общем не будет параллельно плоскости У, К. Поэтому вертикальная ось на фиг. 12, I—III обозначена символом (Z).

Откладывая значения у-овъ точек касания на диаграммъ с осями У и Т, причем на вертикальной оси Т откладываются температуры, мы получаемъ фиг. 12, IV. Кривыя, обозначенныя через m и n, ограничиваютъ в полъ чертежа двѣ области: ниже кривой n в соприкосновении с растворами абсолютно устойчивы только кристаллы гидрата n; выше кривой m — только кристаллы гидрата m. Точки на этихъ кривыхъ, соединенныя горизонтальной прямой, представляютъ собою кристаллы гидратовъ n и m, находящіяся в равновѣсїи с растворомъ, который изображается точкой пересѣченія горизонтальной прямой с кривой l.

Экспериментальнымъ путемъ можно получить данныя для построения такой диаграммы напр. слѣдующимъ образомъ. При температурахъ, лежащихъ

между точками расщепления чистых солей, определяется растворимость см-ных кр-ловъ. Нанесениемъ полученныхъ данныхъ на диаграмму съ осями  $U_s$  и  $U_1$ , причемъ  $u_s$  равно отношенію компонентовъ въ см-ныхъ кр-лахъ, а  $u_1$  — отношенію ихъ въ насыщенныхъ растворахъ, получается для каждой температуры кривая растворимости, которая имѣетъ одинъ изъ видовъ, выведенныхъ Roozeboom'омъ [11]. При температурѣ расщепления соли А. п аq получается непрерывная кривая растворимости гидрата п. Точно такъ же для температуры расщепления соли В. п аq существуетъ непрерывная кривая, относящаяся къ гидрату m. При среднихъ же температурахъ получаютъ два отръзка кривыхъ съ перерывомъ между ними. Если вообразимъ еще температурную ось Т, вертикальную къ плоскости  $U_s, U_1$ , то конечныя точки отръзковъ кривыхъ будутъ описывать нѣкоторыя кривыя въ пространствѣ. Проекціи этихъ кривыхъ на плоскость  $U, T$  представляютъ кривыя m и n на нашей диаграммѣ фиг. 12, IV. Точка же на оси  $U_1$ , которая опредѣляетъ отношеніе компонентовъ въ растворѣ, уравновѣженномъ одновременно съ кристаллами m и n, описываетъ на плоскости  $U_1, T$  кривую, соответствующую нашей кривой 1 на фиг. 12, IV.

Фиг. 12 очень сходна съ диаграммами, которыя получилъ Roozeboom [7] при изслѣдованіи условій образованія бинарныхъ смѣшанныхъ кристалловъ безводныхъ веществъ. Однако, сверхъ уже указаннаго отступленія въ значеніи ординатъ на

нашихъ діаграммахъ I—III, нужно констатировать еще слѣдующую разницу. Между тѣмъ какъ на діаграммахъ Roozeboom'a съ осями У и Т верхняя кривая всегда соотвѣтствуетъ жидкой фазѣ, у насъ каждая изъ трехъ кривыхъ можетъ быть кривой растворовъ. Какая же изъ нихъ является кривой растворовъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, отвѣтъ на этотъ вопросъ можетъ дать только опытъ. Насколько мы знаемъ о растворимости см-ныхъ кр-ловъ, растворъ можетъ быть богаче, или же бѣднѣе одной изъ солей, чѣмъ кристаллы.

б) Расщепленіе смѣшанныхъ кристалловъ. Мы только что указали на то, что та часть діаграммы фиг. 12, IV, которая лежитъ ниже кривой п, представляетъ собою область абсолютной устойчивости кристалловъ гидрата п. Нагрѣванію такого кристалла, въ которомъ отношеніе солей А и В пусть равно а, соотвѣтствуетъ вертикальное передвиженіе точки, изображающей на нашей діаграммѣ кристаллъ, по прямой  $y = a$ . При температурѣ  $T_1$  движущаяся точка переходитъ въ область неоднородныхъ системъ, т. е. при этой температурѣ начинается расщепленіе первоначальнаго см-наго кр-ла на гидратъ съ  $m aq$  и растворъ. Концентраціи этихъ фазъ въ первый моментъ ихъ образованія опредѣляются абсциссами точекъ b и c. Очевидно первоначальный кристаллъ теряетъ вслѣдствіе образованія новыхъ фазъ большее количество соли А нежели В, такъ что первоначальное отношеніе количества безводныхъ солей въ см-номъ кр-лѣ измѣняется

въ смыслѣ возрастанія относительнаго количества соли В, между тѣмъ какъ масса первоначальнаго кристалла уменьшается. При температурѣ  $T_2 > T_1$  фаза (А, В). п аq изображается точкой а'; другія же двѣ фазы, которыя при этой температурѣ находятся съ ней въ равновѣсїи, изображаются точками b' и с'. Итакъ, расщепленіе см-наго кр-ла совершается не при одной опредѣленной температурѣ, но оно происходитъ въ нѣкоторомъ температурномъ интерваллѣ; кромѣ того, первоначальная концентрація его измѣняется въ смыслѣ увеличенія относительнаго количества той соли, отъ прибавленія которой температура расщепленія повышается.

Когда масса фазы (А, В). п аq въ послѣдній моментъ расщепленія равна нулю, продукты расщепленія имѣютъ тотъ же валовой составъ, что и первоначально взятый см-ный кр-ль. Такъ какъ такая система изображается точкой, лежащей гдѣ-нибудь между кривыми l и m, то наша діаграмма въ настоящемъ своемъ видѣ оказывается неполной, если мы по ней пожелаемъ узнать температуру, при которой расщепленіе достигло своего конца. Очевидно эта температура зависитъ м. пр. и отъ растворимости кристалловъ (А, В). m аq при этой же температурѣ, а содержаніе воды на нашей діаграммѣ не выражено. За то въ данномъ случаѣ годится проекція тангенціального треугольника на плоскость У, К.

Въ нижней части фиг. 13, представляющей собою діаграмму съ осями У и К, изображена въ

видѣ треугольника  $M'N'L'$  проекція нѣкотораго тангенціального треугольника на плоскость  $У, К$ . Въ верхней же части фигуры представлены на діаграммѣ съ осями  $У$  и  $Т$  кривыя расщепленія см-ныхъ кр-ловъ, соединяющія точки расщепленія компонентовъ  $T_A$  и  $T_B$ . Угловымъ точкамъ треугольника  $M'N'L'$ , представляющимъ собою фазы уравнивающихся при температурѣ  $T_1$ , соотвѣтствуютъ точки  $m', n'$  и  $l'$  на кривыхъ расщепленія. Нѣкоторой другой температурѣ  $T_2$ , причемъ  $T_2 > T_1$ , соотвѣтствуетъ проекція тангенціального треугольника  $M''N''L''$ . Отсюда ясно, что повышение температуры сопровождается передвиженіемъ треугольника слѣва направо, т. е. по такому направлению, чтобы угловая точка  $N'$ , изображающая см-ный кр-ль съ высшимъ содержаніемъ воды, была обращена впередъ. Этимъ весьма важнымъ правиломъ мы неоднократно будемъ пользоваться при дальнѣйшемъ развитіи теории расщепленія.

См-ный кр-ль концентрации  $y = a$  изображается на діаграммѣ  $У, К$  точкой  $y = a, k = n$ . На нашей фигурѣ эта точка совпадаетъ съ угловой точкой  $N'$  треугольника  $M'N'L'$ . Такъ какъ положеніе этого треугольника соотвѣтствуетъ температурѣ  $T_1$ , то данный см-ный кр-ль на діаграммѣ  $У, Т$  изображается точкой  $y = a, T = T_1$ , т. е. точкой  $n'$ , лежащей на кривой  $T_A n' n'' T_B$ . При повышеніи температуры наша точка въ нижней части фиг. 13 остается на мѣстѣ, между тѣмъ какъ треугольникъ  $M'N'L'$  перемѣщается направо, такъ что

точка будет находиться внутри треугольника. Въ такомъ случаѣ она представляетъ трехфазную систему, какая получается при расщепленіи первоначальнаго кристалла. Когда треугольникъ при температурѣ  $T_2$  занимаетъ положеніе  $M''N''L''$ , наша точка находится на проекціи развѣртывающейся поверхности  $M$  и уже изображаетъ двухфазную систему кр-ловъ  $(A, B)$ .  $m$  аq и раствора  $(A + B)$ .  $l$  аq. Въ этотъ моментъ расщепленіе достигаетъ конца. Взглянувъ на верхнюю часть фиг. 13, мы замѣчаемъ, что упомянутой системѣ соотвѣтствуетъ нѣкоторая точка  $p''$ , которая не лежитъ ни на одной изъ кривыхъ, начерченныхъ непрерывными линіями. Если же нанести на діаграмму  $U, T$  послѣдовательныя положенія точекъ пересѣченія стороны треугольника  $M'L'$  съ прямой  $k = n$ , которая для каждой соотвѣтствующей температуры изображаетъ концентрацію суммы продуктовъ расщепленія, то получится кривая  $T_A p' r'' T_B$ , представляющая собою верхній температурный предѣлъ расщепленія. Итакъ, температурный интервалль расщепленія  $T_2 - T_1$  равняется вертикальному разстоянію кривыхъ  $T_A n' n'' T_B$  и  $T_A p' r'' T_B$ . Изъ значенія абсциссъ этихъ кривыхъ для какой-нибудь температуры слѣдуетъ такое правило относительно концентраціи фазъ, присутствующихъ во время расщепленія: смѣшанные кристаллы расщепляющагося гидрата въ сравненіи съ продуктами расщепленія всегда богаче той солью, отъ прибавленія которой температура расщепленія повышается.

Это правило вполне согласуется съ аналогичнымъ правиломъ Roozeboom'a, выведеннымъ имъ для концентраціи фазъ при плавленіи и превращеніи безводныхъ см-ныхъ кр-ловъ [12].

Мы до сихъ поръ разсматривали измѣненія, которыя происходятъ подѣ вліяніемъ повышенія температуры въ системахъ, состоящихъ первоначально исключительно изъ однородныхъ см-ныхъ кр-ловъ (А, В). п аq. Однако, расщепленіе гидратовъ можетъ произойти также и въ присутствіи насыщеннаго раствора. Та же сама фиг. 13 позволяетъ прослѣдить измѣненія, происходящія въ неоднородныхъ системахъ, въ которыхъ отношеніе воды къ безводнымъ солямъ не соотвѣтствуетъ опредѣленному гидрату. Условія, при которыхъ можетъ произойти расщепленіе, должны удовлетворять слѣдующимъ требованіямъ.

Во-первыхъ, масса каждаго компонента должна остаться послѣ расщепленія неизмѣненной (непроницаемость оболочки для вещества, ср. стр. 11). Этимъ условіемъ исключаются вывѣтриваніе гидратовъ и испареніе растворовъ.

Во-вторыхъ, отношеніе количества фазъ, имѣющихся до расщепленія, должно быть выбрано такъ, чтобы при измѣненіи температуры въ нѣкоторомъ интерваллѣ не исчезла какая-нибудь изъ фазъ уже до наступленія расщепленія. Другими словами, количество кристалловъ по отношенію къ раствору должно быть достаточно велико для того, чтобы они не растворились до расщепленія вслѣдствіе

увеличенія растворимости при повышеніи температуры. При понижающейся температурѣ, наоборотъ, концентрація воды въ системѣ должна быть достаточно велика для того, чтобы могъ образоваться гидратъ съ бѣльшимъ содержаніемъ воды. Если условія не удовлетворяютъ этимъ требованіямъ, то превращеніе или вовсе не можетъ произойти, или не доходитъ до конца.

Каждая точка на діаграммѣ  $U, K$  представляетъ собою систему изъ трехъ компонентовъ:  $A, B$  и  $H_2O$ . Только-что указаннымъ требованіямъ въ общемъ будетъ удовлетворять система, изображаемая точкой, которая при какой-нибудь температурѣ благодаря перемѣщенію тангенціального треугольника попадетъ внутрь треугольника или его проекціи.

Если до расщепленія дана система, въ которой попрежнему  $u = a$ , между тѣмъ какъ  $k < n$ , то такая система будетъ изображаться точкой на поверхности, которая облекаетъ кривыя  $\zeta_m$  и  $\zeta_n$ ; физически такая точка представляетъ собою механическую смѣсь кристалловъ  $(A, B) \cdot n aq$  и  $(A, B) \cdot m aq$ . Проекція воображаемой точки попадетъ въ треугольникъ въ нѣкоторой точкѣ на сторонѣ  $MN$ .

Если же (при  $u = a$ )  $k > n$ , то мы имѣемъ дѣло съ неоднородной системой изъ кристалловъ  $(A, B) \cdot n aq$  и раствора, которая изображается точкой на поверхности  $N$ . Проекція этой точки опишетъ при передвиженіи треугольника прямую, пересекающую стороны  $N'L'$  и  $M'L'$  параллельно оси  $U$ .

Во всякомъ случаѣ въ нѣкоторомъ температурномъ интерваллѣ будетъ существовать неоднородная система изъ трехъ фазъ, и послѣ расщепленія останется неоднородная система изъ двухъ фазъ: гидрата  $m$  и раствора. Кромѣ того изъ фиг. 13 ясно, что температуры наступленія и окончанія расщепленія не совпадаютъ съ соответствующими температурами, которыя наблюдаются при расщепленіи однородныхъ кристалловъ (А, В). и аq того же общаго состава.

Пусть нѣкоторая система состава  $y = a$  и  $k > n$  изображается на фиг. 13 точкой Q; тогда изъ положенія треугольника  $M''N''L''$  слѣдуетъ, что въ то время какъ въ системѣ Q расщепленіе еще не началось, оно уже завершилось въ системѣ  $y = a$  и  $k = n$ . При другомъ наклонѣ сторонъ  $M'N'$  и  $M''N''$  нашихъ треугольниковъ, расщепленіе въ системѣ Q можетъ наступить при болѣе низкой температурѣ нежели въ системѣ, въ которой  $k = n$  при томъ же значеніи  $y$ . Отсюда ясно, что составъ матеріала, назначеннаго для прямого опредѣленія температуры расщепленія (напр. при помощи термометра или дилатометра) непременно долженъ точно соответствовать гидрату, температуру расщепленія котораго желаютъ опредѣлить.

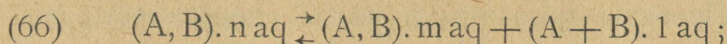
Что касается распредѣленія массъ компонентовъ А, В и  $H_2O$  между тремя фазами во время процесса расщепленія, то этотъ вопросъ подробнѣе будетъ разобранъ въ § 4 этой главы.

## Типъ 2. Кривая расщепленія имѣеть максимумъ.

Пусть дана діаграмма  $У, Z, K$  въ такомъ видѣ, чтобы поверхности  $M$  и  $N$  касались гдѣ-нибудь въ средней части діаграммы. На основаніи сказаннаго на стр. 59—61 касаніе происходитъ по нѣкоторой прямой, являющейся одной изъ образующихъ той и другой развертывающейся поверхности. Кривизна же производныхъ поверхностей пусть будетъ такая, чтобы поверхность разсѣянной энергіи не содержала никакихъ другихъ частей производной поверхности  $N$ , кромѣ прямой касанія; всѣ же остальные части поверхности  $N$  благодаря большей ея кривизнѣ пусть лежатъ выше поверхности  $M$ , которая съ своей стороны цѣликомъ входитъ въ составъ поверхности разсѣянной энергіи.

Проекція на плоскость  $У, K$  той части этой поверхности, которая насъ здѣсь интересуеть, воспроизведена на фиг. 14, I, гдѣ она указана штриховкой. Прямая  $M'L'N'$  пусть изображаетъ проекцію прямой касанія  $MNL$ . Въ виду того, что точки  $M, N$  и  $L$  лежатъ въ общей касательной плоскости, проекціи ихъ  $M', N'$  и  $L'$  соотвѣтствуютъ уравновѣшеннымъ фазамъ. Точка же  $N'$  имѣеть двоякое значеніе. Съ одной стороны она представляетъ собою нѣкоторый см-ный кр-ль состава  $y = a, k = n$ ; съ другой стороны ее можно разсматривать какъ изображеніе системы того же общаго состава, но состоящей въ частности изъ кристалловъ состава

$y = b$ ,  $k = m$  и раствора, въ которомъ  $y = c$  и  $k = l$ . Равновѣсіе фазъ въ данномъ случаѣ можно выразить такимъ уравненіемъ:



а если для краткости обозначимъ фазы тѣми же буквами  $N$ ,  $M$  и  $L$ , какъ и соотвѣтствующія имъ точки на поверхности разсѣянной энергіи, то ур-іе (66) переписется такъ:



Такъ какъ реакція расщепленія гидрата  $n$



сопровождается поглощеніемъ тепла, то комплексъ  $M + L$  является абсолютно устойчивымъ при температурахъ выше температуры равновѣсія, фаза же  $N$  — при болѣе низкихъ температурахъ. Слѣдовательно, при температурахъ выше температуры равновѣсія (67) производная поверхность  $N$  отдѣляется отъ поверхности  $M$  и цѣликомъ будетъ лежать выше послѣдней. Соотвѣтствующая діаграмма отличается отъ фиг. 14, I только отсутствіемъ точки  $N'$ .

Если же температура опускается ниже температуры равновѣсія (67), то поверхности  $M$  и  $N$  благодаря большей кривизнѣ послѣдней пересѣкаются въ двухъ мѣстахъ, причемъ средняя часть поверхности  $N$  лежитъ ниже соотвѣтствующей части поверхности  $M$ . Въ виду двойного пересѣченія производныхъ поверхностей поверхность разсѣянной энергіи содержитъ два плоскихъ треугольника. Кромѣ того въ составъ ея входятъ сред-



Въ данномъ случаѣ наши треугольники при пониженіи температуры приближаются къ оси  $K$  и прямой  $y = 1$ , пока, наконецъ, они не сольются съ послѣдними при температурахъ расщепленія чистыхъ солей  $A. n aq$  и  $B. n aq$ .

Откладывая по горизонтальной оси  $U$  значенія абсциссъ угловыхъ точекъ треугольниковъ, а по вертикальной оси  $T$  соотвѣтствующія температуры, мы получимъ діаграмму вида фиг. 14, III, на которой кривыя расщепленія имѣютъ максимумъ.

Отъ аналогичной фигуры Roozeboom'a, соотвѣтствующей образованию и превращенію безводныхъ см-ныхъ кр-ловъ, наша діаграмма отличается тѣмъ, что у насъ абсциссы максимумовъ кривыхъ имѣютъ различныя значенія, между тѣмъ какъ кривыя Roozeboom'a взаимно касаются въ точкѣ максимальной температуры. Если же на нашу діаграмму нанести кривыя, соотвѣтствующія концентрации продуктовъ расщепленія въ зависимости отъ температуры, то аналогія будетъ полная, такъ какъ продукты расщепленія при максимальной температурѣ имѣютъ тотъ же общій составъ, какъ и кристаллы расщепляющагося гидрата  $n$ , такъ что новая кривая касается кривой  $T_A n n T_B$  въ геометрическомъ максимумѣ послѣней.

Чтобы не лишить нашего рисунка ясности, упомянутая кривая пропущена на фиг. 14, III. Напомнимъ только о томъ, что она лежитъ между кривыми, у которыхъ стоятъ буквы  $m$  и  $l$ .

Явленія расщепленія см-ныхъ кр-ловъ въ общемъ не отличаются отъ тѣхъ, которыя сопровождаютъ расщепленіе, совершающееся по типу 1. Единственное исключеніе составляютъ см-ные кр-лы, концентрація которыхъ соотвѣтствуетъ максимуму кривой п. Такъ какъ продукты расщепленія не отличаются по своему составу отъ первоначально взятаго см-наго кр-ла, то отношеніе компонентовъ въ послѣднемъ остается постояннымъ въ продолженіе всего процесса расщепленія, которое по этому съ начала до конца совершается при одной и той же температурѣ.

Отъ химическаго соединенія кристаллы съ максимальной температурой расщепленія отличаются во-первыхъ тѣмъ, что отношеніе солей въ максимумѣ не должно соотвѣтствовать раціональному числу; во-вторыхъ, отношеніе солей въ максимумѣ есть нѣкоторая функція давленія, между тѣмъ какъ оно въ химическомъ соединеніи отъ давленія не зависитъ.

### **Типъ 3. Кривая расщепленія имѣетъ минимумъ.**

Допустимъ, что кривизна поверхностей М и N такова, что при взаимномъ касаніи ихъ въ средней части діаграммы поверхность N лежитъ ниже поверхности М. Тогда въ составъ поверхности разсѣянной энергии войдетъ вся поверхность N, между тѣмъ какъ поверхность М, за исключеніемъ прямой касанія, сюда не войдетъ.

Проекція такой поверхности разсѣянной энергии на плоскость У, К имѣетъ видъ діаграммы фиг.

15, I (Табл. III). Точку  $N'$  опять таки можно разсматривать или какъ изображеніе однороднаго кристалла, или же какъ изображеніе неоднороднаго комплекса двухъ фазъ, которыя представлены точками  $M'$  и  $L'$ . Такимъ образомъ мы можемъ написать такое же уравненіе равновѣсія, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, т. е.

$$(68) \quad N \rightleftharpoons M + L.$$

На основаніи тѣхъ же разсужденій, какъ и выше (см. стр. 75), можно заключить, что фаза  $N$  исчезаетъ при повышеніи температуры. Слѣдовательно, на пространственной діаграммѣ средняя часть поверхности  $N$  должна лежать выше соотвѣтствующей части поверхности  $M$ . Благодаря большей кривизнѣ послѣдней она пересѣкаетъ поверхность  $N$  въ двухъ мѣстахъ, такъ что крайнія ея части оказываются лежащими выше соотвѣтствующихъ частей поверхности  $N$ . Въ силу двойнаго пересѣченія производныхъ поверхностей можно провести двѣ плоскости тройнаго касанія, въ которыхъ лежитъ по одному тангенціальному треугольнику, составляющему часть поверхности разсѣянной энергіи. Послѣдняя кромѣ того содержитъ среднюю часть поверхности  $M$  и крайнія части поверхности  $N$ .

Проекція поверхности разсѣянной энергіи на плоскость  $У, К$  представлена на фиг. 15, II. Изъ общаго правила относительно перемѣщенія треугольниковъ въ зависимости отъ температуры слѣдуетъ, что треугольники  $N'M'L'$  и  $N''M''L''$  въ данномъ

случаѣ при повышеніи температуры приближаются къ оси  $K$  и къ прямой  $y = 1$ , съ которыми они будутъ сливаться при температурахъ расщепленія солей  $A.n \text{ aq}$  и  $B.n \text{ aq}$ .

Если же температура ниже температуры равновѣсія (68), то исчезаетъ комплексъ  $M + L$ , и на пространственной діаграммѣ поверхность  $M$  цѣликомъ будетъ лежать выше поверхности  $N$ . Проекція поверхности разсѣянной энергіи на плоскость  $U, K$  отличается отъ фиг. 15, I только отсутствіемъ прямого отрѣзка  $M'N'$ .

На фиг. 15, III представлены кривыя, изображающія температуры расщепленія ( $T$ ) въ зависимости отъ концентраціи фазъ ( $U$ ).

Явленія, сопровождающія расщепленіе см-ныхъ кр-ловъ, ничѣмъ не отличаются отъ вышеописанныхъ, такъ что мы здѣсь относительно ихъ не станемъ распространяться. Укажемъ только на то, что расщепленіе см-ныхъ кр-ловъ, составъ которыхъ соответствуетъ абсциссѣ минимума кривой  $T_{A.n} \text{ и } T_{B.n}$ , совершается съ начала до конца при одной и той же температурѣ, такъ какъ продукты расщепленія имѣютъ тотъ же общій составъ, какъ и расщепляющійся см-ный кр-ль.

### § 3. О максимальныхъ и минимальныхъ температурахъ равновѣсія.

Въ предыдущемъ параграфѣ мы неоднократно встрѣчались съ такимъ относительнымъ положеніемъ производныхъ поверхностей  $M$  и  $N$ , что онѣ взаимно

касались въ той или другой части нашей пространственной діаграммы. Касаніе во всѣхъ случаяхъ происходило по нѣкоторой прямой, проходящей черезъ точки, которыя представляли собою уравновѣшенные фазы. Притомъ общій составъ двухъ изъ нихъ равнялся составу третьей фазы, расщепленіемъ которой образовались двѣ остальныхъ.

Если обратить вниманіе на ближайшія условія касанія производныхъ поверхностей, то слѣдуетъ различить два случая, которые отличаются другъ отъ друга съ геометрической точки зрѣнія и въ связи съ этимъ имѣютъ различное физическое значеніе.

1. Касаніе происходитъ въ средней части  
діаграммы.

Разбирая типы 2 и 3, мы видѣли, что этому случаю касанія соотвѣтствуютъ кривыя расщепленія, имѣющія геометрической максимумъ или минимумъ съ касательной, параллельной оси  $U$ . Эти же кривыя ограничиваютъ на діаграммахъ  $U, T$  области абсолютной устойчивости того или другого гидрата. Въ составъ системъ, соотвѣтствующихъ максимуму или минимуму, входятъ каждый разъ четыре фазы (два рода кристалловъ, растворъ и паръ), состоящая изъ трехъ компонентовъ (изъ соли  $A$ , соли  $B$  и воды). Съ точки зрѣнія правила фазъ такія системы обладаютъ одною степенью свободы и называются по терминологіи Тревог'а моновариантными.

2. Касаніе происходитъ въ плоскостяхъ  
 $y = 0$  или  $y = 1$ .

Этотъ случай касанія встрѣчается, независимо

отъ типа кривыхъ расщепленія, каждый разъ, когда мы имѣемъ дѣло съ расщепленіемъ, той или другой чистой соли. Если обратить вниманіе только на тѣ части діаграммъ  $U$ ,  $T$ , которыя находятся по непосредственному сосѣдству съ точкой расщепленія даннаго кристалло-гидрата, то соотвѣтствующая кривая расщепленія и прямая  $y = 0$  или  $y = 1$  ограничиваютъ и въ этомъ случаѣ нѣкоторую область абсолютной устойчивости кристалловъ того или другого гидрата, въ которой встрѣчается самая высшая или самая низшая точка расщепленія. Хотя о геометрическомъ максимумѣ или минимумѣ нѣкоторой кривой съ горизонтальной касательной и не можетъ быть рѣчи, однако мы всетаки имѣемъ здѣсь дѣло съ максимальной или минимальной температурой расщепленія.

Система, соотвѣтствующая такому „острому“ максимуму или минимуму, съ точки зрѣнія правила фазъ существенно отличается отъ системъ, которыя соотвѣтствуютъ геометрическому максимуму или минимуму нѣкоторой кривой. Число фазъ въ первомъ случаѣ (два рода кристалловъ, растворъ и паръ) больше числа компонентовъ (соль  $A$  и вода, или соль  $B$  и вода) на два. Такая система степеней свободы вовсе не имѣетъ; по терминологіи *Trevoг'a* она называется *нонвариантной*.

Принявъ во вниманіе то обстоятельство, что температура расщепленія кристаллическаго гидрата не измѣняется, когда во время расщепленія присутствуетъ насыщенный при той же температурѣ рас-

творъ, мы можемъ сформулировать содержаніе этого параграфа въ видѣ такого общаго правила:

Если при извѣстной температурѣ изъ одной или нѣсколькихъ фазъ уравновѣшенной системы безъ измѣненія ихъ состава образуются всѣ остальные фазы, то эта температура въ общемъ будетъ максимальной или минимальной температурой относительно абсолютной устойчивости одной или нѣсколькихъ присутствующихъ фазъ.

Если притомъ система моновариантная, то данной температурѣ равновѣсія соотвѣтствуетъ на діаграммѣ  $U, T$  геометрической максимумъ или минимумъ непрерывной кривой равновѣсія.

Если же система невариантная, то данной температурѣ равновѣсія соотвѣтствуетъ на діаграммѣ  $U, T$  острый максимумъ или минимумъ области абсолютной устойчивости одной или нѣсколькихъ фазъ системы.

Въ слѣдующей главѣ намъ представятся случаи, гдѣ мы съ успѣхомъ будемъ примѣнять это правило.

#### § 4. Распредѣленіе массъ компонентовъ во время расщепленія.

Однородный см-ный кристалло-гидратъ съ своимъ насыщеннымъ паромъ при расщепленіи превращается въ неоднородную систему изъ четырехъ фазъ: двухъ родовъ кристалловъ, раствора и пара. Изъ этихъ фазъ только первыя три содержатъ всѣ три компонента системы: соль А, соль В и воду, между тѣмъ какъ газообразная фаза состо-

ить исключительно изъ воды. Поэтому мы въ дальнѣйшемъ на газообразную фазу не будемъ обращать вниманія. Чтобы избавиться отъ этой фазы, стоитъ только подобрать объемъ сосуда, въ которомъ находится система, такимъ, чтобы исключалась возможность образованія газообразной фазы. Кромѣ того пусть давленіе, температура и общія массы разсматриваемой системы постоянны.

Пусть дана 1 гр.-мол. нѣкотораго см-наго кр-ла, состоящаго изъ  $y$  гр.-мол. соли В,  $1 - y$  гр.-мол. соли А и  $n$  гр.-мол.  $H_2O$ . Тогда

$$(69) \quad (A, B).n aq = (1 - y) A. n aq + y B. n aq.$$

Если нагрѣвать данный см-ный кр-ль до такой температуры  $T$ , чтобы происходило расщепленіе на гидратъ  $(A, B).m aq$  и растворъ  $(A + B).l aq$ , то по истеченіи достаточно продолжительнаго промежутка времени устанавливается равновѣсіе между тремя фазами, которое соотвѣтствуетъ температурѣ  $T$ .

Пусть массы фазъ  $(A, B).n aq$ ,  $(A, B).m aq$  и  $(A + B).l aq$  соотвѣтственно равны  $n$ ,  $m$  и  $l$ , представляющія собою положительныя дроби, сумма которыхъ равна единицѣ:

$$(70) \quad n + m + l = 1.$$

Изъ первоначально имѣющихся  $y$  гр.-мол. В.  $n aq$  пусть образовались путемъ расщепленія  $x$  гр.-мол. В.  $m aq$  и  $z$  гр.-мол. раствора  $B + l aq$ . Если вмѣсто символа  $aq$  приписать къ символамъ компонентовъ въ видѣ индексовъ буквы, соотвѣтствующія содержанію воды въ гидратахъ и въ растворѣ, то мы на основаніи сказаннаго можемъ написать такое уравненіе:

$$y B_n = x B_m + z B_1 + [y - (x + z)] B_n$$

(71) и аналогичное уравнение для соли А:

$$(1 - y) A_n = x' A + z' A_1 + [1 - y - (x' + z')] A_n.$$

Отношение массъ солей А и В при температурѣ Т выражается частными

$$(72) \quad \frac{y - (x + z)}{1 - y - (x' + z')} \quad \text{и} \quad \frac{x + z}{x' + z'},$$

при чемъ первое частное выражаетъ отношеніе массы соли В къ массѣ соли А въ фазѣ  $(A, B)_n$ , а второе равно отношенію массъ въ продуктахъ расщепленія, т. е. въ комплексѣ фазъ  $(A, B)_m + (A + B)_1$ . Соотвѣтствующее отношеніе солей въ первоначальномъ кристаллѣ равнялось  $y/1 - y$ .

Чтобы можно было прямо вставить въ выраженія (72) числовые результаты анализовъ отдѣльныхъ фазъ, слѣдуетъ выразить  $x$  и  $z$ , равно какъ и  $x'$  и  $z'$  въ доляхъ одной гр.-молекулы тѣхъ фазъ, которымъ они соотвѣтствуютъ. Пусть найдено путемъ анализа, что 1 гр.-мол. фазы  $(A, B)_n$  содержитъ  $a$  гр.-мол. В и  $1 - a$  гр.-мол. А, точно такъ же въ фазѣ  $(A, B)_m$  нашли  $b$  гр.-мол. В и  $1 - b$  гр.-мол. А и въ фазѣ  $(A + B)_1$  —  $c$  гр.-мол. В и  $1 - c$  гр.-мол. А. Тогда должны существовать слѣдующія соотношенія:

$$(73) \quad \begin{array}{ll} x = mb & x' = m(1 - b) \\ z = lc & z' = l(1 - c) \end{array}$$

$$y - (x + z) = na \quad 1 - y - (x' + z') = n(1 - a).$$

Послѣ подстановки (73) въ (72) мы имѣемъ

$$(74) \quad \frac{na}{n(1 - a)} \begin{array}{l} < \\ = \\ > \end{array} \frac{mb + lc}{m(1 - b) + l(1 - c)},$$

при чемъ лѣвое частное можетъ быть больше или меньше праваго, или же можетъ равняться послѣднему, на что указано соответствующими знаками.

Въ выраженіи (74) встрѣчаются всего шесть величинъ, изъ которыхъ  $a$ ,  $b$  и  $c$  опредѣляются анализомъ фазъ, между тѣмъ какъ  $m$ ,  $n$  и  $l$  пока являются неизвѣстными. Для вычисленія значенія этихъ величинъ должны существовать три независимыхъ другъ отъ друга уравненія, связывающія неизвѣстныя съ извѣстными величинами.

На основаніи (73) сейчасъ же можемъ написать слѣдующее уравненіе:

$$(75) \quad an + bm + cl = y.$$

Уравненіе (70) представляетъ собою вторую связь между неизвѣстными. Наконецъ, отношеніе между  $m$  и  $l$  очевидно зависитъ отъ растворимости см-ныхъ кр-ловъ при температурѣ  $T$ , т. е.

$$(76) \quad m = kl,$$

при чемъ  $k$  при данной температурѣ является нѣкоторой постоянной. Послѣ совместнаго рѣшенія уравненій (70), (75) и (76) имѣемъ:

$$(77) \quad \begin{aligned} n &= \frac{k(y - b) + y - c}{k(a - b) + a - c} \\ m &= \frac{k(a - y)}{k(a - b) + a - c} \\ l &= \frac{a - y}{k(a - b) + a - c}. \end{aligned}$$

Концентрація системы  $y$ , равно какъ и концентрации отдѣльныхъ фазъ —  $a$ ,  $b$  и  $c$  — доступны прямому опредѣленію; о значеніи  $k$  подробнѣе будетъ сказано нѣсколько ниже.

Вернемся къ выраженію (74) и изслѣдуемъ условія, при которыхъ оно удовлетворяется каждымъ изъ знаковъ  $=$ ,  $>$  и  $<$ . Для этой цѣли перепишемъ (74), сокративъ предварительно лѣвую сторону на  $n$ . Такъ какъ  $n$  во время расщепленія не можетъ равняться нулю, но имѣетъ нѣкоторое положительное значеніе, то такое сокращеніе не нарушаетъ правильности знаковъ. Итакъ,

$$(78) \quad \frac{a}{1-a} \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} \frac{mb + lc}{m(1-b) + l(1-c)}.$$

1. Выраженіе (74) удовлетворяется знакомъ  $=$  при соблюденіи слѣдующаго условія:

$$(79) \quad \frac{a-c}{b-a} = \frac{m}{l}.$$

Такъ какъ мы условились обозначать черезъ  $a$ ,  $b$  и  $c$  концентраціи фазъ, то этимъ буквамъ на діаграммѣ  $У, Т$  соотвѣтствуютъ абсциссы тѣхъ точекъ, которыя представляютъ собою соотвѣтствующія фазы. Разности  $a-c$  и  $b-a$ , такимъ образомъ, представляютъ собою линейныя разстоянія, между тѣмъ какъ  $m$  и  $l$  обозначаютъ массы фазъ  $(A, B)_m$  и  $(A+B)_l$ . Итакъ, уравненіе (79) и тѣмъ самымъ выраженіе (78) со знакомъ равенства тождественны съ математическимъ выраженіемъ условія равновѣсія прямолинейнаго рычага, откуда слѣдуетъ, что точки  $M', N'$  и  $L'$ , изображающія уравновѣшенныя фазы на діаграммѣ  $У, Т$ , расположены по прямой линіи. На основаніи правила, выведеннаго въ предыдущемъ параграфѣ, температура равновѣсія въ данномъ случаѣ соотвѣт-

ствуесть ординатъ геометрическаго максимума или минимума кривыхъ расщепленія.

2. Можно легко убѣдиться въ томъ, что выраженіе (78) со знакомъ  $>$  равносильно съ неравенствомъ

$$(80) \quad \frac{a-c}{b-a} < \frac{m}{l}.$$

3. Тогда выраженіе (78) со знакомъ  $<$  равносильно съ неравенствомъ

$$(81) \quad \frac{a-c}{b-a} > \frac{m}{l}.$$

Въ двухъ послѣднихъ случаяхъ точки  $M'$ ,  $N'$  и  $L'$  на діаграммѣ  $У, Т$  очевидно не могутъ лежать по прямой линіи; а слѣдовательно онѣ являются угловыми точками нѣкоторыхъ треугольниковъ.

Выраженія (79), (80) и (81) можно рѣшить относительно  $a$ ; послѣ введенія  $k$  вмѣсто отношенія  $m/l$  они принимаютъ такой видъ:

$$(82) \quad a \begin{matrix} < \\ = \\ > \end{matrix} \frac{kb+c}{1+k}.$$

Остается только ближе опредѣлить значеніе коэффиціента  $k$ , чтобы на основаніи нашихъ разсужденій прійти къ вполне опредѣленнымъ заключеніямъ.

Въ случаѣ максимума или минимума точки  $M'$ ,  $N'$  и  $L'$  на фиг. 16 (Табл. III) пусть лежать по прямой  $M'L'$ . Изъ подобія треугольниковъ  $M'UN'$  и  $L'VN'$  слѣдуютъ такія соотношенія:

$$(83) \quad \frac{N'L'}{N'M'} = \frac{a-c}{b-a} = \frac{k_1 - k_n}{k_n - k_m}.$$

По (79) второе частное равняется отношению м/л, которое съ своей стороны по уравнению (76) равно  $k$ , такъ что

$$(84) \quad k = \frac{k_1 - k_n}{k_n - k_m}.$$

Такъ какъ  $k_n$  и  $k_m$  постоянны, то  $k$  зависитъ только отъ  $k_1$ , т. е. отъ растворимости см-ныхъ кристалловъ при температурѣ  $T$ .

Если же температура  $T$  не соотвѣтствуетъ максимуму или минимуму, то точки  $M'$ ,  $N'$  и  $L'$  являются угловыми точками треугольника, какъ показано на фиг. 17 (Табл. III). Координаты точки  $S$  опредѣляютъ концентрацію системы. Абсцисса точки  $P$ , изображающей сумму продуктовъ расщепленія, равна

$$(85) \quad p = \frac{mb + lc}{m + l} = \frac{kb + c}{1 + k},$$

при чемъ можно убѣдиться непосредственно изъ фигуры, что

$$(86) \quad p < a.$$

При повышеніи температуры треугольникъ  $M'N'L'$  перемѣщается по направленію слѣва направо; съ другой стороны  $a$  представляетъ собою содержаніе соли  $B$  въ см-ныхъ кр-лахъ высшаго гидрата,  $p$  — содержаніе соли  $B$  въ продуктахъ расщепленія; а такъ какъ температура расщепленія см-наго кр-ла тѣмъ выше, чѣмъ дальше точка  $S$  расположена направо, то неравенство (86) представляетъ собою ничто иное, какъ математическое выраженіе нашего правила, по которому см-ные кр-лы высшаго гидрата по сравненію съ суммою низшаго гидрата и раствора

богаче той солью, вслѣдствіе прибавленія которой повышается температура расщепленія (ср. стр. 70—71).

Если кривыя расщепленія имѣютъ максимумъ, при чемъ данная температура  $T$  ниже максимальной, то на діаграммѣ  $U, T$  существуютъ два треугольника, обращенные другъ къ другу угловыми точками  $N'$  и  $N''$ , какъ напр. на фиг. 18 (Табл. III).

Мы имѣемъ:

$$p' = \frac{k'b' + c'}{1 + k'} < a'$$

и

$$p'' = \frac{k''b'' + c''}{1 + k''} > a'',$$

но въ то же время

$$(87) \quad p' < a' < a'' < p''.$$

Если же кривыя расщепленія имѣютъ минимумъ, при чемъ температура  $T$  нѣсколько выше минимальной, то треугольники на діаграммѣ  $U, T$  имѣютъ относительное положеніе обратное тому, которое они занимаютъ на фиг. 18. Въ такомъ случаѣ

$$(88) \quad a' < p' < p'' < a''.$$

Изъ разсужденій, изложенныхъ въ этомъ параграфѣ, можно вывести слѣдующія заключенія.

1. Если путемъ расщепленія см-наго кристаллогидрата извѣстнаго состава образовалась трехфазная система, то достаточно знать концентрацію воды и солей въ уравновѣшенныхъ фазахъ, чтобы на основаніи уравненій (77) вычислить массы отдѣльныхъ фазъ.

2. Достаточно имѣть тѣ же данныя, чтобы знать на основаніи (82), или (85) и (86), какимъ образомъ слѣдуетъ варіировать составъ даннаго

см-наго кр-ла для того, чтобы температура расщепленія повысилась или понизилась.

3. Если же выраженіе (82), послѣ подстановки сюда результатовъ анализа фазъ, оказывается уравненіемъ, то температура расщепленія даннаго кристалла соотвѣтствуетъ максимуму или минимуму кривой расщепленія.

4. Если два см-ныхъ кр-ла того же гидрата, но съ различнымъ отношеніемъ количества солей А и В, расщепляются при одной и той же температурѣ, при чемъ кристаллическія фазы въ системахъ, полученныхъ въ томъ и другомъ случаѣ путемъ расщепленія, соотвѣтствуютъ равнозначащимъ гидратамъ, то достаточно имѣть вышеупомянутыя данныя для одной системы и валовой анализъ второй системы, чтобы знать на основаніи (87) и (88), имѣютъ ли кривыя расщепленія данной пары солей максимумъ или минимумъ.

---

## Глава IV.

### Образованіе и расщепленіе смѣшанныхъ кристалловъ солей, имѣющихъ неравнозначашіе гидраты.

Изъ трехъ компонентовъ въ общемъ всегда возможно составить нонвариантную систему, которая по правилу фазъ должна состоять всего изъ пяти фазъ. Если компонентами являются вода и двѣ соли, то растворъ <sup>1)</sup> и насыщенный паръ составляютъ двѣ фазы; остальные три фазы поэтому должны быть кристаллическими. Въ случаѣ же изоморфизма нѣсколькихъ гидратовъ солей-компонентовъ въ видѣ кристаллическихъ фазъ могутъ появиться или см-ные кр-лы двухъ различныхъ гидратовъ и ледь, или же см-ные кр-лы трехъ различныхъ гидратовъ. Оставляя въ сторонѣ случаи появленія льда, мы займемся въ этой главѣ условіями устойчивости см-ныхъ кр-ловъ двухъ солей, кристаллизующихся въ видѣ трехъ или четырехъ различныхъ гидратовъ.

---

<sup>1)</sup> Припомнимъ здѣсь, что мы съ самаго начала исключили изъ нашихъ разсужденій такіе растворы, которые распадаются на два несмѣшивающихся слоя. Поэтому у насъ допускается возможность только одной жидкой фазы въ каждой разсматриваемой системѣ.

Смотря по тому, какіе гидраты при обыкновенномъ давленіи оказываются абсолютно устойчивыми у той и у другой чистой соли, и смотря по числу гидратовъ, общихъ обѣимъ солямъ взятымъ въ чистомъ видѣ, можно различить три группы типичныхъ случаевъ расщепленія см-ныхъ кр-ловъ. Къ первой группѣ относятся такіе случаи, гдѣ соли-компоненты имѣютъ два общихъ гидрата. Вторая группа обнимаетъ комбинаціи такихъ солей, у которыхъ встрѣчается всего только одинъ общій гидратъ, между тѣмъ какъ характернымъ признакомъ случаевъ третьей группы является полное отсутствіе общихъ устойчивыхъ гидратовъ у чистыхъ солей.

**§ 1. Компоненты имѣютъ два общихъ гидрата; кромѣ того у одного компонента встрѣчается еще промежуточный гидратъ.**

Если даны двѣ соли  $A$  и  $B$  съ гидратами  $A \cdot o \text{ аq}$ ,  $A \cdot n \text{ аq}$  и  $A \cdot m \text{ аq}$ ,  $B \cdot o \text{ аq}$  и  $B \cdot n \text{ аq}$ , то несмотря на отсутствіе промежуточнаго гидрата  $B \cdot n \text{ аq}$  всетаки будутъ существовать см-ные кр-лы формулы  $(A, B) \cdot n \text{ аq}$ , устойчивость которыхъ, однако, приурочена при данной температурѣ къ вполне опредѣленнымъ условіямъ отношенія количества солей-компонентовъ.

Въ виду существованія третьяго гидрата мы должны принять на нашей пространственной діаграммѣ ( $Y, Z, K$ ) всего три кривыхъ общаго вида  $Z = F(Y_s)$ , лежація послѣдовательно въ плоскостяхъ  $k=0, k=n$  и  $k=m$ . Жидкая и кристаллическія фазы нѣкоторой нонвариантной системы въ общемъ изоб-

ражаются четырьмя точками, лежащими в общей плоскости четверного касания (ср. стр. 51—52), составляющей часть поверхности разсѣянной энергии. Изъ остальныхъ частей этой поверхности для насъ интересны опять таки только тѣ, которыя получаютъ откатываніемъ плоскости двойного касанія по поверхности растворовъ и по одной изъ кривыхъ  $Z = F(Y_s)$ .

#### Типъ 4. Область устойчивости кристалловъ низшаго гидрата имѣетъ острый минимумъ.

а) Образованіе см-ныхъ кр-ловъ. Разсмотримъ такое относительное положеніе точекъ касанія, лежащихъ въ плоской части поверхности разсѣянной энергии, когда онѣ являются угловыми точками четырехугольной фигуры безъ входящихъ угловъ. Проекція этой части поверхности разсѣянной энергии на плоскость  $Y, K$  представлена на фиг. 19, I (Табл. III) въ видѣ четырехугольника  $NMO_L$ . Заштрихованныя части діаграммы  $NL_n$  и  $OL_o$  представляютъ собою проекціи развертывающихся поверхностей, облекающихъ поверхность растворовъ и кривыя  $\zeta_n$  и  $\zeta_o$  и входящихъ въ составъ поверхности разсѣянной энергии.

Точка внутри четырехугольника  $NMO_L$  изображаетъ неинвариантную систему, состоящую изъ пара и тѣхъ четырехъ фазъ, которыя представлены угловыми точками. Что же касается распределенія массъ между уравновѣшенными фазами, то оно въ общемъ, какъ во всѣхъ неинвариантныхъ системахъ, является неопредѣленнымъ. Единственнымъ услови-

емъ является то, чтобы точка, изображающая систему, совпадала съ центромъ тяжести массъ отдѣльныхъ фазъ, которыя можно вообразить находящимися въ точкахъ N, M, O и L.

Точка же, лежащая на одной изъ сторонъ NL и OL четырехугольника или въ заштрихованныхъ частяхъ нашей діаграммы, изображаетъ систему, состоящую изъ смѣ-ныхъ кр-ловъ и насыщеннаго раствора, представленныхъ конечными точками прямой штриховки, которая проходитъ черезъ данную точку. Въ этомъ случаѣ распределеніе массъ вычисляется довольно просто <sup>1)</sup>.

При температурѣ, которой соотвѣтствуетъ наша діаграмма, слѣдующія системы находятся въ абсолютно устойчивомъ равновѣсіи:

См-ные кр-лы (A, B)<sub>n</sub> отъ A<sub>n</sub> до N съ растворами отъ L<sub>n</sub> до L }  
 „ „ (A, B)<sub>o</sub> „ O „ B<sub>o</sub> „ „ „ L „ L<sub>o</sub> } + парь.  
 „ „ N, M и O съ общимъ растворомъ L }

Чтобы узнать, какія измѣненія происходятъ въ неонвариантной системѣ при измѣненіи температуры, мы должны предварительно установить, поглощается ли или выдѣляется теплота при превращеніи, которое происходитъ при повышеніи или пониженіи температуры.

<sup>1)</sup> Если концентрація воды въ данной системѣ примѣрно равна s, а въ растворѣ и въ см-ныхъ кр-лахъ она соотвѣтственно равна l и n, то

$$a) \quad \frac{m}{l} = \frac{l-s}{s-n},$$

при чемъ m и l обозначаютъ массы фазъ. Если кромѣ того система содержитъ всего 1 гр.-мол. солей A и B, то

$$m + l = 1.$$

По этимъ двумъ ур-ямъ (a) и (b) вычисляются массы m и l.

Для этой цѣли проведемъ въ четырехугольникѣ диагонали  $ML$  и  $NO$ . Точку пересѣченія ихъ  $S$  тогда можно разсматривать или какъ изображеніе системы  $M+L$ , или же какъ представляющую собою систему  $N+O$ . Въ виду того, что эти двѣ системы при данной температурѣ находятся между собою въ равновѣсїи, мы можемъ написать такое уравненіе:



а такъ какъ вторая система, состоящая изъ см-ныхъ кр-ловъ низшаго гидрата и раствора, получается изъ кристалловъ обоихъ высшихъ гидратовъ путемъ расщепленія послѣднихъ, то при реакціи



нашею нонвариантною системою очевидно поглощается нѣкоторое количество теплоты. Поэтому при повышеніи температуры будетъ исчезать система  $N+O$ . Слѣдовательно, прямая, которая на пространственной діаграммѣ соотвѣтствуетъ діагонали  $NO$ , будетъ лежать надъ поверхностью разсѣянной энергїи. Съ другой стороны, эта поверхность, кромѣ прямой  $ML$ , будетъ содержать еще другія части развертывающейся поверхности, которая облекаетъ кривую  $\zeta_m$  и поверхность растворовъ, такъ какъ теперь при средней концентраціи солей-компонентовъ абсолютно устойчивыми являются системы, состоящія изъ фазъ  $(A, B)_m$  и  $(A+B)_l$ . Въ результатѣ получается распаденіе четырехугольника  $NMO L$  по направленію прямой  $ML$  на два треугольника

Проекція полученной такимъ образомъ новой поверхности разсѣянной энергіи представлена на фиг. 19, П. Въ составъ этой поверхности входятъ теперь слѣдующія части: развертывающіяся поверхности, соотвѣтствующія проекціямъ  $NL_n$ ,  $M'L''$  и  $OL_o$ , и два плоскихъ треугольника, которые соотвѣтствуютъ проекціямъ  $M'NL'$  и  $M''OL''$ . При такой температурѣ устойчивы слѣдующія равновѣсія:

См-ные кр-лы	(A, B)	отъ $A_n$	до N	съ растворами	отъ $L_n$	до $L'$	}	+ парь.						
„	„	(A, B) <sub>m</sub>	„	$M'$	„	$M''$			„	„	$L'$	„	$L''$	
„	„	(A, B) <sub>o</sub>	„	O	„	$B_o$			„	„	$L''$	„	$L_o$	
„	„	N и $M'$ съ общимъ растворомъ $L'$												
„	„	$M''$ и O												

При дальнѣйшемъ повышеніи температуры треугольники  $NM'L'$  и  $OM''L''$  согласно съ нашимъ правиломъ (см. стр. 69) приближаются къ осямъ  $u = O$  и  $u = 1$ , съ которыми они совпадаютъ при температурахъ расщепленія чистыхъ солей A и  $B_o$ . Полоса  $M'L''$  при этомъ все время расширяется и послѣ исчезновенія треугольниковъ занимаетъ всю ширину діаграммы; а это значитъ, что гидраты  $A_m$  и  $B_m^g$  смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ.

Примѣняя наше правило о максимальныхъ и минимальныхъ температурахъ равновѣсія (см. стр. 83) къ данному случаю, мы уже теперь можемъ заключить о существованіи минимума температуръ устойчивости системъ изъ (A, B) и растворовъ; а такъ какъ система  $N + M + O + L + \text{парь}$  неваріантная, то мы съ достовѣрностью можемъ ожидать на діаграммѣ U, T остраго минимума области устойчивости системъ  $(A, B)_m + (A + B)_1$ . Что соотвѣтствующая тем-

пература будетъ именно минимумъ, а не максимумъ, слѣдуетъ изъ того соображенія, что система  $M+L$  исчезаетъ при опусканіи температуры ниже температуры равновѣсія (89). Прямая, соотвѣтствующая на пространственной діаграммѣ діагонали  $ML$  (фиг. 19, I), тогда будетъ лежать выше поверхности разсѣянной энергіи. На проекціи же на плоскость  $U, K$  будетъ происходить распаденіе четырехугольника  $MNO L$  по направленію діагонали  $NO$  на два треугольника, изъ которыхъ только одинъ, а именно  $NOL$ , соотвѣтствуетъ неоднороднымъ системамъ содержащимъ растворъ, между тѣмъ какъ другой треугольникъ  $MNO$  представляетъ собою конгломератъ см-ныхъ кр-ловъ  $(A, B)_m$ ,  $(A, B)_n$  и  $(A, B)_o$ .

Треугольникъ  $NOL$  на фиг. 19, I по нашему правилу стр. 69 при постепенномъ пониженіи температуры приближается къ оси  $y = 0$ , съ которой онъ совпадаетъ при температурѣ расщепленія соли  $A_o$ . Ниже этой температуры поверхность разсѣянной энергіи цѣликомъ состоитъ изъ производной развертывающейся поверхности, которая облекаетъ кривую  $\zeta_o$  и поверхность растворовъ, т. е. мы имѣемъ дѣло съ полной смѣсимостью гидрата  $o$ .

На діаграммѣ фиг. 19, III съ осями  $U$  и  $T$ , которая извѣстнымъ образомъ получена изъ предыдущихъ, области устойчивыхъ равновѣсій различныхъ гидратовъ съ растворами указаны горизонтальной штриховкой, при чемъ отдѣльныя горизонтальныя прямыя въ то же время изображаютъ ряды см-ныхъ кр-ловъ, которые можно получить изъ растворовъ

при соотвѣтствующихъ температурахъ. Эта діаграмма дѣйствительно показываетъ минимумъ области абсолютной устойчивости низшаго гидрата съ водными растворами, характерный для этого типа расщепленія.

б) Расщепленіе см-ныхъ кр-ловъ. При изслѣдованіи явленій расщепленія см-ныхъ кр-ловъ комбинаціи, принадлежащей къ этому типу, прежде всего слѣдуетъ установить условія, которымъ должна удовлетворять концентрація первоначальной системы для того, чтобы она при нагрѣваніи дала нонвариантную систему. Для этого, очевидно, необходимо и достаточно, чтобы координаты точки, изображающей систему на діаграммѣ У, К, имѣли такія значенія, чтобы рассматриваемая точка лежала внутри четырехугольника MNOL (фиг. 19, I). Однако, такъ какъ мы въ общемъ ограничиваемся болѣе подробнымъ разборомъ явленій расщепленія опредѣленныхъ гидратовъ, то первымъ условіемъ является то, чтобы

$$(91) \quad k = 0.$$

Тогда рассматриваемая точка лежитъ на отрѣзкѣ РО, т. е.

$$(92) \quad p < y < a,$$

гдѣ р и а соотвѣтственно равны абсциссамъ точекъ Р и О, между тѣмъ какъ у равно отношенію количества солей-компонтовъ въ системѣ. Пусть b, с и d соотвѣтственно равны отношенію количества солей въ см-ныхъ кр-лахъ и въ растворѣ, представленныхъ точками N, M и L, и пусть m, n, o и l равны содержанію воды въ фазахъ M, N, O и L; если кромѣ того положимъ

$$\frac{1-o}{o-n} = k \quad \text{и} \quad \frac{1-o}{o-m} = k',$$

то абсцисса  $p$  точки  $P$  равна

$$(93) \quad p = \frac{kb+d}{1+k},$$

а абсцисса  $p'$  точки  $P'$  равна

$$(94) \quad p' = \frac{k'c+d}{1+k'}.$$

1. Если вмѣсто  $p$  въ (92) подставить (93), то условіемъ полученія неинвариантной системы при расщепленіи см-наго кр-ла гидрата  $o$  является слѣдующее:

$$(95) \quad \frac{kb+d}{1+k} < y < a.$$

а) Если отношеніе количества солей-компонентовъ въ первоначальномъ см-номъ кр-лѣ равняется абсциссѣ точки  $P'$  (фиг. 19. I), т. е. если

$$(96) \quad y = \frac{k'c+d}{1+k'},$$

то такой кристаллъ при нагрѣваніи расщепляется сперва на гидратъ  $n$  и растворъ. При температурѣ неинвариантной системы расщепленіе идетъ дальше, и получаютъ кристаллы гидрата  $m$ . При дальнѣйшемъ нагрѣваніи этой системы исчезаютъ гидраты  $p$  и  $o$ , а остается система изъ кристалловъ гидрата  $m$  и раствора.

б) Явленія расщепленія см-наго кр-ла, у котораго

$$(97) \quad \frac{kb+d}{1+k} < y < \frac{k'c+d}{1+k'},$$

аналогичны предыдущему случаю (96). Единственная разница состоитъ въ томъ, что при нагрѣваніи неинвариантной системы сперва исчезаетъ только гидратъ о; гидратъ же п исчезаетъ только при нѣкоторой температурѣ, которая выше температуры неинвариантной системы.

с) Если же

$$(98) \quad \frac{k'c + d}{1 + k'} < y < a,$$

то при нагрѣваніи неинвариантной системы исчезаетъ сперва гидратъ п, а при болѣе высокой температурѣ гидратъ о.

Итакъ, общимъ признакомъ расщепленія въ случаяхъ а), б) и с) является тотъ, что кристаллы гидрата о не обращаются прямо въ неинвариантную систему, но предварительно расщепляются на гидратъ п и растворъ; кромѣ того, всѣ системы, которыя только удовлетворяютъ условію (95), въ концѣ концовъ переходятъ въ систему изъ  $(A, B)_m$  и раствора. Частные случаи а), б) и с), гдѣ отношеніе солей въ данной системѣ удовлетворяетъ одному изъ условій (96), (97) или (98), отличаются другъ отъ друга только порядкомъ исчезновенія фазъ при нагрѣваніи неинвариантной системы.

2. При всѣхъ другихъ концентраціяхъ первоначально однородной системы расщепленіе происходитъ такъ, какъ оно описано въ § 2 главы III (стр. 67 и слѣд.).

а) Если въ частномъ случаѣ

$$a < y < l,$$

то наблюдается простое расщепление гидрата о на m и растворъ.

б) Если же

$$(100) \quad 0 < y < \frac{kb + d}{1 + k},$$

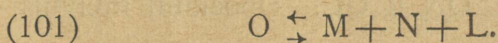
то наблюдаются одно за другимъ два расщепления. Фазами во время перваго расщепления являются  $(A, B)_o$ ,  $(A, B)_n$  и растворъ, изъ которыхъ потомъ исчезаетъ  $(A, B)_o$ . Во время втораго расщепления присутствуютъ фазы  $(A, B)_n$ ,  $(A, B)_m$  и растворъ, изъ которыхъ при достаточно высокой температурѣ исчезаетъ  $(A, B)_n$ .

Слѣдуетъ обратить вниманіе на слѣдующее обстоятельство. Такъ какъ содержаніе воды въ системѣ не соотвѣтствуетъ гидрату n (ср. стр. 73), то второе расщепление первоначальнаго кристалла  $(A, B)_o$  наступаетъ отнюдь не въ тотъ моментъ, когда воображаемая точка на діаграммѣ У, Т (фиг. 19, III) достигаетъ верхней кривой, ограничивающей область устойчивости гидрата n. Это обстоятельство нужно имѣть въ виду, если желаютъ опредѣлить нѣкоторую точку означенной кривой при помощи термометра или дилатометра.

### Типъ 5. Область устойчивости кристалловъ высшаго гидрата имѣетъ острый максимумъ.

На фиг. 20, I (Табл. III) представлено такое относительное положеніе четырехъ точекъ, изображающихъ въ координатной системѣ съ осями У и Т фазы нонвариантной системы, что одна изъ нихъ лежитъ внутри треугольника, который получается

соединеніемъ остальныхъ точекъ прямыми линиями. Точку  $O$  можно разсматривать какъ изображеніе однофазной системы  $O$ , или какъ изображеніе системы  $M + N + L$ . Въ виду того, что всѣ четыре фазы находятся между собою въ равновѣсіи, мы можемъ написать:



Такъ какъ реакція образованія низшихъ гидратовъ и раствора изъ высшаго гидрата



сопровождается поглощеніемъ тепла, то при повышеніи температуры исчезаетъ фаза  $O$ . На основаніи же нашего правила о максимальныхъ и минимальныхъ температурахъ равновѣсія (стр. 83) и на основаніи факта исчезновенія фазы  $O$  при нагрѣваніи нонвариантной системы мы заключаемъ о существованіи остраго максимума области устойчивости кристалловъ высшаго гидрата ( $A, B$ ), на діаграммѣ съ осями  $U$  и  $T$ .

Исчезновенію фазы  $O$  соотвѣтствуетъ на пространственной діаграммѣ поднятіе кривой  $\zeta_0$  надъ поверхностью разсѣянной энергии. Плоская часть послѣдней тогда представляетъ собою обыкновенный тангенціальный треугольникъ. Проекція новой поверхности разсѣянной энергии на плоскость  $U, K$  отличается отъ проекціи, представленной на фиг. 20, I, только отсутствіемъ точки  $O$ . Треугольникъ  $MNL$  при дальнѣйшемъ повышеніи температуры приближается къ оси  $u = O$  и совпадаетъ съ нею при температурѣ расщепленія соли  $A_n$ .

При опусканіи температуры ниже той, для которой дана фиг. 20, I, кривая  $\zeta_0$  опустилась бы ниже плоскости четверного касанія; а такъ какъ таковую можно провести только при одной вполнѣ опредѣленной температурѣ, то происходитъ распадѣніе треугольника MNL на три треугольника по направлѣніямъ прямыхъ OM, ON и OL. Проекціи полученныхъ такимъ образомъ трехъ треугольниковъ и проекціи тѣхъ частей развертывающихся поверхностей, которыя вмѣстѣ съ треугольниками входятъ въ составъ поверхности разсѣянной энергіи, представлены на фиг. 20, II.

Треугольникъ, изображающій конгломератъ различныхъ кристалловъ безъ раствора, на этой фигурѣ указанъ пунктиромъ. Остальные два приближаются при пониженіи температуры къ осямъ  $y = 0$  и  $y = 1$ , при чемъ средняя полоса  $O'L''$  все время расширяется, пока она не займетъ всей ширины діаграммы; а это происходитъ при температурахъ ниже точекъ расщепленія солей  $A_0$  и  $B_0$ , гдѣ эти двѣ соли смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ.

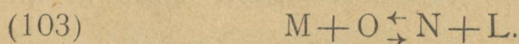
Діаграмма съ осями  $U$  и  $T$  (фиг. 20, III), которая получена изъ предыдущихъ, показываетъ характерный для этого типа острый максимумъ области устойчивости кристалловъ (A, B)<sub>0</sub>.

Равновѣсія кристалловъ съ растворами, равно какъ и условія, которымъ должна удовлетворять концентрація первоначальной системы для того, чтобы послѣдняя при нагрѣваніи дала нонвариантную систему, легко усматриваются изъ діаграммъ I — III

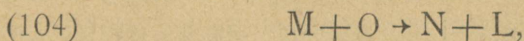
(фиг. 20). Укажемъ только на одно явленіе, съ которымъ мы здѣсь встрѣчаемся въ первый разъ, а именно на явленіе распаденія см-ныхъ кр-ловъ концентрации соотвѣтствующей точкѣ О (фиг. 20, I) прямо на три фазы. Такое расщепленіе происходитъ при температурѣ нонвариантной системы.

Обратимся теперь къ другимъ случаямъ, которые получаются изъ плоскости четверного касанія, въ которой точки касанія расположены иначе, чѣмъ на разобранныхъ нами до сихъ поръ діаграммахъ.

Если точки касанія являются угловыми точками нѣкоторой четырехсторонней фигуры безъ входящихъ угловъ, то онѣ могутъ лежать такъ, какъ показано на фиг. 21, I (Табл. IV). Точку пересѣченія діагоналей S опять таки можно разсматривать какъ изображеніе системы  $M + O$  или системы  $N + L$ , такъ что можно написать такое уравненіе равновѣсія:



Смотря по тому, поглощается ли или выдѣляется теплота при реакціи



мы получаемъ два различныхъ типа расщепленія.

**Типъ 6.** Область устойчивости кристалловъ промежуточного гидрата имѣетъ острый минимумъ.

Допустимъ, что при реакціи (104) нонвариантною системою поглощается тепло. Тогда при повышеніи температуры исчезаетъ діагональ OM, изоб-

ражающая систему  $O + M$ , а самъ четырехугольникъ распадается по направленію другой діагонали  $NL$  на два треугольника, какъ показано на фиг. 21, II. На основаніи нашего правила (см. стр. 83) можно заключить о существованіи остраго минимума области устойчивости кристалловъ промежуточнаго гидрата  $(A, B)$ .

При повышеніи температуры оба треугольника  $ON'L$  и  $N''ML$  (фиг. 21, II) уходятъ налѣво и одинъ за другимъ совпадаютъ съ осью  $y = 0$  при температурахъ расщепленія чистыхъ гидратовъ  $A_0$  и  $A_n$ , послѣ чего наступаетъ полная смѣсимость кристалловъ гидрата  $m$ .

При опусканіи температуры ниже той, которой соотвѣтствуетъ фиг. 21, I, исчезаетъ діагональ  $NL$ , а треугольникъ  $OML$  при достаточно низкой температурѣ совпадаетъ съ осью  $y = 1$ . Такъ какъ треугольникъ  $MNO$  не представляетъ собою системъ съ растворами, то судьба его насъ здѣсь не интересуетъ.

Соотвѣтствующая діаграмма съ осями  $U$  и  $T$  (см. фиг. 21, III) показываетъ острый минимумъ для средняго гидрата  $n$ .

### Типъ 7. Область устойчивости кристалловъ промежуточнаго гидрата имѣетъ острый максимумъ.

Посмотримъ теперь, что получится въ томъ случаѣ, когда при реакціи (104) нонвариантная система выдѣляетъ теплоту. Тогда при нагрѣваніи этой системы очевидно исчезаютъ фазы  $N + L$ , вслѣдствіе

чего четырехугольникъ на фиг. 21, I распадается по направленію діагонали ОМ. Фигура же 21, II, которая въ случаѣ предыдущаго типа соотвѣтствовала нѣкоторой температурѣ выше той, для которой дана фиг. 21, I, теперь относится къ нѣкоторой температурѣ ниже температуры устойчивости неинвариантной системы. Въ результатѣ получается діаграмма съ осями У и Т въ такомъ видѣ, какъ показано на фиг. 22, III, гдѣ мы видимъ острый максимумъ у кристалловъ средняго гидрата, чѣмъ и характеризуется этотъ типъ расщепленія.

Можно показать, что на основаніи трехугольнаго очертанія плоскости четверного касанія, проекція которой представлена на фиг. 22, I, получаются тѣ же самые типы 6 и 7.

Пусть реакція



сопровождается поглощеніемъ тепла: тогда при повышеніи температуры исчезаетъ точка N, а треугольникъ OML перемѣщается направо до совпаденія съ осью  $y = 1$ . При пониженіи же температуры поверхность разсѣянной энергіи опять таки содержитъ три плоскихъ треугольника, проекціи которыхъ изображены на фиг. 22, II. Треугольники  $MN'L$  и  $N''OL$  при понижающейся температурѣ уходятъ налѣво и одинъ за другимъ совпадаютъ съ осью  $y = 0$ . Очевидно отсюда получается на діаграммѣ У, Т картина фигуры 22, III, а при обратномъ знакѣ теплоты реакціи (105) — картина фиг. 21, III, т. е. диаграммы типовъ 7 и 6.

На первый взгляд может показаться странным, что двѣ діаграммы, которыя отличаются другъ отъ друга повидимому довольно рѣзко, всетаки даютъ одинъ и тотъ же окончательный результатъ. Однако, дѣло сейчасъ же становится яснымъ, если принять во вниманіе, что всѣ типы этой группы, т. е. типы 4—7 получаются изъ одной только основной діаграммы, на которой всѣ четыре точки, изображающія фазы нонвариантной системы, расположены по направленію нѣкоторой прямой, какъ напр. на фиг. 23, I (Табл. IV).

Если выдвигать всякій разъ по одной точкѣ изъ направленія прямой, соединяющей три остальныхъ точки, то получится напр. фиг. 23, II, если выдвинутая точка будетъ М. Смотри по относительному перемѣщенію кривыхъ  $\zeta_0$ ,  $\zeta_n$  и  $\zeta_m$  въ зависимости отъ измѣненія температуры и смотри по знаку теплоты реакціи, изъ этой фигуры можно вывести типы 5, 6 и 7.

Если выдвигается точка N изъ направленія прямой MOL, какъ показано на фиг. 23, III, то получаютъ типы 4 и 5.

На основаніи фиг. 23, IV, гдѣ точка O расположена внѣ прямой MNL, можно получить типы 4, 6 и 7.

Наконецъ, уклоненіе точки L отъ направленія прямой MNO (см. фиг. 23, V) даетъ возможность вывести типы 6 и 7.

Чтобы облегчить себѣ сравненіе фиг. 23, I—V съ фиг. 19—22, стоитъ только выдвинуть точку (т. е. O въ II и III, N въ IV и V) изъ треугольника, или

же вдвинуть ее внутрь треугольника. Въ первомъ случаѣ наши четыре точки становятся угловыми точками нѣкоторыхъ четырехугольниковъ (ср. фиг. 19, I и 21, I), во второмъ случаѣ четвертая точка касанія располагается внутри плоскости четверного касанія (ср. фиг. 20, I и 22, I).

На основаніи своего общаго происхожденія типы 4—7 составляютъ вмѣстѣ одну группу, обнимающую всѣ случаи, которые только возможны у изоморфныхъ паръ съ тремя гидратами, изъ которыхъ два являются общими у обоихъ компонентовъ. Съ другой стороны, несмотря на общее происхожденіе всѣхъ типовъ этой группы, каждый типъ взятый въ отдѣльности тѣмъ не менѣе характерно отличается отъ всѣхъ остальныхъ острымъ максимумомъ или минимумомъ области устойчивости того или другого гидрата.

**§ 2. У обоихъ компонентовъ встрѣчается только одинъ общій гидратъ; остальные гидраты не равнозначщи.**

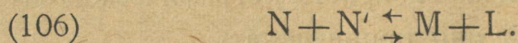
Извѣстно, что купоросы магnezіальнаго ряда общаго типа  $R''SO_4 \cdot xH_2O$ , гдѣ  $R''$  обозначаетъ двухатомный металлъ, кристаллизуются въ видѣ различныхъ гидратовъ, которые съ одной стороны отличаются содержаніемъ кристаллизаціонной воды, съ другой стороны при одинаковомъ содержаніи воды въ кристаллахъ отличаются кристаллографическою системою, къ которой они принадлежать.

Что касается образованія и расщепленія см-ныхъ кр-ловъ подобныхъ комбинацій, то прежде всего слѣдуетъ имѣть въ виду, что въ случаѣ существованія

трехъ гидратовъ, охарактеризованныхъ въ заглавіи этого параграфа, изъ нихъ и изъ общаго раствора (+ пара) въ общемъ можно составить неваріантную систему. Смотри по относительной концентраціи кристаллическихъ фазъ данной неваріантной системы и смотри по тому, какая изъ нихъ исчезаетъ при нагрѣваніи этой системы, мы уже на основаніи нашего правила о максимальныхъ и минимальныхъ температурахъ равновѣсія можемъ ожидать существованія нѣсколькихъ различныхъ типовъ.

**Область устойчивости гидрата, смѣшивающагося**  
**Типъ 8.** при повышенной температурѣ во всѣхъ отноше-  
 ніяхъ, ограничивается острымъ минимумомъ.

а) Образованіе см-ныхъ кр-ловъ. Пусть данныя двѣ соли А и В встрѣчаются въ видѣ слѣдующихъ гидратовъ:  $A_n$ ,  $A_m$  и  $B_n'$ ,  $B_m$ , при чемъ гидратъ  $n$  кристаллографически отличается отъ гидрата  $n'$ . На фиг. 24, I представлено такое расположеніе четырехъ точекъ, изображающихъ фазы неваріантной системы, что онѣ являются угловыми точками четырехугольной фигуры безъ входящихъ угловъ. Тогда точка пересѣченія  $S$  діагоналей четырехугольника  $NMN'L$  изображаетъ систему, въ которой группы фазъ  $N + N'$  и  $M + L$  уравниваются по слѣдующей схемѣ:



При повышеніи температуры исчезаютъ, очевидно, фазы  $N$  и  $N'$ , т. е. четырехугольникъ  $NMN'L$  распадается на два треугольника по направленію

діагонали  $ML$ . При охолодженні нонваріантної системи, наоборотъ, исчезаетъ діагональ  $ML$ , откуда можно заключить объ остромъ минимумѣ кристалловъ  $(A, B)_m$ .

Треугольники  $NML$  и  $N'ML$  въ первомъ случаѣ согласно съ правиломъ стр. 69 перемѣщаются налѣво и направо и совпадаютъ съ вертикальными осями діаграммы при температурахъ расщепленія чистыхъ солей  $A_n$  и  $B_n$ .

При охолодженіи системы (106) на фиг. 24, I исчезаетъ діагональ  $ML$ , и треугольники, соотвѣтствующіе на пространственной діаграммѣ проекціямъ  $MNN'$  и  $NN'L$ , уже не будутъ лежать въ одной плоскости. Если кромѣ гидратовъ  $n$  и  $n'$  при пониженіи температуры другіе гидраты не встрѣчаются, то при достаточно низкой температурѣ изъ системы  $N + N' + L$  будетъ выдѣляться ледъ, вслѣдствіе чего разсматриваемая система опять становится нонваріантною. Такъ какъ при охолодженіи такой системы исчезаетъ растворъ, то оставшаяся моноваріантная система для насъ является лишеною интереса.

На фиг. 24, II представлена картина этого типа на діаграммѣ съ осями  $U$  и  $T$ , гдѣ область устойчивости кристалловъ  $(A, B)_m$  въ соприкосновеніи съ растворами ограничена острымъ минимумомъ.

б) Расщепленіе см-ныхъ кристалловъ. Мы опять таки ограничимся болѣе подробнымъ разборомъ явленій, связанныхъ съ нагрѣваніемъ только такихъ системъ, въ которыхъ содержаніе воды соотвѣтствуетъ опре-

дѣленному гидрату. Въ данномъ случаѣ мы рассмотримъ расщепленіе гидратовъ  $n$  и  $n'$ .

Явленія, которыя наблюдаются при нагрѣваніи этихъ гидратовъ, отличаются отъ расщепленія см-ныхъ кр-ловъ совершающагося по типамъ 4—7 тѣмъ, что они никогда не обращаются въ нонвариантную систему, если присутствуютъ кристаллы одного только гидрата. Для осуществленія реакціи (106) требуется присутствіе по крайней мѣрѣ конгломерата кристалловъ  $n$  и  $n'$ .

Пусть  $a$ ,  $a'$ ,  $b$  и  $c$  соотвѣтственно равны концентраціямъ солей-компонентовъ въ фазахъ, которыя изображаются точками  $N$ ,  $N'$ ,  $M$  и  $L$  (фиг. 24, I), и пусть  $m$ ,  $n$  и  $l$  равны содержанию воды въ фазахъ  $M, N$  (или  $N'$ ) и  $L$ . Тогда слѣдуетъ различить два случая.

1. Система, въ которой отношеніе количества солей подчиняется условію:

$$(107) \quad a < y < a',$$

въ общемъ даетъ нонвариантную систему.

а) Если въ частномъ случаѣ

$$(108) \quad y = \frac{kb + c}{1 + k},$$

при чемъ  $k = \frac{l - n}{n - m}$ , то нонвариантная система пе-

реходитъ въ систему изъ  $(A, B)_m$  и  $(A + B)_l$ .

б) Въ случаѣ, когда

$$(109) \quad a < y < \frac{kb + c}{1 + k},$$

послѣ нонвариантной системы остаются фазы  $(A, B)_n$ ,  $(A, B)_m$  и  $(A + B)_l$ , изъ которыхъ  $(A, B)_n$  исчезаетъ при нѣкоторой температурѣ выше температуры устойчивости нонвариантной системы.

с) Если же

$$(110) \quad \frac{kb+c}{1+k} < y < a',$$

то при нагреваніи нонвариантной системы исчезаетъ фаза  $(A, B)_n'$ , и при нѣкоторой болѣе высокой температурѣ фаза  $(A, B)_n$ , такъ что въ концѣ концовъ и въ этомъ случаѣ остается система изъ  $(A, B)_m$  и  $(A+B)_l$ .

2. При всѣхъ другихъ концентраціяхъ, не удовлетворяющихъ условію (107), наблюдается простое расщепленіе первоначальной системы, а именно при условіи

$$(111) \quad a' > y > 0$$

расщепленіе кристалловъ  $n$  на гидратъ  $m$  и растворъ, а въ случаѣ, если

$$(112) \quad a'' < y < 1,$$

гидратъ  $n'$  расщепляется на гидратъ  $m$  и растворъ.

Что не всякій конгломератъ кристалловъ  $n$  и  $n'$  при нагреваніи обращается въ нонвариантную систему, явствуетъ изъ слѣдующаго примѣра. Пусть общій составъ нѣкотораго конгломерата соотвѣтствуетъ точкѣ  $E$  (или точкѣ  $E'$  фиг. 24, II). При нагреваніи такого конгломерата до нѣкоторой температуры, соотвѣтствующей точкѣ  $F$  (или  $F'$ ), происходитъ превращеніе  $n' \rightarrow n$  (или  $n \rightarrow n'$ ), такъ что въ результатѣ получается однородная масса кристалловъ гидрата  $n$  (или  $n'$ ). Впрочемъ, такое явленіе зависитъ отъ направленія кривыхъ, которыя ограничиваютъ области  $n$  или  $n'$  (фиг. 24, II) ниже температуры устойчивости нонвариантной системы.

При иномъ направленіи одной изъ этихъ кривыхъ можно наблюдать какъ разъ обратное явленіе, т. е. распадёніе однороднаго кристалла на конгломератъ двухъ кристаллографически неравнозначащихъ гидратовъ <sup>1)</sup>).

**Типъ 9.** Гидратъ кристаллизующійся при болѣе высокихъ температурахъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ; область устойчивости см-ныхъ кр-ловъ одного изъ гидратовъ, устойчивыхъ при болѣе низкихъ температурахъ, ограничивается острымъ максимумомъ.

Если точка  $N'$  (см. фиг. 25, I Табл. IV) лежитъ внутри треугольника  $MNL$ , то исчезновеніе точки  $N'$  при повышеніи температуры аналогично исчезновенію точки  $O$  на фиг. 20, I (Табл. III), а это обстоятельство уже указываетъ на острый максимумъ области устойчивости кристалловъ  $(A, B)_n'$ . При повышеніи температуры треугольникъ  $NML$  перемѣщается налѣво и совпадаетъ съ прямой  $y = 0$  при температурѣ расщепленія соли  $A_n$ .

<sup>1)</sup> Концентрація смѣшанныхъ кристаллическихъ фазъ переменнаго состава, какъ извѣстно, весьма медленно приноравливается къ новой температурѣ равновѣсія. Поэтому врядъ ли удастся наблюдать превращеніе  $n \rightleftharpoons n'$  просто при нагрѣваніи кристаллическаго конгломерата. Однако, такъ какъ мы имѣемъ дѣло съ состояніями равновѣсія, то въ общемъ будетъ безразлично, какимъ путемъ достигается нѣкоторое новое состояніе равновѣсія, соответствующее видоизмѣненнымъ физическимъ условіямъ. Въ данномъ то случаѣ можно поступить напр. слѣдующимъ образомъ.

Пусть дана въ общемъ 1 гр.-мол. см-ныхъ кр-ловъ  $(A, B)_n$  и  $(A, B)_n'$ , при чемъ концентраціи ихъ  $a_1$  и  $a'_1$  пусть соответствуютъ состоянію равновѣсія при нѣкоторой температурѣ  $T_1$ , и требуется осуществить равновѣсіе соответствующее температурѣ  $T_2$ , которая выше  $T_1$ . См-ные кр-лы приводятся въ соприкосновеніе съ растворомъ такого состава, который соответствуетъ

Послѣ совпаденія треугольника  $MN'L$  съ прямой  $y=1$  (при пониженіи температуры ниже температуры инвариантной системы) остается только треугольникъ  $NN'L$ .

На фиг. 25, II области устойчивости см-ныхъ кр-ловъ различныхъ гидратовъ указаны горизонтальной штриховкой; эта же фигура показываетъ выше-названные характерные признаки типа 9.

Два остальныхъ типа этой группы встрѣчаются у такихъ изоморфныхъ паръ, которыя кристаллизуются въ видѣ слѣдующихъ гидратовъ:  $(A,B)_m, (A,B)_m'$  и  $(A,B)_n$ , при чемъ  $m = m' < n$ .

Если только что названные кристаллы вмѣстѣ съ растворомъ и паромъ входятъ въ составъ нѣкоторой инвариантной системы, то точки, которыя соотвѣтствуютъ фазамъ системы (кромѣ конечно паробразной) на діаграммѣ  $U, K$ , опять таки могутъ быть угловыми точками нѣкотораго четырехугольника, какъ напр. на фиг. 26, I; съ другой стороны точка  $N$  можетъ лежать внутри треугольника  $MM'L$  (см. фиг. 27, I).

общему раствору кристалловъ  $n$  и  $n'$ , уравновѣшенныхъ при температурѣ  $T_2$ , и путемъ нагрѣванія всей системы достигается раствореніе кристалловъ. Количество раствора должно быть достаточно велико для того, чтобы въ немъ отношеніе количества солей не измѣнилось замѣтнымъ образомъ вслѣдствіе растворенія см-ныхъ кр-ловъ. При охлажденіи раствора до температуры  $T_2$  въ немъ кристаллизуется ровно 1 гр.-мол. смѣшанныхъ кр-ловъ  $n$  и  $n'$ , концентрации которыхъ  $a_2$  и  $a'_2$  соотвѣтствуютъ новой температурѣ равновѣсія, послѣ чего кристаллы отдѣляются отъ раствора механическимъ путемъ. Такъ какъ растворъ вернулся въ свое прежнее состояніе, то разность количествъ теплоты, сообщаемыхъ системѣ и отнимаемыхъ у нея во время всего процесса, равняется тому количеству тепла, которое нужно сообщить первоначально данной системѣ для того, чтобы привести ее въ новое состояніе равновѣсія, и которое отчасти пошло на повышеніе температуры, отчасти на превращеніе  $n \rightleftharpoons n'$ .

**Типъ ІО.** Полная смѣсимость при низкихъ температурахъ; область устойчивости кристалловъ одного изъ гидратовъ кристаллизующихся при болѣе высокихъ температурахъ имѣеть острый минимумъ.

Повышенію температуры соотвѣтствуетъ исчезновеніе діагонали MN на фиг. 26, I и распаденіе четырехугольника на два треугольника. Одинъ изъ нихъ, а именно треугольникъ NM'L, совпадаетъ съ осью  $y=1$  при температурѣ расщепленія соли  $B_n$ , между тѣмъ какъ другой, т. е. треугольникъ MM'L, остается нетронутымъ.

Пониженію температуры соотвѣтствуетъ исчезновеніе діагонали M'L и распаденіе четырехугольника по направленію діагонали NM; при температурѣ же расщепленія соли  $A_n$  треугольникъ NML совпадаетъ съ прямой  $y=0$ .

Фиг. 26, II, на которой представлена діаграмма этого типа въ координатной системѣ съ осями У и Т, показываетъ острый минимумъ области устойчивости гидрата  $m'$  и полную смѣсимость при низкихъ температурахъ.

**Типъ II.** Область устойчивости кристалловъ гидрата смѣшивающагося при низкихъ температурахъ во всѣхъ отношеніяхъ ограничена острымъ максимумомъ.

Исчезновеніе точки N на фиг. 27, I (Табл. IV) при повышеніи температуры выше температуры устойчивости нонваріантной системы аналогично типамъ 5, 7 и 9 (ср. фиг. 20, 22 и 25). Разница

между названными случаями и типомъ 11 состоитъ въ томъ, что треугольникъ  $MM'L$  не исчезаетъ при непрерывномъ повыше́ннн температуры. Пониже́ннн температуры ниже той, для которой дана фиг. 27, I, соотвѣтствуетъ распаде́ннн треугольника  $MM'L$  на три треугольника. Два изъ нихъ ( $MNL$  и  $M'NL$ ) изображаютъ равнове́снн съ растворами и аналогично типу 5 (ср. фиг. 20) одинъ за другимъ совпадаютъ съ осями  $y=0$  и  $y=1$  при температурахъ расщепле́ннн солей  $A_n$  и  $B_n$ .

Днграммн съ осями  $U$  и  $T$  (см. фиг. 27, II) показывае́т острый максимумъ гидрата  $n$  и характерный признакъ всѣхъ типовъ этой группы: полную смѣснмостъ одного только гидрата.

### § 3. Всѣ устойчивые гидраты компонентовъ неравнозначашн.

Если объ соли вовсе не имѣютъ общихъ устойчивыхъ гидратовъ, то ясно, что смѣшанные кристаллы возможны только въ ограниченномъ размѣрѣ. Пусть соли  $A$  и  $B$  встрѣчаются въ видѣ слѣдующихъ гидратовъ:  $A.naq$ ,  $A.maq$  и  $B.oaq$ ,  $B.paq$ ; тогда можно составить нонварннтную систему съ кристаллическими фазами  $(A, B)_n$ ,  $(A, B)_m$  и  $(A, B)_o$ , или же съ кристаллами  $(A, B)_n$ ,  $(A, B)_o$  и  $(A, B)_p$ .

Итакъ, отсутствнн полной смѣснмостн и существованнн двухъ нонварннтныхъ системъ являются характерными признаками слѣдующихъ четырехъ типовъ.

**Типъ 12.** Области устойчивости гидратовъ, кристаллизующихся при повышенной температурѣ, ограничены острыми минимумами (см. фиг. 28, Табл. IV).

**Типъ 13.** Области устойчивости гидратовъ, кристаллизующихся при болѣе низкихъ температурахъ, ограничены острыми максимумами (см. фиг. 29, Табл. IV).

**Типъ 14.** Острый минимумъ см-ныхъ кр-ловъ гидрата, устойчиваго у одной изъ солей при повышенной температурѣ, лежитъ ниже остраго максимума области устойчивости см-ныхъ кр-ловъ гидрата, кристаллизующагося у другой соли при болѣе низкихъ температурахъ (см. фиг. 30, Табл. IV).

**Типъ 15.** Острый максимумъ гидрата, кристаллизующагося у одной соли при низкихъ температурахъ, лежитъ ниже остраго минимума, ограничивающаго область устойчивости см-ныхъ кр-ловъ того гидрата, который у другой соли кристаллизуется при повышенной температурѣ (см. фиг. 31, Табл. IV).

Что касается вывода этихъ типовъ изъ пространственной діаграммы при помощи проекцій поверхности разсѣянной энергіи на плоскость У, К, то мы не станемъ входить въ подробности, потому что намъ приходилось бы повторить точь въ точь разсужденія предыдущаго параграфа.

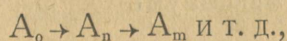
---

## Глава V.

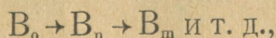
### Классификація изоморфныхъ веществъ.

Въ III и IV главѣ мы вывели всего 15 типовъ расщепленія, которые распредѣляются по четыремъ группамъ охарактеризованнымъ числомъ общихъ гидратовъ, которые встрѣчаются въ устойчивомъ видѣ у обоихъ компонентовъ и даютъ смѣшанные кристаллы во всѣхъ отношеніяхъ. Такъ какъ мы намѣрены дать сравнительную оцѣнку типовъ расщепленія взятыхъ въ отдѣльности и по группамъ, то будетъ полезно имѣть передъ собою краткую характеристику всѣхъ типовъ.

Для сокращеннаго обозначенія гидратовъ нѣкоторой соли A будемъ пользоваться такимъ символомъ:



при чемъ стрѣлка указываетъ на то, что каждый послѣдующій гидратъ получается изъ предыдущаго при повышеніи температуры. Если подѣ такой строкой написана аналогичная, напр. въ такомъ видѣ:



при чемъ обѣ строки соединены большой скобкой,

то мы этимъ будемъ обозначать изоморфную комбинацію. Буквы А и В съ однимъ и тѣмъ же индексомъ обозначаютъ истинно изоморфную пару солей въ томъ смыслѣ, что данныя соли при обыкновенномъ давленіи кристаллизуются изъ водныхъ растворовъ во всѣхъ отношеніяхъ.

### Обзоръ типовъ расщепленія.

#### I. Г р у п п а.

$$\begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_n \rightarrow B_m \end{cases}$$

- Типъ 1. Точки расщепленія см-ныхъ кр-ловъ лежатъ между точками расщепленія чистыхъ солей.
- Типъ 2. Геометрическій максимумъ гидрата п.
- „ 3. „ минимумъ „ т.

#### II. Г р у п п а.

$$\begin{cases} A_o \rightarrow A_n \rightarrow A_m \\ B_o \rightarrow B_m \end{cases}$$

- Типъ 4. Острый минимумъ гидрата т.
- „ 5. „ максимумъ „ о.
- „ 6. „ минимумъ „ п.
- „ 7. „ максимумъ „ п.

#### III. Г р у п п а.

$$\text{а. } \begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_n' \rightarrow B_m \end{cases}$$

- Типъ 8. Острый минимумъ гидрата т.
- „ 9. „ максимумъ „ п (или п').

$$b. \begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_n \rightarrow B_m' \end{cases}$$

Типъ 10. Острый минимумъ гидрата  $m$  (или  $m'$ ).

„ 11. „ максимумъ „  $n$ .

IV. Г р у п п а.

$$\begin{cases} A_n \rightarrow A_m \\ B_p \rightarrow B_o \end{cases}$$

Типъ 12. Острые минимумы гидратовъ  $m$  и  $o$ .

„ 13. „ максимумы „  $n$  и  $p$ .

„ 14. Острый минимумъ гидрата  $m$   
 „ максимумъ „  $p$   
 минимумъ ниже максимума.

Типъ 15. Острый максимумъ гидрата  $n$   
 „ минимумъ „  $o$   
 минимумъ выше максимума.

---

Три типа I группы исчерпываютъ всѣ случаи, которые могутъ встрѣтиться у изоморфныхъ паръ солей съ двумя общими гидратами. Если у обоихъ компонентовъ существуетъ еще третій, четвертый и т. д. изоморфный гидратъ, при чемъ каждый послѣдующій является продуктомъ расщепленія или превращенія предыдущаго, то каждая группа гидратовъ взятыхъ по два принадлежитъ къ одному изъ выведенныхъ трехъ типовъ. Такимъ образомъ можетъ случиться, что у одной и той же пары солей, смотря по степени гидратации, встрѣчаются всѣ три типа расщепленія. Схемъ



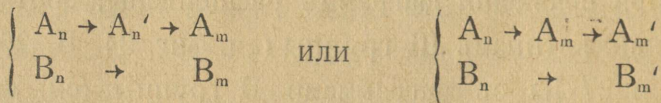
и 20, Ш Табл. Ш); фигуру же 34 можно разсматривать какъ повтореніе типа 5 и т. д.

При сравненіи діаграммъ расщепленія, соответствующихъ типамъ Ш группы (см. фиг. 24, П, 25 П, 26, П и 27 П) съ діаграммами П группы (см. фиг. 19, Ш, 20, Ш, 21, Ш и 22 Ш) нельзя не замѣтить нѣкоторой аналогіи между діаграммами той и другой группы. Такъ напр. общимъ признакомъ типовъ 4 и 8 является острый минимумъ области устойчивости кристалловъ того гидрата, который при болѣе высокой температурѣ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ; у типовъ 5 и 7, наоборотъ, замѣчается острый максимумъ гидрата, кристаллизующагося при низкихъ температурахъ во всѣхъ отношеніяхъ, и т. д.

Поэтому, кажется, не безъ основанія можно поднять вопросъ такого рода: не имѣетъ ли внѣшняя аналогія діаграммъ той и другой группы нѣкоторое болѣе существенное значеніе, или, не представляютъ ли собою діаграммы второй серіи (8—11) неполныя діаграммы типовъ 4—7 въ томъ смыслѣ, что напр. при достаточно низкой температурѣ обѣ нижнія кривыя на фиг. 24, П приближаются къ одной изъ вертикальныхъ осей? Наконецъ онѣ могутъ и пересѣчься при  $y = 0$  или  $y = 1$ , такъ что опять таки получается типъ 5.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ мы дѣйствительно должны допустить, что это такъ; тѣмъ болѣе, что у нѣкоторыхъ солей встрѣчаются полиморфныя модификаціи, которыя не отличаются содержаніемъ кристал-

лизационной воды <sup>1)</sup>. Схема такой комбинации солей намъ представляется въ слѣдующемъ видѣ:

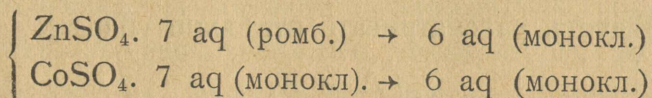


Судя по этимъ схемамъ, рассматриваемыя пары солей слѣдуетъ отнести къ II группѣ, такъ какъ у нихъ встрѣчаются два общихъ гидрата смѣшивающихся во всѣхъ отношеніяхъ, при чемъ у одного компонента существуетъ еще промежуточный гидратъ.

Съ другой стороны, существуетъ цѣлый рядъ солей, у которыхъ при обыкновенномъ давленіи отъ крио-точки до точки кипѣнія насыщеннаго раствора подобное превращеніе, т. е. превращеніе безъ потери кристаллизационной воды, не наблюдается, между тѣмъ какъ у нихъ же въ неустойчивомъ видѣ хорошо извѣстны полиморфныя модификаціи, не отличающіяся содержаніемъ воды отъ устойчивыхъ гидратовъ. Примерами такихъ солей могутъ служить съ одной стороны соль  $ZnSO_4 \cdot 7 aq$ , у которой ромбическая модификація является устойчивой; моноклиническіе кристаллы той же соли съ 7 аq встрѣчаются только въ равновѣсіи съ растворами, пересыщенными относительно ромбической соли; у  $CoSO_4 \cdot 7 aq$ , наоборотъ, устойчивой модификаціей является моноклиническая, между тѣмъ какъ ромбическая получается только

<sup>1)</sup> По E. Wiedemann'у [13]  $ZnSO_4 \cdot 6 aq$  безъ потери кристаллизационной воды переходитъ при 65° въ другую модификацію. То же самое наблюдается у  $NiSO_4 \cdot 6 aq$  при 31,5. [14].

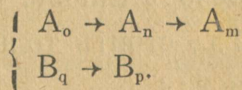
изъ пересыщенныхъ растворовъ. А между тѣмъ обѣ соли, т. е.  $ZnSO_4 \cdot 7 aq$  (ромб.) и  $CoSO_4 \cdot 7 aq$  (монокл.) даютъ при расщепленіи моноклинической гидратъ съ 6 aq. На основаніи схемы



эта комбинація безъ сомнѣнія относится къ группѣ III б.

Итакъ, въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ нетрудно рѣшить, причисляется ли рассматриваемая пара солей къ II или III группѣ, если только имѣть въ виду общія характеристики отдѣльныхъ группъ, схематически представленныя въ обзорѣ типовъ расщепленія.

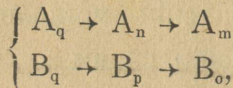
Въ типахъ IV группы (ср. фиг. 28—31, Табл. IV) у каждаго компонента принято по два гидрата, а существованіе больше двухъ гидратовъ у одной или у обѣихъ солей и въ этомъ случаѣ не обуславливаетъ необходимости новыхъ типовъ, если только общіе устойчивые гидраты совершенно отсутствуютъ. На фиг. 35 (Табл. V) представлена діаграмма расщепленія, которая соотвѣтствуетъ такой схемѣ:



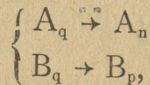
Если рассмотримъ только гидраты о и п, q и р, то мы будемъ имѣть дѣло съ типомъ 14; если же возьмемъ совокупность гидратовъ п, т, р и q, то мы получимъ типъ 13.

Если у какой-нибудь пары солей за исключеніемъ одного общаго гидрата всѣ остальные устой-

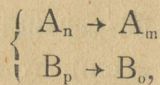
чивые гидраты неравнозначащи, какъ напр. въ слѣдующей схемѣ:



то слѣдуетъ разсматривать отдѣльно гидраты



которые принадлежатъ къ III группѣ, и гидраты



относящіяся къ IV группѣ.

Изъ приведенныхъ примѣровъ уже видно, что рѣшительно всѣ комбинаціи такъ назыв. изодиморфныхъ и изополиморфныхъ солей укладываются въ рамку той или другой изъ нашихъ четырехъ групповыхъ схемъ. Прибавимъ еще, что тѣ же самыя схемы годны и въ случаѣ безводныхъ солей, кристаллизующихся изъ водныхъ растворовъ въ зависимости отъ температуры въ различныхъ модификаціяхъ. Тогда въ нашемъ обзорѣ типовъ, вмѣсто слова „гидратъ“ *n*, *m*, *o* и т. д., стоитъ только читать „модификація“ *n*, *m*, *o* и т. д.

Классификація изополиморфныхъ паръ, предложенная *Stortenbeker*'омъ [15], вполне удовлетворяла потребностямъ науки, пока мало или совсѣмъ не обращали вниманія на зависимость концентрации пограничныхъ см-ныхъ кр-ловъ (*Grenzmischkristalle*) отъ температуры. *Stortenbeker* различаетъ два случая:

А. Два рода см-ныхъ кр-ловъ

В. Три рода см-ныхъ кр-ловъ,

при чемъ онъ вѣроятно имѣеть въ виду ряды см-ныхъ кр-ловъ, которые получаютъ при обыкновенной (такъ назыв. „комнатной“) температурѣ. Если же принять въ расчетъ вліяніе температуры, то такая классификація оказывается неудовлетворительной. Достаточно взглянуть на наши діаграммы съ осями У и Т, чтобы убѣдиться въ томъ, что во всѣхъ этихъ случаяхъ, смотря по температурѣ, можно получить или два, или три рода кристалловъ, иногда даже четыре, между тѣмъ какъ комбинаціи, соотвѣтствующія этимъ діаграммамъ, довольно рѣзко отличаются другъ отъ друга. Поэтому въ видѣ классификаціоннаго принципа авторомъ [16] было предложено раздѣленіе всѣхъ случаевъ изополиморфизма на тѣ четыре группы, которыя схематически обозначены въ обзорѣ типовъ расщепленія на стр. 120—121.

Число различныхъ родовъ см-ныхъ кр-ловъ и у насъ до извѣстной степени служить классификаціоннымъ признакомъ въ томъ смыслѣ, что оно является максимальнымъ числомъ различныхъ модификацій или гидратовъ, которые вообще существуютъ въ нѣкоторомъ температурномъ интерваллѣ. Кромѣ того, не менѣе важнымъ признакомъ служить число модификацій или гидратовъ, которые являются общими у обоихъ компонентовъ. Если модификаціи или гидраты, которые въ устойчивомъ видѣ встрѣчаются у компонентовъ, извѣстны, то данную

комбінацію солей на основаніи сопоставленія модификацій, какъ было показано нѣсколько выше, легко отнести къ той или другой изъ четырехъ основныхъ группъ.

---

## Часть II.

ОБЪ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМЪ ВОСПРОИЗВЕДЕНИИ ЯВЛЕНІЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ И РАСЩЕПЛЕНИЯ СМѢШАННЫХЪ КРИСТАЛЛО-  
ГИДРАТОВЪ.



## Глава I.

### Сравнительная оцѣнка способовъ опредѣленія точекъ расщепленія смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ.

Способы, позволяющіе при постоянномъ и равномерномъ внѣшнемъ давленіи опредѣлять условія концентраціи и температуры, при которыхъ происходитъ измѣненіе числа фазъ въ системѣ, компоненты которой даны, распадаются на слѣдующія двѣ группы.

Къ первой группѣ относятся способы, при помощи которыхъ опредѣляется температура появленія или исчезновенія фазъ въ системѣ данной концентраціи (способы термометрической, дилатометрической и оптической). При помощи способовъ второй группы опредѣляются концентраціи фазъ системы, уравновѣшенной при заданной температурѣ (способы кристаллизаціи). Если имѣется въ виду графическое изображеніе практически полученныхъ результатовъ на діаграммѣ съ вертикальной осью  $T$  (температура) и горизонтальной осью  $U$  (концентрація), то способы первой группы сводятся къ опредѣленію ординаты при данной абсциссѣ, а спо-

способы второй группы къ опредѣленію абсциссы при данной ординатѣ.

Термометрическій и дилатометрическій способъ съ успѣхомъ примѣняются въ тѣхъ случаяхъ, когда кристаллическія фазы изслѣдуемой системы имѣютъ вполне опредѣленный, постоянный составъ; въ случаѣ же кристаллическихъ фазъ переменнаго состава они оказываются гораздо менѣе надежными, а иногда даже совсѣмъ непримѣнимыми.

Термометрическій способъ, основанный на скачкообразномъ измѣненіи внутренней энергіи нѣкоторой системы при появленіи или исчезновеніи въ ней одной или нѣсколькихъ фазъ, даетъ отличные результаты въ случаѣ опредѣленія температуры равновѣсія нонвариантныхъ системъ или моновариантныхъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ концентраціи максимальной или минимальной температуры устойчивости одной или нѣсколькихъ фазъ. Въ этихъ случаяхъ температура остается постоянной за все время процесса, такъ что по постоянству показаній термометра, погруженнаго въ смѣсь реагирующихъ веществъ, можно судить о равновѣсіи. Въ случаѣ же моновариантныхъ системъ нѣсколькихъ веществъ процессъ образованія или исчезновенія фазъ происходитъ въ нѣкоторомъ температурномъ интерваллѣ, такъ что въ лучшемъ случаѣ при помощи термометра можно опредѣлить моментъ появленія или исчезновенія фазъ. Для этого требуется, чтобы скорость реакціи и тепловой эффектъ, сопровождающій реакцію, были достаточно велики, такъ что послѣдній могъ бы отозваться на ходъ показаній термометра.

Въ лабораторіи Roozeboom'a [17] термометрической способъ примѣнялся для опредѣленія температуры, при которой изъ бинарнаго сплава выдѣляются первые смѣшанные кристаллы. Въ этихъ случаяхъ настоящій методъ даетъ результаты, которые не хуже результатовъ получаемыхъ при опредѣленіи начальной температуры застыванія жидкихъ бинарныхъ смѣсей вообще. Въ аналогичномъ же случаѣ обратнаго образования смѣшанныхъ кристаллогидратовъ изъ продуктовъ расщепленія въ большинствѣ случаевъ скорость гидратации слишкомъ мала; кромѣ того теплоемкость водныхъ растворовъ больше по сравненію съ теплоемкостью остальныхъ бинарныхъ жидкихъ смѣсей, такъ что тепловой эффектъ реакціи долженъ оказывать меньшее вліяніе на ходъ показаній термометра, чѣмъ въ случаѣ застыванія жидкихъ бинарныхъ смѣсей другихъ веществъ.

Зато сравнительно большая теплоемкость водныхъ растворовъ способствуетъ термометрическому опредѣленію температуры расщепленія кристаллогидратовъ при медленномъ нагрѣваніи послѣднихъ. Если на то имѣется достаточное количество однороднаго матеріала, и если это допускаютъ скорость и тепловой эффектъ расщепленія, то при помощи термометра можно наблюдать моментъ наступленія расщепленія и у смѣшанныхъ кристаллогидратовъ. Но главное затрудненіе при практическомъ примѣненіи этого способа состоитъ именно въ полученіи однороднаго матеріала въ достаточномъ количествѣ.

Дилатометрический методъ основанъ на скачкообразномъ измѣненіи удѣльнаго объема нагрѣваемой системы при появленіи въ ней новой фазы. По опытамъ автора [18] этотъ способъ иногда даетъ хорошіе результаты, именно тогда, когда расщепленіе сопровождается замѣтнымъ измѣненіемъ объема, и когда скорость расщепленія не слишкомъ мала. Въ другихъ случаяхъ, какъ напр. въ случаѣ расщепленія  $MnSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow 5H_2O$ , дилатометрический способъ оказался непримѣнимымъ вслѣдствіе незначительной скорости реакціи расщепленія. Наконецъ, бываютъ и такіе случаи, гдѣ въ моментъ появленія новой фазы измѣненія объема совсѣмъ не происходитъ, какъ напр. при расщепленіи нѣкоторыхъ см-ныхъ кр-ловъ  $Na_2(S, Cr)O_4 \cdot 10aq$  [19]; тогда, конечно, примѣненіе дилатометра для опредѣленія точки расщепленія теряетъ всякій смыслъ. Если въ такихъ случаяхъ расщепленіе сопровождается измѣненіемъ оптическихъ свойствъ (помутнѣніемъ, измѣненіемъ окрашиванія), то по этимъ внѣшнимъ признакамъ можно судить о наступленіи расщепленія. Однако, такъ какъ только что названные оптическіе признаки расщепленія обыкновенно выражены не особенно рѣзко, то оптический способъ допускаетъ лишь довольно грубое опредѣленіе температуры расщепленія.

Независимо отъ большей или меньшей точности данныхъ, получаемыхъ при помощи способовъ термометрическаго и дилатометрическаго, эти способы допускаютъ въ лучшемъ случаѣ опредѣленіе лишь начальной температуры расщепленія. Обратное обра-

зование высшаго гидрата при охлажденіи продуктовъ расщепленія не наблюдается уже потому, что во время расщепленія въ сосудѣ дилатометра подь вліяніемъ силы тяжести происходитъ механическое раздѣленіе реагирующихъ фазъ: кристаллы опускаются на дно сосуда, а образовавшійся растворъ собирается главнымъ образомъ въ верхней его части. При охлажденіи на мѣстѣ соприкосновенія фазъ вновь образуется только тонкій слой высшаго гидрата, который и защищаетъ подь нимъ лежащіе кристаллы отъ дальнѣйшаго воздѣйствія раствора. На это обстоятельство уже указывали Meyerhoffer [20] и Tamman [21].

Главное затрудненіе при опредѣленіи температурнаго интервала расщепленія по термометрическому или дилатометрическому способу состоитъ въ томъ, что равновѣсіе въ системахъ, въ составъ которыхъ входятъ кристаллическія фазы переменнаго состава, какъ извѣстно, устанавливается весьма медленно. По той же причинѣ путемъ анализа продуктовъ расщепленія нельзя узнать той концентраціи фазъ, которая требуется для истиннаго равновѣсія во время расщепленія. Если даже допустить, что полученныя при расщепленіи фазы дѣйствительно обладаютъ той концентраціей, которая соотвѣтствуетъ состоянію равновѣсія, то врядь ли удастся механически отдѣлить другъ отъ друга кристаллы различныхъ гидратовъ съ тѣмъ, чтобы ихъ анализировать. Однако, такъ какъ концентрація уравновѣшенныхъ фазъ не зависитъ отъ того, какимъ образомъ

была получена система, лишь бы она находилась во внутреннемъ равновѣсіи, то любая система изъ разсматриваемыхъ трехъ фазъ, независимо отъ способа полученія ея, можетъ послужить для анализа. Таковую систему можно получить, напр., путемъ кристаллизаціи смѣшанныхъ растворовъ.

Если по примѣру Retgers'a [22] дать кристаллизироваться 9 смѣшаннымъ растворамъ, въ которыхъ отношеніе солей-компонентовъ равняется послѣдовательно 1: 9, 2: 8, 3: 7 и т. д. до 9: 1, то легко найти такой растворъ, въ которомъ при данной температурѣ кристаллизуются два рода см-ныхъ кр-ловъ. Иногда удается изолировать кристаллы различныхъ модификацій; тогда анализомъ кристалловъ и общаго раствора получаютъ данныя, необходимыя для опредѣленія положенія трехъ точекъ кривыхъ расщепленія на діаграммѣ съ осями У и Т. Однако, механическое отдѣленіе кристалловъ различныхъ модификацій часто оказывается невыполнимымъ потому, что кристаллы неравнозначащихъ гидратовъ мѣшаютъ другъ другу при своемъ образованіи, при чемъ они склеиваются въ конгломераты, которые потомъ нельзя разъединить. Если же постояннымъ перемѣшиваніемъ растворовъ во время кристаллизаціи противодействовать взаимному срастанію отдѣльныхъ кристалловъ, то послѣдніе получаютъ въ видѣ мелкаго порошка; а отбирать подъ микроскопомъ кристаллы той и другой модификаціи въ такомъ количествѣ, какое требуется для анализа, часто невозможно вслѣдствіе легкаго вывѣтриванія мелкаго кристаллическаго порошка.

Для устранения этих затруднений Stortenbeker [23] разделяет общий раствор на две части и в каждой из них отдельно вызывает кристаллизацию того и другого гидрата, заражая слегка пересыщенные растворы подходящими кристалликами. Против такого способа, однако, можно возразить следующее. Растворы, приготовленные к кристаллизации, пересыщены относительно обоих гидратов, и поэтому может случиться, что в конце концов получается не та кристаллизация, которая ожидается экспериментатором на основании нарочного заражения, так как в данный раствор без всякого намерения экспериментатора могут попасть зародыши другого гидрата, кристаллы которого он не желает получить. Таким образом, вместо смешанных кристаллов предполагаемого гидрата получается, смотря по обстоятельствам, или конгломерат двух гидратов, или кристаллы другого гидрата, результаты анализа которых дают повод к неверным представлениям об относительной концентрации уравновешенных фаз.

Хотя в иных случаях по способу Stortenbeker'a легко удается получить желаемые кристаллы в чистом виде, указанный способ всетаки не всегда оказывается применимым. Несколько ниже будет описан более точный способ, дающий во всяком случае надежные результаты. Теперь же укажем более простой способ, который, хотя и не дает очень точных чисел для концентрации смесей кристаллов различных гидратов, но зато

даетъ по крайней мѣрѣ вѣрные результаты въ качественномъ отношеніи. Этотъ способъ, приуроченный къ случаямъ равновѣсія см-ныхъ кр-ловъ съ различнымъ содержаніемъ воды, основанъ на валовомъ анализѣ конгломератовъ.

Пусть нѣкоторая система  $S_1$  (фиг. 36 Табл. V) состоитъ изъ раствора  $L$  и конгломерата кристалловъ  $m$  и  $n$  общаго состава  $C_1$ ; тогда точка  $S_1$  на нашемъ рисункѣ очевидно будетъ лежать на прямой  $LC_1$ . Если нѣкоторый другой конгломератъ, полученный при той же температурѣ изъ раствора  $L$ , имѣетъ составъ  $C_2$ , то вторая система, въ которой отношеніе количества солей такое же, какъ и въ первой системѣ, будетъ изображаться точкой  $S_2$ , лежащей на прямой  $LC_2$ . Соединяя точки  $C_1$  и  $C_2$  прямой и продолжая эту прямую до пересѣченія съ прямыми  $K=m$  и  $K=n$ , мы получаемъ положеніе угловыхъ точекъ  $M$  и  $N$  треугольника  $LMN$  и тѣмъ самымъ узнаемъ концентрации кристаллическихъ фазъ, взятыхъ въ отдѣльности.

Какъ видно непосредственно изъ рисунка, системѣ съ бѣльшимъ содержаніемъ воды ( $S_1$ ) соответствуетъ конгломератъ съ меньшимъ содержаніемъ воды ( $C_1$ ), и наоборотъ, системѣ съ меньшимъ содержаніемъ воды ( $S_2$ ) соответствуетъ конгломератъ съ бѣльшимъ содержаніемъ воды ( $C_2$ ). Если же треугольникъ имѣетъ положеніе треугольника  $L'M'N'$ , то системѣ съ бѣльшимъ содержаніемъ воды ( $S'_1$ ) соответствуетъ и конгломератъ съ бѣльшимъ содержаніемъ воды ( $C'_1$ ) и

системъ съ меньшимъ содержаніемъ воды ( $S_2$ )—конгломерать съ меньшимъ содержаніемъ воды ( $C'_2$ ).

Такъ какъ отъ положенія угловой точки N относительно прямой ML, какъ было изложено на стр. 69, зависитъ направленіе передвиженія треугольника въ зависимости отъ измѣненія температуры, то способъ анализа конгломератовъ позволяетъ рѣшить вопросъ о направленіи кривыхъ расщепленія на діаграммѣ У, Т.

Само собою разумѣется, что при примѣненіи этого способа необходимо брать для анализа все количество каждаго конгломерата гидратовъ, такъ какъ анализъ механически взятаго образца, смотря по случайному преобладанію того или другого гидрата, можетъ дать невѣрные результаты.

Болѣе точный способъ опредѣленія концентраціи уравновѣшенныхъ см-ныхъ кр-ловъ путемъ кристаллизаціи смѣшанныхъ растворовъ состоитъ въ слѣдующемъ. При данной температурѣ производится рядъ опредѣленій растворимости см-ныхъ кр-ловъ отдѣльныхъ гидратовъ. По даннымъ анализа насыщенныхъ растворовъ чертятъ на діаграммѣ съ осями У и К кривыя растворовъ, какъ напр. на фиг. 41 (Табл. VI) кривыя AL и BL. Координаты точки пересѣченія этихъ кривыхъ, въ данномъ случаѣ точки L, представляютъ собою составъ искомаго раствора, насыщеннаго относительно обоихъ разсматриваемыхъ гидратовъ. Для опредѣленія отношенія количества солей въ урарновѣшенныхъ кристаллахъ, по опытнымъ даннымъ анализа кристалловъ и соответствующихъ насыщенныхъ рас-

творовъ чертятъ изотермы отношеній (Verhältnisisothermen по Stortenbeker'у [24]) на діаграммѣ съ осями  $Y$  и  $X$  ( $Y$ —отношеніе количества солей въ растворахъ, а  $X$ —въ кристаллахъ), какъ напр. на фиг. 39 (Табл. VI) кривыя  $AN$  и  $BM$ . Такъ какъ отношеніе количества солей въ общемъ растворѣ уже извѣстно, то стоитъ только провести прямую, параллельную оси  $X$ , на разстояніи равномъ отношенію количества солей въ общемъ растворѣ; тогда абсциссы точекъ пересѣченія этой прямой съ изотермами отношеній, т. е. въ данномъ случаѣ абсциссы точекъ  $M$  и  $N$ , представляютъ собою отношенія количества солей въ см-ныхъ кр-лахъ  $m$  и  $n$ , уравновѣшенныхъ другъ съ другомъ и съ общимъ растворомъ.

Иногда удается избѣгнуть образованія одной изъ кристаллическихъ фазъ и тѣмъ самымъ прослѣдить кривую растворовъ даннаго гидрата еще дальше за точку пересѣченія ея съ другой кривой (ср. разборъ опытовъ Stortenbeker'a съ комбинаціей  $(Zn, Cu) SO_4$  въ послѣдней главѣ), такъ что графическое опредѣленіе концентрацій уравновѣшенныхъ фазъ въ такихъ случаяхъ удается съ большой точностью. Когда изслѣдуемая соли не даютъ пересыщенныхъ растворовъ, или когда пересыщенные растворы не даютъ чистыхъ кристаллизацій только одного гидрата, тогда всетаки удается получить чистыя кристаллизаціи того и другого гидрата изъ растворовъ, концентраціи которыхъ какъ угодно мало отличаются отъ концентраціи общаго раствора.

Этотъ способъ опредѣленія концентраціи уравновѣшенныхъ см-ныхъ кр-ловъ различныхъ гидратовъ является самымъ надежнымъ, хотя и самымъ затруднительнымъ, когда непосредственный анализъ кристалловъ по какимъ бы то ни было причинамъ оказывается невозможнымъ. Что касается точности этого способа, то она не уступаетъ точности самихъ опредѣленій растворимости см-ныхъ кр-ловъ вообще, которую подробнѣе разберемъ въ слѣдующей главѣ. Пока укажемъ лишь на то, что эту точность легко можно довести до значеній, которыя меньше 1%. Она во всякомъ случаѣ не меньше точности, которая достигается при прямомъ анализѣ кристалловъ полученныхъ изъ общаго раствора, если таковой можно сдѣлать. Такъ напр. Foote [25], который работаль съ комбинаціей  $(Zn, Cu) SO_4$ , непосредственно опредѣляль концентрацію см-ныхъ кр-ловъ, полученныхъ при разныхъ температурахъ изъ общаго раствора. Въ слѣдующихъ таблицахъ сопоставлены нѣсколько данныхъ Foote, по которымъ можно судить о точности прямого метода.

2° $x=0.0376$ $CuSO_4 \cdot 7 aq$	12° $x=0.8715$ $CuSO_4 \cdot 5 aq$	35° $x=0.2533$ $CuSO_4 \cdot 7 aq$
0.0276	0.8949	0.2585
0.0311	0.8898	0.2581
0.0273	0.8673	0.2535
средн. 0.0309	0.8920	0.2463
	средн. 0.8831	средн. 0.2539

По этимъ таблицамъ видно, что отклоненія отъ средняго значенія составляютъ то больше, то меньше 1% общей массы солей. Отсюда слѣдуетъ, что второй десятичный знакъ въ большинствѣ случаевъ можно считать вѣрнымъ, между тѣмъ какъ четвертый знакъ уже не имѣетъ никакого значенія.

## Глава II.

### Методическая ошибка концентрации практически полученных смѣшанныхъ кристалловъ.

#### § 1. Образование смѣшанныхъ кристалловъ при изотермическомъ испареніи насыщенныхъ растворовъ.

а) Общія замѣчанія. Пусть нѣкоторый растворъ изображается на діаграммѣ съ осями  $U$  и  $K$  точкой  $L$ , при чемъ отношеніе количества солей-компонентовъ въ данномъ растворѣ  $y = AD_1$  (см. фиг. 37 Табл. V); тогда данный растворъ оказывается ненасыщеннымъ, такъ какъ наша точка находится въ той части діаграммы, которая предстатляетъ собою однородные растворы. При изотермическомъ испареніи этого раствора отношеніе количества солей не измѣняется, между тѣмъ какъ содержаніе воды постепенно убываетъ. Итакъ, на діаграммѣ фиг. 37 процессъ изотермическаго испаренія изображается передвиженіемъ точки  $L$  по прямой  $y = AD_1$  по направленію къ меньшимъ значеніямъ величины  $k$ . Когда точка займетъ положеніе точки  $L$ , растворъ

сдѣляется насыщеннымъ и начнеть выдѣлять кристаллы, первые зародыши которыхъ имѣютъ составъ  $y = AC_1$ . Но вслѣдствіе выдѣленія кристалловъ, которые бѣднѣ солью В чѣмъ растворъ, отношеніе количества солей въ послѣднемъ будетъ измѣняться въ смыслѣ увеличенія относительнаго количества компонента В.

Допустимъ, что послѣ испаренія количества воды равнаго  $k = L_1S_2$  растворъ имѣетъ составъ  $y = AD_2$ ; тогда составъ выдѣляющихся кристалловъ получается продолженіемъ прямой, проведенной черезъ точки  $L_2$  и  $S_2$ , до пересѣченія ея съ осью  $У$ , т. е. кристаллы въ данномъ случаѣ имѣютъ составъ  $y = AC_2$ .

Послѣ дальнѣйшаго испаренія воды въ количествѣ  $k = S_2S_3$  составъ раствора и кристалловъ будетъ соотвѣтственно равняться координатамъ точекъ  $L_3$  и  $S_3$  и т. д.; когда, наконецъ, движущаяся точка дойдетъ до оси  $У$ , масса раствора будетъ равняться нулю, такъ какъ точка изображающая систему въ каждый моментъ совпадаетъ съ центромъ тяжести массъ, которая можно вообразить находящимися въ конечныхъ точкахъ прямыхъ  $C_1L_1$ ,  $C_2L_2$  и т. д. Въ самый моментъ исчезновенія послѣднихъ слѣдовъ воды растворъ имѣетъ составъ  $L_4$ , а отношеніе количества солей въ кристаллахъ равняется отношенію въ первоначальномъ растворѣ  $L$  (или  $L_1$ ), т. е.  $y = AD_1$ .

Если данная комбинація солей въ состояніи дать нѣкоторый растворъ съ максимальнымъ осмотиче-

скимъ давленіемъ, то по Roozeboom'у [11] кристаллы, выдѣляющіеся изъ такого раствора, имѣютъ тотъ же самый составъ, какъ и растворъ. Въ такомъ растворѣ, конечно, отношеніе количества солей-компонентовъ во время кристаллизаціи не измѣняется. Такъ какъ растворъ съ максимальнымъ осмотическимъ давленіемъ въ то же время есть растворъ съ максимальной концентраціей, то на нашей діаграммѣ съ осями  $U$  и  $K$  такой растворъ будетъ изображаться нѣкоторой точкой на кривой насыщенныхъ растворовъ съ наименьшемъ значеніемъ  $k$ , какъ напр. точкой  $L_m$  на фиг. 37 (Табл V). Прямая  $C_m L_m$ , проходящая черезъ эту точку, является нормальной къ направленію кривой въ данной точкѣ. Прямые же  $C_1 L_1$ ,  $C_2 L_2$  и т. д. какъ будто показываютъ стремленіе стать также нормально къ направленію кривой въ точкахъ  $L_1, L_2$  и т. д. Впрочемъ, это зависитъ отъ выбраннаго масштаба для  $k$ , т. е. насколько направленіе названныхъ прямыхъ уклоняется отъ направленія нормалей; во всякомъ случаѣ направленіе ихъ будетъ такое, что продолженія ихъ будутъ пересѣкать продолженіе прямой  $L_m C_m$  къ бóльшимъ значеніямъ  $k$ .

Въ томъ случаѣ, когда существуетъ растворъ съ минимумомъ осмотическаго давленія или минимумомъ концентраціи, то такой растворъ на діаграммѣ съ осями  $U$  и  $K$  будетъ изображаться нѣкоторой точкой на кривой насыщенныхъ растворовъ, имѣющей максимумъ значенія величины  $k$ . Прямая, аналогичная прямой  $C_m L_m$  на фиг. 37, опять таки будетъ нормальной къ направленію кривой въ данной точкѣ, между тѣмъ какъ

направлені прямыхъ, аналогичныхъ прямымъ  $C_1L_1$ ,  $C_2L_2$  и т. д., по отношенію къ упомянутой нормали будетъ такое, что онѣ при продолженіи будутъ пересѣкать продолженіе нормали къ меньшимъ значеніямъ  $k$ .

Слѣдуетъ указать еще на одинъ случай, когда отношеніе солей въ насыщенномъ растворѣ во время кристаллизаціи не измѣняется. Это имѣетъ мѣсто тогда, когда проекція поверхности разсѣянной энергіи содержитъ треугольникъ или четырехугольникъ, и когда воображаемая точка при вертикальномъ передвиженіи попадаетъ внутрь треугольника или четырехугольника. Въ такомъ случаѣ точка будетъ изображать или нонвариантную систему, или моновариантную, которая при постоянной температурѣ ведетъ себя какъ нонвариантная; а характернымъ признакомъ нонвариантной системы является то, что концентрации всѣхъ фазъ имѣютъ вполнѣ определенныя и постоянныя значенія, независимо отъ носительнаго количества той или другой фазы.

Что касается до экспериментальнаго воспроизведенія описанныхъ явленій, то главнымъ затрудненіемъ является то, что мы здѣсь не всегда имѣемъ дѣло съ дѣйствительнымъ равновѣсіемъ фазъ. Подъ словомъ „фаза“ вѣдь подразумѣвается химически и физически однородная часть системы, отличающаяся отъ всѣхъ другихъ частей системы либо физическимъ состояніемъ <sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Если примѣнить опредѣленіе физическаго состоянія, которое дано Тамшанп'омъ (Kristalisieren u. Schmelzen, pg. 5, 1903):

Изотропное состояніе

1. Газообразное
2. Жидко
3. Аморфное.

Анизотропное состояніе

Кристаллическое с.:  
различныя полиморфныя  
модификаціи кристалловъ,

либо отношеніемъ количества составныхъ частей (компонентовъ). Относительно раствора не остается никакого сомнѣнія, что онъ подходитъ подь опредѣленіе слова „фаза“, если только позаботиться о томъ, чтобы температура и концентрація его вездѣ были одинаковы, что легко достигается механическимъ перемѣшиваніемъ. Что же касается см-ныхъ кр-ловъ, то мы относительно ихъ однородности не всегда а priori можемъ быть вполне увѣрены. Въ случаѣ полученія кристалловъ изъ растворовъ съ максимальнымъ или минимальнымъ осмотическимъ давленіемъ, равно какъ и въ тѣхъ случаяхъ, когда кристаллы входятъ въ составъ нонвариантныхъ системъ или моновариантныхъ при постоянной температурѣ, составъ ихъ, очевидно, во время процесса кристаллизаціи не будетъ измѣняться. Поэтому эти случаи исключаются изъ нижеслѣдующихъ разсужденій, касающихся исключительно см-ныхъ кр-ловъ переменнаго состава.

Однородность см-ныхъ кр-ловъ переменнаго состава была бы гарантирована, если бы кристаллы были въ состояніи въ каждый моментъ приноровить свой составъ къ видоизмѣненному составу раствора. А для этого требовалось бы непосредственное соприкосновеніе всѣхъ кристаллическихъ частицъ съ растворомъ. На самомъ же дѣлѣ растворъ находится въ непосредственномъ соприкосновеніи (и въ истинномъ равновѣсіи) только съ наружнымъ сло-

---

то этимъ уже указано, что кристаллографически неравнозначія модификаціи того же вещества представляютъ изъ себя различныя фазы.

емъ каждаго кристалла, защищающаго внутреннія его части отъ воздѣйствія раствора (ср. Gibbs, l. c. стр. 95—98). Другая возможность приноравливанія къ концентраціи раствора, а именно путемъ диффузіи, практически не имѣетъ никакого значенія, такъ какъ скорость диффузіи въ кристаллическомъ состояніи вслѣдствіе громадныхъ пассивныхъ сопротивленій <sup>1)</sup> бесконечно мала. <sup>2)</sup>

Итакъ, на основаніи неоднородности практически полученныхъ см-ныхъ кр-ловъ, мы должны разсматривать каждый слой въ кристаллѣ, отличающійся по своему составу отъ сосѣдняго слоя, какъ отдѣльную фазу. Несмотря на то, что эти кристаллическія фазы находятся между собою въ непосредственномъ соприкосновеніи, онѣ тѣмъ не менѣе не находятся между собою въ равновѣсіи. Для химическаго равновѣсія, какъ мы видѣли въ теоретической части, требуется равенство потенциаловъ каждаго компонента во всей системѣ (ср. ур-іе (20) стр. 18), а потенциалъ каждаго компонента въ см-номъ кр-лѣ есть нѣкоторая функція отношенія въ немъ количества солей-компонентовъ (ср. ур-ія (63) и (64) стр. 45). Отсюда ясно, что о химическомъ равновѣсіи въ неоднородныхъ см-ныхъ кр-лахъ не можетъ быть рѣчи. <sup>3)</sup>

1) На необходимость обратить вниманіе на пассивныя сопротивленія данной системы, если желаютъ примѣнить къ ней термодинамическіе критеріи равновѣсія, уже указываетъ Gibbs l. c. стр. 69—70.

2) Въ противномъ случаѣ образованіе слоистыхъ кристалловъ (Schichtkristalle) оказалось бы невозможнымъ.

3) Возможность продолжительнаго сосуществованія химически не уравновѣшенныхъ фазъ получила отъ Duhem'a названіе ложнаго равновѣсія (fausse equilibre). Въ нѣмецко йлитературѣ встрѣчаются обозначенія: „falsches Gleichgewicht“ (Rozeboom, Z. ph. Ch. 28. 289, 1899) и „Pseudogleichgewicht“ (Tammann, Krist. u. Schmelzen, 106), а въ англійской—„false equilibrium“ (Bankroft, Journ. of Phys. Chemistry, 2, 143, 1898).

Такимъ образомъ, для истиннаго равновѣсія раствора съ наружнымъ слоемъ каждаго кристалла безразлично, находятся ли внутреннія его части въ томъ сосудѣ, въ которомъ помѣщена система, или нѣтъ. Въ первомъ случаѣ система на фиг. 37 (Табл. V) изображается нѣкоторой точкой  $S$ , т. е. точкой пересѣченія прямой  $L_1S_2$  съ прямой  $L_2C$ , при чемъ абсцисса точки  $C$  равняется валовому составу см-ныхъ кр-ловъ, лежащихъ въ растворѣ  $L_2$ . Если же кристаллы удалить изъ раствора, то общій составъ системы нѣсколько измѣнится противъ первоначальнаго, и новая система, т. е. растворъ безъ кристалловъ, будетъ изображаться точкой  $L_2$ . При изотермическомъ испареніи этого раствора, точка  $L_2$  движется по прямой  $L_2D_2$ . Если удалить кристаллы изъ раствора, когда послѣдній приметъ концентрацію  $u=AD_3$ , то дальнѣйшее испареніе раствора  $L_3$  будетъ изображаться передвиженіемъ точки  $L_3$  по прямой  $L_3D_3$  и т. д.

Разница между фактически наблюдаемымъ испареніемъ и теоретическимъ описаніемъ этого процесса, которое дано нѣсколько выше, состоитъ въ томъ, что послѣдніе слѣды воды въ первомъ случаѣ не исчезаютъ въ тотъ моментъ, когда растворъ изображается точкой  $L_4$ . Такъ какъ валовой составъ всѣхъ выдѣлившихся изъ первоначальнаго раствора кристалловъ равняется абсциссѣ нѣкоторой точки между  $C_1$  и  $D_1$ , то прямая соединяющая эту точку съ точкой  $L_4$  пересѣкаетъ прямую  $D_1L_1$  гдѣ-нибудь ниже точки  $D_1$ , откуда ясно, что масса раствора не

равняется нулю. Моментъ окончательнаго исчезно-  
венія раствора на практикѣ наступаетъ только тогда,  
когда валовой составъ всѣхъ выдѣлившихся  
см-ныхъ кр-ловъ равняется абсциссѣ точки  $D_1$ .

Анализъ раствора, кромѣ конечно погрѣшно-  
стей анализа, всегда даетъ вѣрныя числа. Зато ва-  
ловой анализъ кристалла, взятаго изъ раствора из-  
вѣстной концентраціи, не даетъ того отношенія со-  
лей, которое соотвѣтствуетъ концентраціи даннаго  
раствора. Это обстоятельство обусловливаетъ мето-  
дическую ошибку способовъ полученія см-ныхъ  
кр-ловъ путемъ кристаллизаціи.

Съ тѣхъ поръ, какъ Roozeboom [11] тео-  
ретически установилъ связь между отношеніемъ  
количества солей въ насыщенномъ растворѣ и въ  
см-ныхъ кр-лахъ, изслѣдователи изоморфизма начали  
сознательно считаться по крайней мѣрѣ съ сущесво-  
ваніемъ упомянутой методической ошибки и ста-  
рались уменьшить ее тѣмъ, что они по указанію  
Roozebooma'a работали съ большимъ количе-  
ствомъ раствора по сравненію съ количествомъ полу-  
ченныхъ оттуда см-ныхъ кр-ловъ. Однако, до сихъ  
поръ еще остался нерѣшеннымъ такой вопросъ:  
какъ велико должно быть отношеніе массы раствора  
къ массѣ выдѣленныхъ кристалловъ для того, чтобы  
методическая ошибка концентраціи послѣднихъ была  
меньше какого-нибудь напередъ заданнаго значенія?  
А между тѣмъ, сверхъ теоретическаго интереса, от-  
вѣтъ на этотъ вопросъ во многихъ случаяхъ имѣ-  
етъ громадное практическое значеніе, какъ напр.

въ томъ случаѣ, когда для какого-нибудь изслѣдованія надобно имѣть сравнительно большое количество однородныхъ см-ныхъ кр-ловъ. Если къ тому же еще нужно считаться съ цѣной матеріала, то во всякомъ случаѣ полезно знать, какое количество даннаго матеріала нужно затратить для достиженія извѣстной цѣли.

б) Вычисленіе методической ошибки. Пусть изъ нѣкотораго насыщеннаго раствора путемъ изотермическаго испаренія получились см-ные кр-лы въ количествѣ равномъ  $\delta m$ , при чемъ отношеніе количества солей въ растворѣ, которое въ данный моментъ равно  $y_2$ , больше противъ первоначальнаго на  $\delta y$ , между тѣмъ какъ концентрація кристалловъ опредѣляется отношеніемъ количества солей равнымъ  $x_2$ , которое съ момента появленія первыхъ кристаллизационныхъ ядеръ до даннаго момента пусть увеличилось на  $\delta x$ ; тогда отношеніе массы раствора къ массѣ кристалловъ будетъ:

$$(113) \quad \frac{1-\delta m}{\delta m} = \frac{y_2 - \delta y - x_2}{\delta y},$$

при чемъ общая масса системы принимается равной единицѣ. Изъ (113) получается слѣдующее ур-іе:

$$(114) \quad \delta m = \frac{\delta y}{y_2 - x_2}.$$

Такъ какъ мы ищемъ связь между  $m$  и  $x$ , то постараемся на мѣсто  $y$  найти нѣкоторое выраженіе, въ которое входитъ  $x$ .

Отношеніе количества солей въ растворѣ (у) въ общемъ есть функція отношенія количества солей въ кристаллахъ (х), давленія (р) и абсолютной температуры (Т), т. е.

$$(115) \quad dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_{p, T} dx + \left( \frac{\partial y}{\partial p} \right)_{x, T} dp + \left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_{x, p} dT.$$

Если же давленіе и температура, какъ въ данномъ случаѣ, постоянны, то

$$(116) \quad \begin{aligned} dT &= 0 \\ dp &= 0, \end{aligned}$$

и

$$(117) \quad \delta y = \frac{\partial y}{\partial x} \delta x,$$

при чемъ знакъ  $\delta$  указываетъ на варіацію первоначальнаго состоянія, при которой нѣкоторыя независимо переменныя остаются постоянными. (117) есть ничто иное, какъ дифференціальное уравненіе изомеры отношеній (Verhältnisisotherme), и если функція  $y = f(x)$  дана, то ур-іе (114) можно интегрировать.

Предѣлы, между которыми ведется интегрированіе ур-ія (114), даны на основаніи того соображенія, что концентрація см-ныхъ кр-ловъ увеличивается отъ  $x_1$  до  $x_2$ , въ то время какъ масса ихъ растетъ отъ 0 до  $m$ . Помня еще, что  $y_2$  и  $x_2$  представляютъ собою данныя величины, мы ихъ можемъ выставить за знакъ интеграла, т. е.

$$(118) \quad \int_0^m \delta m = \frac{1}{y_2 - x_2} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial y}{\partial x} \delta x.$$

Для очень близких значений  $x_1$  и  $x_2$  частное производное, стоящее под знакомъ интеграла, можно разсматривать постояннымъ, и вмѣсто безконечно-малыхъ величинъ  $\partial x$  и  $\partial y$  можно поставить весьма малыя дѣйствительныя разности  $\Delta x$  и  $\Delta y$ . Тогда (118) послѣ интегрированія и указанныхъ подстановокъ принимаетъ такой видъ:

$$(119) \quad m = l: \left( \frac{y_2 - x_2}{x_2 - x_1} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta y} \right),$$

откуда

$$(120) \quad x_2 - x_1 = m (y_2 - x_2) \frac{\Delta x}{\Delta y}.$$

По (119) можно вычислить массу кристалловъ, которую можно получить изъ раствора при заданныхъ значеніяхъ  $x_1$  и  $x_2$ , которыя назовемъ предѣлами неоднородности. Тогда по (120) вычисляются предѣлы неоднородности при данномъ отношеніи массъ раствора и кристалловъ.

При примѣненіи этихъ формулъ на практикѣ, слѣдуетъ обращать вниманіе на то, какимъ образомъ полученъ анализируемый матеріаль. Если растворъ во время кристаллизаціи перемѣшивался такъ осторожно, что уже имѣющіеся кристаллы остались на томъ мѣстѣ, гдѣ они образовались, то можетъ случиться, что для анализа попадется такой кристалль, который образовался въ самомъ началѣ кристаллизаціи и который благодаря своему положенію, напр. въ углахъ сосуда, защищался отъ дальнѣйшаго вѣдѣйствія раствора другими кристаллами, которые увеличивались скорѣе чѣмъ данный кристалль. Тогда

$x'$ , значеніе котораго лежитъ между значеніями  $x_1$  и  $x_2$ , будетъ находиться ближе къ  $x_1$  чѣмъ къ  $x_2$ , и разность  $x_2 - x_1$ , вычисленная по формулѣ (120), будетъ представлять изъ себя максимальную ошибку при данномъ отношеніи массъ раствора и кристалловъ, т. е.

$$(121) \quad x_2 - x' < \frac{x_2 - x_1}{2}.$$

Если же анализировать все количество полученныхъ кристалловъ, то величину методической ошибки при близкихъ значеніяхъ  $x_1$  и  $x_2$  можно принять равной

$$(122) \quad x_2 - x' = \frac{x_2 - x_1}{2}.$$

Ту же самую величину методической ошибки можно принять при анализѣ случайнаго образца, взятаго изъ большой массы кристалловъ, когда перемѣшиваніе во время кристаллизаціи регулировалось такъ, что всѣ кристаллы находились въ одинаковыхъ условіяхъ кристаллизаціи.

## § 2. Образованіе смѣшанныхъ кристалловъ при охлажденіи насыщенныхъ растворовъ.

Пусть ненасыщенный смѣшанный растворъ, масса котораго принимается равной 1, и въ которомъ отношеніе количества солей равно  $u$ , дѣлается насыщеннымъ послѣ охлажденія его до температуры  $T_1$ , при чемъ отношеніе количества солей въ первыхъ кристаллахъ выдѣляющихся при этой температурѣ пусть равно  $x_1$ ; тогда при дальнѣйшемъ охлажденіи раствора, теперь уже насыщеннаго, будетъ продолжаться выдѣленіе кристалловъ. Вслѣдствіе этого,

конечно, будетъ измѣняться отношеніе количества солей въ растворѣ, которое при нѣкоторой температурѣ  $T_2$  ( $< T_1$ ), послѣ выдѣленія кристалловъ въ количествѣ  $m$  гр., пусть равно  $y_2$ ; тогда отношеніе количества солей въ кристаллахъ, уравновѣшенныхъ при температурѣ  $T_2$  съ растворомъ нѣсколько измѣненнаго состава, будетъ равняться нѣкоторой дроби  $x_2$ .

Величина методической ошибки концентраціи кристалловъ, полученныхъ по этому способу, очевидно зависитъ отъ величины разности  $x_2 - x_1$ , а наша задача, слѣдовательно, заключается въ нахожденіи значенія этой разности при заданномъ количествѣ кристалловъ.

Если допустимъ, что  $T_2$ ,  $y_2$ ,  $x_2$  и  $m$  отличаются отъ  $T_1$ ,  $y_1$ ,  $x_1$  и  $O$  на бесконечно-малыя величины  $\delta T$ ,  $\delta y$ ,  $\delta x$  и  $\delta m$ , то для  $\delta m$  мы можемъ написать уже выведенное нами ур-іе ((114) стр. 150):

$$(123) \quad \delta m = \frac{\delta y}{y_2 - x_2}.$$

При условіи постоянства давления ( $dp=0$ ) ур-іе (115) (стр. 151) переходитъ въ слѣдующее:

$$(124) \quad \delta y = \frac{\partial y}{\partial x} \delta x + \frac{\partial y}{\partial T} \delta T.$$

Послѣ подстановки (124) въ (123) получимъ:

$$(125) \quad \delta m = \frac{1}{y_2 - x_2} \left( \frac{\partial y}{\partial x} \delta x + \frac{\partial y}{\partial T} \delta T \right).$$

Для очень близкихъ значеній  $x_1$  и  $x_2$  частныя производныя, встрѣчающіяся въ (125), можно разсматривать постоянными и вмѣсто  $\delta y$ ,  $\delta x$ , и  $\delta T$

написать  $\Delta y$ ,  $\Delta x$  и  $\Delta T$ . Тогда (125) послѣ интегрирования даетъ

$$(126) \quad m = \frac{1}{y_2 - x_2} \left( \frac{\Delta y}{\Delta x} (x_2 - x_1) + \frac{\Delta y}{\Delta T} (T_2 - T_1) \right),$$

откуда

$$(127) \quad x_2 - x_1 = \left( m (y_2 - x_2) - (T_2 - T_1) \left( \frac{\Delta y}{\Delta T_x} \right) \right) \left( \frac{\Delta x}{\Delta y} \right)_T.$$

Это ур-іе отличается отъ ур-ія (120), которое было выведено для предѣловъ неоднородности см-ныхъ кр-ловъ, полученныхъ путемъ изотермическаго испаренія насыщенныхъ растворовъ, только присутствіемъ въ (127) члена  $(T_2 - T_1) (\Delta y / \Delta T)_x$ .

Изслѣдуемъ это уравненіе. Такъ какъ выборъ соли, концентрація которой выражается черезъ  $x$  и  $y$ , зависитъ отъ насъ, то мы всегда можемъ устроить такъ, чтобы  $y_2 - x_2 > 0$ . По условіямъ опыта  $T_2 - T_1 < 0$ ; слѣдовательно, знакъ частнаго  $(\Delta y / \Delta T)_x$  будетъ рѣшать вопросъ относительно того, будетъ ли второй членъ въ большихъ скобкахъ больше, или меньше нуля.

Если  $(\Delta y / \Delta T)_x > 0$ , т. е. если  $y$  (при  $x = \text{konst.}$ ) есть возрастающая функція отъ  $T$ , то второй членъ слѣдуетъ прибавить къ первому; если же  $(\Delta y / \Delta T)_x < 0$ , то второй членъ слѣдуетъ вычесть изъ перваго. Въ первомъ случаѣ методическая ошибка будетъ больше, а во второмъ случаѣ меньше методической ошибки, вычисляемой по формулѣ (120) для см-ныхъ кр-ловъ, полученныхъ путемъ изотермическаго испаренія насыщеннаго раствора, если  $m$  во всѣхъ случаяхъ имѣеть одно и то же значеніе. Если, наконецъ,

$(\Delta y/\Delta T)_x = 0$ , т. е. если изъ раствора съ даннымъ отношеніемъ количества солей при всѣхъ температурахъ выдѣляются кристаллы одинаковаго состава, то второй членъ на правой сторонѣ ур-ія (127) равенъ нулю, и мы получимъ прежнее уравненіе (120).

Итакъ, знакъ частнаго  $(\Delta y/\Delta T)_x$  на основаніи ур-ія (127) позволяетъ рѣшить, который изъ рассмотренныхъ нами способовъ практическаго полученія см-ныхъ кр-ловъ въ данномъ случаѣ заслуживаетъ преимущества, если дѣло идетъ о полученіи по возможности однороднаго матеріала.

На счетъ зависимости отношенія количества солей въ растворѣ отъ температуры при постоянномъ  $x$  въ литературѣ не существуетъ данныхъ. Поэтому были поставлены опыты съ комбинаціей  $\text{Na}_2(\text{Cr}_2\text{S}_4)\text{O}_4$  при  $0^\circ$ , для которой уже имѣлись данныя растворимости при  $14^\circ$ . Однако, прежде чѣмъ перейти къ разбору этихъ опытовъ, слѣдуетъ еще преобразовать ур-іе (127) такимъ образомъ, чтобы сюда входили имѣющіяся опытные данныя.

Начальная температура выдѣленія кристалловъ  $T_1$  обыкновенно не опредѣляется. Зато анализъ фазъ даетъ нѣкоторыя величины, которыя въ ур-іи (127) не встрѣчаются и которыя могутъ служить для вычисленія разности  $T_2 - T_1$ ; это — содержаніе воды въ насыщенномъ растворѣ и въ кристаллахъ. Концентрація же воды въ растворѣ ( $k$ ), очевидно, есть нѣкоторая функція отношенія количества солей въ растворѣ ( $y$ ), температуры ( $T$ ) и давленія ( $p$ ); эта функція при постоянномъ давленіи пусть дается въ такомъ видѣ:

$$(128) \quad \delta k = \frac{\partial k}{\partial y} \delta y + \frac{\partial k}{\partial T} \delta T,$$

откуда послѣ интегрированія получается

$$(129) \quad T_2 - T_1 = \left( (k_2 - k_1) - (y_2 - y_1) \left( \frac{\Delta k}{\Delta y} \right)_T \right) \left( \frac{\Delta T}{\Delta k} \right)_y.$$

Изъ величинъ, встрѣчающихся на правой сторонѣ этого уравненія, непосредственно опредѣляются только  $k_2$  и  $y_2$ . Нетрудно, однако, вычислить разности  $k_2 - k_1$  и  $y_2 - y_1$  при помощи другихъ имѣющихся данныхъ опыта.

На стр. 88—89 было выведено такое ур-іе:

$$(130) \quad \frac{m}{l} = \frac{k' - k_n}{k_n - k_m},$$

при чемъ буквы имѣли слѣдующія значенія:

$m$  — масса кристалловъ

$l$  — „ раствора

$k_1$  — содержаніе воды въ растворѣ

$k_n$  — „ „ въ системѣ

$k_m$  — „ „ въ кристаллахъ.

Если въ ур-іе (130) подставимъ для данного случая:

$$(131) \quad \begin{aligned} m &= m \\ l &= l - m \\ k_1 &= k_2 \\ k_n &= k_1 \\ k &= k_m, \end{aligned}$$

то ур-іе (130) приметъ такой видъ:

$$(132) \quad \frac{m}{l - m} = \frac{k_2 - k_1}{k_1 - k_m},$$

откуда

$$(133) \quad k_2 - k_1 = m(k_2 - k_m).$$

Для вычисления разности  $y_2 - y_1$  воспользуемся пропорцией:

$$(134) \quad \frac{y_1 - x_2}{y_2 - x_2} = \frac{k_1 - k_m}{k_2 - k_m},$$

правильность которой легко усматривается из соответствующей диаграммы с осями  $У$  и  $К$ . Решение этого ур-я относительно  $y_1$  и вычитание результата из  $y_2$  дает:

$$(135) \quad y_2 - y_1 = (y_2 - x_2) \frac{k_2 - k_1}{k_2 - k_m},$$

откуда на основании (133) получается чрезвычайно простое соотношение:

$$(136) \quad y_2 - y_1 = m(y_2 - x_2).$$

Послѣ подстановки ур-ий (133) и (136) въ ур-е (129), послѣднее принимаетъ слѣдующій окончательный видъ:

$$(137) \quad T_2 - T_1 = m \left( (k_2 - k_m) - (y_2 - x_2) \left( \frac{\Delta k}{\Delta y} \right)_T \right) \left( \frac{\Delta T}{\Delta k} \right)_y.$$

Что касается частныхъ  $(\Delta y / \Delta T)_x$ ,  $(\Delta x / \Delta y)_T$ ,  $(\Delta k / \Delta y)_T$  и  $(\Delta T / \Delta k)_y$ , то они могутъ быть найдены проще всего графически. На основании диаграммъ сь осями  $X$  и  $У$ ,  $У$  и  $К$ , начерченныхъ для температуръ опыта  $T_1$  и  $T_2$ , составляютъ таблички для этихъ частныхъ, по которымъ потомъ чертятъ кривыя  $(\Delta y / \Delta T)_x = f(x)$ ,  $(\Delta x / \Delta y)_T = f_1(y)$ ,  $(\Delta k / \Delta y)_T = f_2(y)$  и  $(\Delta k / \Delta T)_y = f_3(y)$ . По этимъ кривымъ отыскиваются значенія частныхъ, необходимыя для вычисления методической ошибки по формуламъ (127) и (137).

### § 3. Образование смѣшанныхъ кристалловъ при изотермической кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ.

Процессъ образования см-ныхъ кр-ловъ путемъ изотермической кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ съ теоретической точки зрѣнія равносильно только что разобранному случаю полученія ихъ по способу охлажденія насыщенныхъ растворовъ. Это явствуетъ изъ слѣдующаго.

Переходъ раствора насыщеннаго при температурѣ  $T_1$ , въ которомъ  $y = y_1$  и  $k = k_1$ , въ неоднородную систему, состоящую изъ кристалловъ состава  $x_2$  и раствора насыщеннаго ими при  $T_2$  ( $< T_1$ ), въ которомъ  $y = y_2$  и  $k = k_2$ , можетъ произойти двоякимъ образомъ: или путемъ охлажденія раствора до  $T_2$  и одновременной кристаллизаціи, или же путемъ охлажденія раствора до  $T_2$ , при чемъ онъ становится пересыщеннымъ, и путемъ послѣдующей за тѣмъ изотермической кристаллизаціи. Во всякомъ случаѣ достигается одно и то же конечное состояніе равновѣсія, такъ что на первый взглядъ можетъ показаться, будто наша формула (127) годится для вычисленія методической ошибки концентраціи и такихъ см-ныхъ кр-ловъ, которые получаютъ при изотермической кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ. Однако, непримѣнимость этой формулы въ послѣднемъ случаѣ видна изъ того, что къ тому же состоянію равновѣсія можно притти еще и третьимъ способомъ, состоящимъ, напр., въ слѣдующемъ.

Къ раствору прибавляютъ столько воды, что онъ послѣ охлажденія до  $T_2$  какъ разъ дѣлается насыщеннымъ. Затѣмъ путемъ изотермическаго испаренія отнимаютъ у системы какъ разъ то количество воды, которое было прибавлено раньше, при чемъ отношеніе количества солей въ растворѣ вслѣдствіе выдѣленія кристалловъ измѣняется отъ  $u_1$  до  $u_2$ ; концентрація кристалловъ, уравновѣшенныхъ съ окончательнымъ растворомъ, тогда будетъ равняться  $x_2$ .

Хотя, такимъ образомъ, съ теоретической точки зрѣнія безразлично, по какому способу получаютъ см-ные кр-лы изъ даннаго раствора, лишь бы они находились въ равновѣсіи съ однимъ и тѣмъ же окончательнымъ растворомъ, однако мы знаемъ, что въ истинномъ равновѣсіи съ растворомъ у практически полученныхъ см-ныхъ кр-ловъ находится только внѣшній слой послѣднихъ, между тѣмъ какъ ядро каждаго кристалла по своему составу въ общемъ отличается отъ наружныхъ слоевъ. Въ случаѣ кристаллизаціи раствора во время охлажденія его, первые кристаллы, выдѣляющіеся при  $T_1$ , имѣютъ другой составъ нежели первые кристаллы, появляющіеся при  $T_2$  въ растворѣ съ тѣмъ же отношеніемъ количества солей  $u_1$ . Только тогда, когда  $(\Delta u / \Delta T)_x = 0$ , способъ полученія см-ныхъ кр-ловъ и на практикѣ не имѣетъ никакого вліянія на ихъ валовой составъ.

Что же касается концентраціи первыхъ кристалловъ, выдѣляющихся на самомъ дѣлѣ изъ пересыщеннаго раствора, то графическій методъ, основанный на примѣненіи функции  $\zeta$  и изложенный на

стр. 23—55, для рѣшенія этого вопроса не примѣнимъ потому, что онъ приуроченъ къ рѣшенію вопросовъ о равновѣсіи фазъ, между тѣмъ какъ во время кристаллизаціи пересыщенного раствора о равновѣсіи и не можетъ быть рѣчи. Единственное, что съ теоретической точки зрѣнія можно сказать на этотъ счетъ, состоитъ въ томъ, что значеніе функции  $\zeta$  для такой системы во время кристаллизаціи должно уменьшаться. Точно такъ же и экспериментальная техника пока еще не въ состояніи дать положительнаго отвѣта на поднятый вопросъ.

Въ виду того, что методическая ошибка концентраціи см-ныхъ кр-ловъ, полученныхъ путемъ изотермической кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ, не доступна вычисленію, рекомендуется при практическомъ полученіи см-ныхъ кр-ловъ по возможности избѣгать образованія пересыщенныхъ растворовъ.

#### § 4. Примѣры.

##### 1. $\text{Na}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при $14^\circ$ .

Смѣшанные кристаллы этой комбинаціи получались путемъ испаренія растворовъ разной концентраціи ( $y$ ), помѣщенныхъ въ замкнутомъ со всѣхъ сторонъ воздушномъ пространствѣ водяного термостата. Рядомъ съ кристаллизаціонными чашками были поставлены другія чашки съ концентрированной сѣрной кислотой. Растворы при частомъ перемѣшиваніи предохранялись отъ пересыщенія заблаговременнымъ зараженіемъ кристалликами  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Такъ

какъ температура воды въ термостатѣ, окруженномъ со всѣхъ сторонъ изолирующимъ матеріаломъ, была весьма близка къ комнатной, то она безъ всякихъ специальныхъ регулирующихъ приспособленій въ теченіе нѣсколькихъ недѣль оставалась постоянной въ предѣлахъ  $\pm 0,1^{\circ}$ .

Для анализа растворовъ бралось пипеткой необходимое для анализа количество данного раствора (1—2 гр., смотря по концентраціи). Чтобы въ пипетку не попадали мелкіе кристаллики, нижнее ея отверстіе было покрыто сложною нѣсколько разъ кисеею. Что же касается самаго анализа, то опредѣленіе воды какъ въ растворахъ, такъ и въ кристаллахъ, производилось систематическимъ обезвоживаніемъ взвѣшенныхъ количествъ въ платиновыхъ тигляхъ, при чемъ главная масса воды выпаривалась при  $100^{\circ}$  на водяной ваннѣ. Обезвоживаніе заканчивалось нагрѣваніемъ тиглей, поставленныхъ на кусокъ асбестовой папки, надъ открытымъ пламенемъ, которое постепенно увеличивалось, и наконецъ плавленіемъ сухихъ солей.

Анализъ каждаго раствора и полученныхъ оттуда см-ныхъ кр-ловъ производился одновременно въ двухъ порціяхъ; средняя ошибка при опредѣленіи воды въ растворахъ составляла  $\pm 0,15$  мол.  $H_2O$  на 1 мол. сухихъ солей.

Содержаніе хромовой кислоты въ обезвоженныхъ смѣсяхъ солей (взвѣш. количество 0,2—0,4 гр.) опредѣлялось возстановленіемъ хромовой кислоты закисной солью желѣза и титрованіемъ избытка по-

слѣдней хамелеономъ (1 дѣленіе бюретки = 0,005 куб. сант.). Конѣцъ реакціи точно узнавался по почти совершенному дополнительному обезцвѣчиванію (послѣ возстановленія) зеленыхъ растворовъ краснымъ хамелеономъ.

Ошибка опредѣленія хромовой кислоты только въ рѣдкихъ случаяхъ превышала  $\pm 0,001$  мол.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  на 1 мол.  $\text{Na}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$ .

Результаты анализовъ, перечисленные на молекулярныя единицы, сопоставлены въ таблицѣ 1, гдѣ они помѣщены въ столбцахъ I, II и III. Частныя  $\Delta x'/\Delta y$  въ столбцѣ V получены слѣдующимъ образомъ. По изотермѣ отношеній, начерчен-

Т а б л и ц а 1.

No	I. Растворы $\text{K}_2$	II. $\text{Y}_2$	III. Кри- сталлы $\text{X}'_2$	IV. $\text{Y}_2 - \text{X}'$	V. $\Delta x'/\Delta y$	VI. $\Delta x$	VII. $\text{X}_2$	VIII. $m$
1	64,9	—	—	—	—	—	—	—
2	51,4	0,379	0,042	0,337	0,15	0,000	0,042	0,396
3	44,8	0,510	0,066	0,444	0,3	0,001	0,067	0,150
4	34,1	0,688	0,162	0,526	0,9	0,002	0,164	0,042
5	27,3	0,781	0,270	0,511	1,8	0,005	0,275	0,021
6	24,3	0,811	0,334	0,477	2,3	0,005	0,339	0,018
7	22,1	0,833	0,394	0,439	2,8	0,006	0,400	0,016
8	19,4	0,884	0,559	0,325	4,3	0,007	0,566	0,014
9	18,0	0,903	0,677	0,226	5,3	0,006	0,683	0,017
10	16,9	0,934	0,833	0,101	5,3	0,003	0,836	0,037
11	16,8	0,942	0,873	0,069	4,7	0,002	0,875	0,062
12	16,4	0,949	0,913	0,036	3,5	0,001	0,914	0,155
13	15,5	1,000	1,000	—	—	—	—	—

ной въ большомъ масштабѣ (1 mm = 0,005 мол.), была составлена таблица, которая содержала значенія  $x'$ , соответствующія  $y_1=0,040$ ,  $y_2=0,050$ ,  $y_3=0,060$  и т. д. Послѣ вычисленія отношеній  $\Delta x'/\Delta y$  по общей схемѣ:

$$(138) \quad \frac{\Delta x'_n}{\Delta y_n} = \frac{x'_{n+1} - x'_{n-1}}{y_{n+1} - y_{n-1}}$$

была начерчена кривая  $\Delta x'/\Delta y = f(y)$ , по которой отыскивались значенія частнаго  $\Delta x'/\Delta y$ , помѣщенные въ столбцѣ V.

Для вычисленія методической ошибки  $\Delta_x$  (см. столбецъ VI) по формуламъ (120) и (122) послужили слѣдующія данныя. Въсь растворовъ съ кристаллами (S) равнялся 250—300 гр.; кристалловъ (K) было получено всего 2—3 гр. Отсюда масса кристалловъ  $m$ , выраженная въ доляхъ массы системы, равняется  $K/S=0,01$ , и мы, такимъ образомъ, получаемъ для  $\Delta_x$  слѣдующее выраженіе:

$$(139) \quad \Delta_x = 0,005 (y_2 - x') \Delta x'/\Delta y.$$

Въ столбцѣ VII даны исправленныя значенія концентраціи кристалловъ  $x_2$ .

Наконецъ, числа послѣдняго столбца VIII обозначаютъ то отношеніе массы кристалловъ къ массѣ всей системы, при которомъ методическая ошибка равняется 1%, т. е. при которомъ  $\Delta_x = 0,01$ . При вычисленіи по формуламъ (122) и (119), такимъ образомъ, вмѣсто  $x_2 - x_1$  слѣдуетъ подставить 0,02, такъ что

$$(140) \quad m = 1 : [50 (y_2 - x') \Delta x'/\Delta y].$$

При теоретическомъ вычисленіи методической ошибки въ предыдущихъ параграфахъ было сдѣлано

предположеніе, что функція  $y = f(x)$  дана въ своемъ истинномъ видѣ, а между тѣмъ мы въ данномъ случаѣ при вычисленіи значеній величины  $\Delta_x$  пользовались практически найденной кривой  $y = f(x')$ , которая не совпадаетъ съ теоретической. Теперь посмотримъ, какое вліяніе имѣетъ примѣненіе нѣсколько ошибочныхъ значеній частнаго  $\Delta x'/\Delta y$  и разности  $y_2 - x'$  вмѣсто значеній теоретическаго частнаго  $\Delta x/\Delta y$  и теоретической разности  $y_2 - x_2$ , напр. на величину вычисляемой ошибки  $\Delta_x$ . Если повторить указанные вычисления на основаніи исправленныхъ значеній  $x_2$ , помѣщенныхъ въ столбцѣ VII, то въ самомъ невыгодномъ случаѣ (No. 8) вмѣсто  $\Delta_x = 0,0070$  получается 0,0069, такъ что число 0,007, находящееся въ таблицѣ, съ достаточной точностью равняется величинѣ методической ошибки.

При сравненіи хода измѣненія чисель въ столбцахъ IV, V и VI можно замѣтить, что максимальная ошибка (No. 8, столб. VI) получается далеко не тогда, когда разность между отношеніемъ количества солей въ растворѣ и въ кристаллахъ  $y_2 - x'$  достигаетъ своего максимума (No. 4 столб. IV), какъ обыкновенно полагаютъ<sup>1)</sup>. Но величина ошибки, какъ показываетъ формула (120), зависитъ при постоянствѣ  $m$ , кромѣ разности  $y_2 - x_2$ , еще и отъ направленія изотермы отношеній въ данной ея точкѣ.

<sup>1)</sup> Привожу дословно цитату изъ статьи van Euk'a [27], работавшаго подъ руководствомъ Roozeboom'a:

„Da, wie es sich bald ergab, die Linien  $C_s$  und  $C_l$  ( $C_l$  ist die Konzentration in der Flüssigkeit,  $C_s$  die Konzentration der festen Mischung) sehr verschieden waren, war es notwendig zu sorgen, dass sich nur eine beschränkte Quantität anschied.“

Для вычисленія условія максимума величины  $\Delta_x$  при  $m = \text{konst.}$  въ зависимости отъ  $y$  напишемъ:

$$(141) \quad \begin{aligned} y_2 - x_2 &= u = f_1(y), \\ \Delta x / \Delta y &= v = f_2(y). \end{aligned}$$

Тогда (120) принимаетъ такой видъ:

$$(142) \quad \Delta_x = a \cdot uv = F(y),$$

а условіемъ максимума функціи (142) является слѣдующее:

$$(143) \quad \frac{\delta \Delta_x}{\delta y} = au \frac{\delta v}{\delta y} + av \frac{\delta u}{\delta y} = 0.$$

Такъ какъ  $\delta v / \delta y$  и  $\delta u / \delta y$ , какъ видно изъ таблицы, одновременно не равны нулю, но вблизи максимума  $\delta v / \delta y < 0$ , между тѣмъ какъ  $\delta u / \delta y > 0$ , то ур-іе (143) даетъ:

$$(144) \quad \delta u / u = \delta v / v,$$

откуда послѣ интегрированія получается

$$(145) \quad u = C v.$$

Значеніе постояннаго множителя  $C$  въ (145) зависитъ отъ выбора единицъ, въ которыхъ выражаются  $u$  и  $v$ . Мы всегда можемъ подобрать единицы такими, что  $C = 1$ . Тогда послѣ подстановки (141) въ (145) послѣднее уравненіе принимаетъ такой видъ:

$$(146) \quad y_2 - x_2 = \Delta x / \Delta y.$$

Вотъ условіе максимума функціи  $\Delta_x = F(y)$ .

Въ данномъ случаѣ максимумъ лежитъ между No. 7 и 8. На графическомъ изображеніи кривыхъ (141) получается точка пересѣченія при  $y_2 = 0,863$  и  $y_2 - x_2 = 0,375$ , или  $\Delta x' / \Delta y = 3,75$ , откуда  $\Delta_x = 0,007$ . Болѣе точныя вычисленія даютъ слѣдующія числа:

$$\text{No. 7} \quad \Delta_x = 0,00615$$

$$\Delta_x \text{ max.} = 0,00703$$

$$\text{No. 8} \quad \Delta_x = 0,00700,$$

откуда видно, что найденное значение действительно есть максимумъ.

На основаніи чиселъ послѣдняго столбца (VIII) можно вычислить, какое количество кристалловъ, однородныхъ въ предѣлахъ 1%, можно получить изъ даннаго количества раствора извѣстной концентрации. Для того, чтобы получить одинаковыя количества см-ныхъ кр-ловъ, напр. въ случаѣ No. 7 и 8, слѣдуетъ брать приблизительно въ десять разъ больше раствора чѣмъ въ случаяхъ No. 3 и 12.

## 2. (Tl, K) ClO<sub>3</sub> при 10° по Roozeboom'у.

Покажемъ еще на одномъ примѣрѣ примѣненіе нашихъ формулъ (120) и (146). Первый примѣръ, иллюстрирующий зависимость между отношеніемъ количества солей въ растворѣ и въ кристаллахъ, далъ Roozeboom [26] въ видѣ таблицы растворимости см-ныхъ кр-ловъ изодиморфной комбинаціи (Tl, K) ClO<sub>3</sub>, которая воспроизведена въ видѣ таблицы 2.

Т а б л и ц а 2.

No. по Roozeboom'у.	Y <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> — X <sub>2</sub>	Δx/Δy	Δ <sub>x</sub>	
I	—	—	—	—	—	
II	0,4513	0,0200	0,4313	0,04	0,00019	
III	0,8361	0,1261	0,7100	0,5	0,00036	
IV	0,9123	0,2501	0,6622	3,7	0,00245	
V	0,9326	0,3630	0,9793	0,5694 — 0,0469	5,6 2,2	0,00319 — 0,0001
VI	0,9322					
VII	0,9420	0,9928	— 0,0508	0,8	0,00004	
VIII	0,9427	0,9960	— 0,0533			
IX	0,9581	0,9962	— 0,0381	0,2	0,000006	
X	0,9756	0,9967	— 0,0211	0,14	0,000003	
XI	1,00	1,00	—	—	—	

Раствора бралось каждый разъ приблизительно 1 Ltr. (уд. вѣсъ растворовъ=1,02—1,03); кристалловъ же получалось всего только 1—2 гр., откуда  $m=0,002$ . Для  $\Delta_x$  по (120) и (122), такимъ образомъ, получается такое уравненіе:

$$(147) \quad \Delta_x = 0,001 (y_2 - x_2) \Delta_x / \Delta y.$$

На счетъ чиселъ, относящихся къ равновѣсію растворовъ съ кристаллами по типу  $TiClO_3$  (см. No. I—V), замѣтимъ слѣдующее. Хотя разность  $y_2 - x_2$  въ крайнемъ случаѣ (No. III) доходить до 0,71, тѣмъ не менѣе ошибка въ этомъ случаѣ еще приблизительно въ десять разъ меньше максимальной (см. No. V). Однако, такъ какъ въ тождественныхъ растворахъ V и VI образуются два рода кристалловъ, то составъ раствора не измѣняется во время кристаллизаціи, и ошибка на самомъ дѣлѣ равняется нулю, если только растворъ съ самага начала имѣетъ концентрацію общаго раствора (No. V—VI). Если же допустить, что кристаллы типа  $KClO_3$ , содержащія 0,9793 мол.  $KClO_3$  (No. VI), еще не образовались, и что кристаллы типа  $TiClO_3$  съ 0,3630 мол.  $KClO_3$  (No. VI) анализировались какъ разъ въ тотъ моментъ, когда растворъ принялъ концентрацію 0,9324 (=средн. изъ No. V и VI), то ошибка дѣйствительно существуетъ.

Экстраполированіе всего только на 0,0076 мол. (=0,76 мол. %) показываетъ, что максимумъ ошибки находился бы недалеко отъ No. V, а именно при  $y_2=0,934$ , гдѣ она достигла бы значенія  $\Delta_x=0,00325$ ; при  $y_2=0,940$  ошибка  $\Delta_x=0,00318$ .

Такъ какъ Roozeboom не даетъ величины возможныхъ погрѣшностей анализа <sup>1)</sup>, то мы прямо ничего не можемъ сказать объ отношеніи величины методической ошибки  $\Delta_x$  къ погрѣшностямъ анализа. van Euk, который работаль въ лабораторіи Roozeboom'a по тому же методу [27], сообщаетъ свои числа полученные съ чистымъ  $\text{TiNO}_3$ , а именно 100,0 и 99,7%. Если на основаніи близкихъ мол. вѣсовъ ( $\text{TiClO}_3=287,5$ ,  $\text{TiNO}_3=266$ ) допустить ту же самую аналитическую ошибку у Roozeboom'a, то она составляетъ приблизительно 2 единицы третьяго знака, т. е. аналитическая ошибка того же порядка, какъ и максимальная методическая ошибка способа полученія см-ныхъ кр-ловъ. Если еще прибавить, что методическая ошибка въ случаѣ кристалловъ типа  $\text{KClO}_3$  (No. VI—X) составляетъ въ самомъ невыгодномъ случаѣ (No. VI) только 1 единицу четвертаго знака, то мы должны констатировать, что Roozeboom имѣлъ въ рукахъ дѣйствительно весьма однородный матеріаль.

### 3. $\text{Na}_2(\text{Cr, S})\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при $0^\circ$ .

Покажемъ на этомъ примѣрѣ примѣненіе нашихъ формулъ (127) и (137), выведенныхъ для вычисленія величины методической ошибки концентраціи см-ныхъ кр-ловъ, полученныхъ путемъ охлажденія насыщенныхъ растворовъ.

<sup>1)</sup> Roozeboom въ примѣчаніи (I. с. стр. 532) сообщаетъ на счетъ точности анализа только то, что примѣняемый методъ (т. е. осажденіе  $\text{Ti}$  въ горячемъ растворѣ избыткомъ  $\text{KJ}$  въ видѣ  $\text{TiJ}$  и кипяченіе; фильтрованіе остывшаго раствора) „весьма точенъ“ (sehr genau).

Постановка опытовъ была слѣдующая. Смѣшанные растворы, находящіеся въ количествѣ 500—600 гр. въ стекляныхъ колбахъ, охлаждались въ тающемъ льду до  $0^{\circ}$ , при чемъ температура ихъ отсчитывалась по находящемуся въ нихъ термометру. Содержаніе воды въ растворахъ послѣ предварительныхъ опытовъ регулировалось такъ, что при кристаллизаціи выдѣлялось всего только 2—3 гр. кристалловъ. Кристаллики  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , заблаговременно брошенные въ растворы, мѣшали ихъ пересыщенію. Въ теченіе 1—3 часовъ растворы держались при  $0^{\circ}$ , послѣ чего кристаллы отдѣлялись отъ растворовъ. Анализъ растворовъ и кристалловъ описанъ на стр. 162—163.

Результаты анализовъ сопоставлены въ столбцахъ I—III таблицы 3 (стр. 171), построенной точно такъ же, какъ и таблица 1 на стр. 163. Разность  $T_2 - T_1$ , помѣщенная въ VI столбцѣ, вычислялась по формулѣ (137), а ошибка  $\Delta_x$  по формуламъ (127) и (122). Такъ какъ  $m$ , т. е. масса кристалловъ, выраженная въ доляхъ массы системы, равняется 0,005, для  $\Delta_x$  приходится употреблять слѣдующее ур-іе:

$$(148) \quad \Delta_x = \frac{1}{2} \left( 0,005(y_2 - x_2) - (T_2 - T_1) \left( \frac{\Delta y}{\Delta T_x} \right) \right) \left( \frac{\Delta x}{\Delta y_T} \right).$$

Какъ видно изъ VIII столбца нашей таблицы, методическая ошибка еще не достигаетъ 1 мол.  $\%$ . А между тѣмъ на изотермахъ отношеній всѣхъ авторовъ, дающихъ такія діаграммы, можно констатировать, что нѣкоторыя точки, соотвѣтствующія отдѣльнымъ опредѣленіямъ, отклоняются отъ плавной кривой на

Т а б л и ц а 3.

No.	I $k_2$	II $y_2$	III $x_2$	IV $y_2 - x_2$	V $\Delta x / \Delta y$	VI $T_2 - T_1$	VII $\Delta y / \Delta T$	VIII $\Delta x$
1	162,1	0,000	0,000	—	—	—	—	—
2	122,6	0,415	0,048	0,367	0,2	-0,2	0,0000	0,000
3	95,0	0,596	0,096	0,500	0,4	0,2	0,0010	0,000
4	74,4	0,733	0,182	0,551	1,0	0,3	0,0018	0,001
5	60,5	0,800	0,263	0,537	1,5	0,3	0,0021	0,002
6	47,1	0,865	0,368	0,497	2,7	0,4	0,0022	0,004
7	40,5	0,896	0,525	0,371	5,7	0,4	0,0016	0,007
8	36,6	0,915	0,614	0,301	6,1	0,3	0,0014	0,006
9	34,0	0,930	0,714	0,216	5,5	0,2	0,0013	0,004
10	32,5	0,641	0,786	0,155	5,2	0,2	0,0013	0,003
11	30,8	0,960	0,870	0,090	4,2	0,1	0,0013	0,002
12	28,4	1,000	1,000	—	—	—	—	—

большія значенія чѣмъ 1%. Это замѣчается даже на изотермѣ отношеній Roozeboom'a для (K, T)  $\text{SiO}_2$ , хотя всѣ условія, гарантирующія однородность см-ныхъ кр-ловъ, повидимому, были выполнены. Отсюда мы должны заключить, что сверхъ упомянутыхъ нами источниковъ погрѣшностей существуютъ еще другіе, которые отъ насъ скрываются.

Итакъ, хотя мы въ настоящее время еще не въ состояніи установить функціональной зависимости между отношеніемъ количества изоморфныхъ солей въ растворѣ и концентраціей солей въ кристаллахъ съ такой точностью, какъ напр. коэффициентъ расширенія жидкостей, но намъ по крайней мѣрѣ удалось показать, что тотъ источникъ погрѣшностей, который обыкновенно считаютъ самымъ опаснымъ, далеко не играетъ той роли, которую ему до сихъ поръ приписывали.

## Глава III.

### Экспериментальные примѣры для типовъ расщепленія.

Такъ какъ изслѣдователи изоморфизма только сравнительно недавно начали обращать вниманіе на вліяніе температуры на явленія, которыя связаны съ полной или неполной изоморфной смѣсимостью, то въ богатой литературѣ по вопросу объ изоморфизмѣ можно найти лишь сравнительно мало данныхъ, могущихъ служить подтвержденіемъ вышеизложенной теоріи въ томъ или иномъ направленіи.

Однимъ изъ первыхъ примѣровъ, приведенныхъ авторомъ въ пользу его теоріи, является комбинація  $(Mn, Cu)SO_4$ . Благодаря тому обстоятельству, что различные изслѣдователи работали съ этой комбинаціей при различныхъ температурахъ, авторъ [28] былъ въ состояніи указать на принадлежность этой комбинаціи къ I группѣ, а въ частности къ типу 2. Такъ какъ по этому поводу возникли недоразумѣнія между авторомъ и г-номъ Stortenbeker'омъ, то этотъ примѣръ въ послѣдствіи былъ снова обработанъ въ нашей лабораторіи.

Второй примѣръ, діаграмму котораго можно построить на основаніи литературныхъ данныхъ, былъ найденъ въ видѣ комбинаціи  $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{SO}_4$ , которая представляетъ воспроизведеніе типа 14.

Наконецъ, г-нь Р. Заменъ по предложенію и подъ руководствомъ автора изслѣдовалъ комбинацію  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{SO}_4$ , которая въ предѣлахъ между 0 и  $40^\circ$  относится къ типамъ 4 и 15.

### 1. $\text{MnSO}_4$ и $\text{CuSO}_4$ .

На основаніи сказаннаго въ заключеніи теоретической части (стр. 127—128) прежде всего сопоставимъ гидраты, извѣстные у солей-компонентовъ въ чистомъ видѣ.

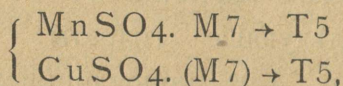
У сѣрноокислаго марганца по Cottrell'у [29] встрѣчаются слѣдующіе гидраты: между кріоточкой— $10\frac{1}{2}^\circ$  и  $+9^\circ$  моноклинической гептагидратъ; между  $+9$  и  $26^\circ$  триклинической пентагидратъ, изоморфный съ обыкновеннымъ мѣднымъ купоросомъ<sup>1)</sup>; при  $26^\circ$  появляется ромбическій гидратъ съ 4  $\text{H}_2\text{O}$ , который, однако, оказывается устойчивымъ только въ весьма ограниченномъ температурномъ интерваллѣ, который вѣроятно меньше одного градуса, и наконецъ гидратъ съ одной частицею  $\text{H}_2\text{O}$ .

Мѣдный купоросъ кристаллизуется въ предѣлахъ отъ кріоточки— $1,6^\circ$  до  $105^\circ$  въ видѣ общеизвѣстнаго триклиническаго пентагидрата, который при  $105^\circ$

<sup>1)</sup> Прямое превращеніе моноклинич. гептагидрата въ триклинической пентагидратъ при расщепленіи перваго наблюдалось авторомъ приблизительно при  $+10^\circ$  (см. Zeitschr. f. physikal. Chem. 40, 572. 1902).

по Étard'у [30] путемъ расщепленія превращается въ гидратъ съ  $3\text{H}_2\text{O}$ . Lecoq de Boisbaudran [31] получилъ моноклинический гидратъ  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ , заражая пересыщенные растворы мѣднаго купороса кристалликами монокл. солей  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$  или  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ . Хотя  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$  въ устойчивомъ видѣ при обыкновенныхъ условіяхъ не получается, все-таки по аналогіи съ марганцовымъ купоросомъ можно предположить, что этотъ гидратъ при достаточно низкихъ температурахъ окажется болѣе устойчивымъ чѣмъ гидратъ съ  $5 \text{H}_2\text{O}$ .

Если ограничиться температурами ниже  $26^\circ$ , то можно написать схему этой комбинаціи въ такомъ видѣ:



при чемъ символы M7 и T5, заимствованные у Lecoq de Boisbaudran'a, обозначаютъ моноклинический гептагидратъ и триклинический пентагидратъ; скобки, въ которыя заключенъ символъ M7, указываютъ на неустойчивость соответствующаго гидрата при обыкновенныхъ условіяхъ. Если не обратить вниманія на скобки, то рассматриваемая комбинація относится къ первой группѣ.

Что касается литературы см-ныхъ кр-ловъ данной комбинаціи, то до Retgers'a всѣ авторы, работавшіе съ этой комбинаціей, какъ Rammelsberg [32], Schäuuffele [33] и Weltzien [34], получали лишь триклиническіе пентагидраты. Retgers'у [35], который работалъ вѣроятно при  $8-12^\circ$ ,

впервые удалось, хотя и совершенно для него неожиданно, реализовать семиводные моноклинческие псевдоромбоэдры, послѣ чего имъ былъ полученъ цѣлый рядъ ихъ съ 4,92—37,8 мол. %  $\text{Cu}$ -купороса; пентагидраты на сторонѣ  $\text{Mn}$  заключали лишь 2,11%  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq}$ .

Вслѣдъ за тѣмъ Stortenbeker [36] получилъ при  $18^\circ$  кристаллы Т5 съ  $\text{O} = 10,5$  и  $22,9 = 100\%$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{aq}$  и М7 съ 16—23,5%  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$ ; кромѣ того Stortenbeker наблюдалъ, что кристаллы М7, лежащiе еще въ растворахъ, „лѣтомъ“ (т. е. при температурахъ выше  $18^\circ$ ) превращались въ Т5.

Наконецъ, авторъ [37] получилъ приблизительно при  $21^\circ$  сплошной рядъ кристалловъ Т5; гептагидратовъ при этой температурѣ не удалось получить.

Если принять во вниманiе, что  $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$  расщепляется при  $+9^\circ$ , и что  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{aq}$  кристаллизуется вѣроятно только при очень низкихъ температурахъ въ устойчивомъ видѣ, между тѣмъ какъ см-ные кр-лы того же гидрата съ 16—23,5%  $\text{Cu}$  устойчивы еще при  $18^\circ$ , то кристаллы М7 разсматриваемой комбинаци очевидно расщепляются по типу 2, которому свойственно существованiе максимума высшаго гидрата.

Какъ мы видѣли въ I. части (стр. 90), условiемъ максимума кривой расщепленiя является слѣдующее неравенство:

$$p' < a' < a'' < p'',$$

гдѣ  $a'$  и  $a''$  равняются отношенiю количества солей

въ см-ныхъ кр-лахъ высшаго гидрата, расщепляющихся при нѣкоторой температурѣ ниже максимальной, между тѣмъ какъ  $p'$  и  $p''$  соотвѣтственно равны отношенію количества солей въ продуктахъ расщепленія.

Если нанести данныя Stortenbeker'a на діаграмму съ осями У и К, то получается фиг. 38 (Табл. V), на которой треугольники  $M'N'L'$  и  $M''N''L''$  представляютъ собою проекціи тангенціальныхъ треугольниковъ на плоскость У, К. Какъ видно непосредственно изъ фигуры, условіе максимума, повидимому, въ данномъ случаѣ не исполнено, такъ какъ

$$p' < a' < p'' < a''.$$

Чтобы устранить разногласіе между требованиями теоріи и опытными данными г-на Stortenbeker'a, послѣдній предложилъ автору повторить его опыты. По просьбѣ автора г-нъ Д. К. Марцишевскій взялъ на себя опредѣленіе растворимости см-ныхъ кр-ловъ данной комбинаціи.

Растворимость опредѣлялась при  $0^{\circ}$  и  $17^{\circ}$ . Матеріаломъ для опытовъ послужили „чистые“ препараты, полученные отъ фирмы Kahlbaum. Постановка опытовъ была такая же, какъ и въ случаѣ полученія см-ныхъ кр-ловъ комбинаціи  $\text{Na}_2(\text{Cr,S})\text{O}_4$  (см. стр. 161 и 170).

Относительно внѣшняго вида полученныхъ при указанныхъ температурахъ см-ныхъ кр-ловъ надо замѣтить слѣдующее. Какъ уже указалъ Stortenbeker (I. с. стр. 109), хорошо образованные отдѣльные кристаллы получаютъ лишь въ растворахъ,

богатыхъ однимъ изъ компонентовъ, особенно же въ растворахъ богатыхъ  $\text{CuSO}_4$ . По мѣрѣ удаленія отъ этихъ растворовъ и приближенія къ среднимъ концентраціямъ, размѣры кристалловъ быстро уменьшаются и отдѣльные кристаллы легко собираются въ агрегаты; послѣднее особенно замѣтно на сторонѣ Mn. Изъ растворовъ среднихъ концентрацій даже при медленной кристаллизаціи получаютъ, наконецъ, кристаллы микроскопическихъ размѣровъ; отдѣльные кристаллы столь малы, что послѣ взбалтыванія цѣлыми часами они сидятъ въ растворѣ, не опускаясь на дно сосуда.

Сказанное относится, однако, повидимому лишь къ пентагидратамъ, такъ какъ гептагидраты изъ растворовъ близкихъ къ среднимъ концентраціямъ получались, особенно при медленной кристаллизаціи, въ видѣ хорошо образованныхъ псевдоромбоэдровъ.

Указанное явленіе, особенно рѣзко выраженное у см-ныхъ кр-ловъ данной комбинаціи, служить источникомъ большихъ затрудненій при анализѣ этихъ кристалловъ, такъ какъ въ рассматриваемомъ температурномъ интерваллѣ одна изъ двухъ вѣтвей кривыхъ расщепленія лежитъ въ концентраціяхъ очень близкихъ къ среднимъ, и вся кривая при этомъ располагается ближе къ сторонѣ Mn.

Что касается самаго анализа, то опредѣленіе воды какъ въ растворахъ, такъ и въ кристаллахъ, производилось точно такъ же, какъ было описано на стр. 162. Прокаливаніе повторялось до полного обезвоживанія солей, о которомъ судили по обезцвѣчиванію и по постоянству вѣса прокаленной массы. Разложенія солей вслѣдствіе нагрѣванія не

происходило, такъ какъ остатокъ всецѣло раство-  
рялся въ дистиллированной водѣ.

Содержаніе мѣди въ полученныхъ такимъ образомъ  
растворахъ опредѣлялось электролитическимъ путемъ  
при слѣдующихъ условіяхъ:  $ND_{100} = 1$  Амр.,  $E = 2,5-3$   
V. Къ раствору (ок. 150 куб. сант.) прибавлялось  
1 гр. мочевины, 10 куб. сант. конц. сѣрной ки-  
слоты и 10 куб. сант. азотной кислоты уд. вѣса 1,120.

Результаты анализа даны въ таблицѣ 4.

Т а б л и ц а 4.

No.	Темпера- тура.	Растворы		Кристаллы	
		у	к	х	к
1.	0°	0,000	15,12	0,000	<i>M7</i>
2.	„	0,022	16,05	0,029	„
3.	„	0,045	16,74	0,095	„
4.	„	0,101	18,08	0,202	„
5.	„	0,152	19,02	0,273	„
6.	„	0,221	19,95	0,329	„
7.	0°	0,290	20,4	{0,360 0,780	<i>M7</i> <i>T5</i>
8.	0°	0,301	21,61	0,787	<i>T5</i>
9.	„	0,376	26,17	0,823	„
10.	„	0,466	30,59	0,866	„
11.	„	0,603	36,40	0,893	„
12.	„	0,756	41,16	0,936	„
13.	„	1,000	46,47	1,000	„
14.	17°	0,000	13,08	0,000	<i>T5</i>
15.	„	0,031	13,37	0,048	„
16.	„	0,064	13,46	0,071	„
17.	17°	0,080	13,5	{0,090 0,185	<i>T5</i> <i>M7</i>
18.	17°	0,085	13,61	0,191	<i>M7</i>
19.	„	0,112	14,31	0,205	„
20.	„	9,162	14,72	0,245	„
21.	17°	0,190	14,8	{0,270 0,560	<i>M7</i> <i>T5</i>
22.	17°	0,191	15,05	0,567	<i>T5</i>
23.	„	0,237	17,88	0,621	„
24.	„	0,318	21,18	0,700	„
25.	„	0,425	25,19	0,756	„
26.	„	0,573	30,22	0,848	„
27.	„	0,821	37,35	0,946	„
28.	„	1,000	39,48	1,000	„

Графически тѣ же результаты представлены въ видѣ изотермъ отношеній на фиг. 39 и 40 и на Y, K-диаграммахъ фиг. 41 и 42 (Табл. VI). Угловыя точки треугольниковъ LMN, L'M'N' и L''M''N'' на фиг. 41 и 42 получены при помощи графическаго способа, описаннаго на стр. 139—140. Найденныя такимъ образомъ числа для концентраціи фазъ въ моновариантныхъ системахъ внесены въ таблицу 4 за No. 7, 17 и 21.

Прямое опредѣленіе концентраціи уравновѣшенныхъ см-ныхъ кр-ловъ не удалось потому, что кристаллы гидратовъ M7 и T5, полученные одновременно изъ общаго раствора, плотно склеивались въ неоднородные агрегаты. Попытки послѣ измельченія конгломератовъ отдѣлить другъ отъ друга гидраты M7 и T5 при помощи смѣсей іодистаго метилена и бензола не имѣли успѣха вслѣдствіе того, что кристаллическій порошокъ довольно скоро вывѣтривался.

Сравнивая положеніе треугольника LMN на фиг. 41 ( $0^\circ$ ) съ положеніемъ аналогичнаго ему треугольника L''M''N'' на фиг. 42 ( $17^\circ$ ), мы видимъ передъ собою экспериментальное подтвержденіе правила, теоретически выведеннаго нами на стр. 69, по которому проекція тангенціального треугольника на плоскость Y, K при повышеніи температуры перемѣщается такъ, чтобы угловая точка N, изображающая гидратъ съ большимъ содержаніемъ воды, была обращена впередъ. То же самое относится и къ треугольнику L'M'N' на фиг. 42, который отдѣляется отъ оси K при  $+9^\circ$ , т. е. при

точкѣ расщепленія чистой соли  $MnSO_4 \cdot 7 aq$ , между тѣмъ какъ онъ при  $17^{\circ}$  уже занимаетъ положеніе, указанное на нашей діаграммѣ. Передвиженіе его, очевидно, происходитъ по направленію слѣва направо, т. е. по направленію угловой точки  $N'$ , изображающей гидратъ съ бѣльшимъ содержаніемъ воды.

Если абсциссы точекъ  $P'$  и  $N'$ ,  $N''$  и  $P''$  (см. фиг. 42) обозначить соотвѣтственно буквами  $p'$  и  $a'$ ,  $a''$  и  $p''$ , то изъ фигуры явствуетъ, что между ними существуетъ такое соотношеніе:

$$p' < a' < a'' < p'',$$

которое вполне согласуется съ условіемъ максимума кривой расщепленія, теоретически выведеннаго на стр. 90.

Что  $a'' < p''$ , вопреки даннымъ г-на *Stortenbecker*'а, можно доказать еще другимъ путемъ, а именно примѣненіемъ къ данному случаю способа опредѣленія взаимнаго положенія точекъ  $a'$  и  $p'$ ,  $a''$  и  $p''$ , основаннаго на полномъ анализѣ конгломератовъ и описаннаго на стр. 138. Г-нъ Р. Заменъ по просьбѣ автора сдѣлалъ слѣдующія опредѣленія по указанному способу.

Равныя количества раствора, въ которомъ отношеніе  $Mn:Cu = 19:81$ , медленно кристаллизовались въ двухъ стаканахъ приблизительно при  $20^{\circ}$ , послѣ зараженія ихъ, во избѣжаніе пересыщенія, подходящими кристаллическими зародышами. Растворы во время кристаллизаціи часто перемѣшивались.

Анализъ перваго раствора послѣ кристаллизаціи далъ такія числа: 61.12% воды и въ прокален-

номъ остаткѣ 17.69%  $\text{CuSO}_4$ . Второй растворъ анализировался только тогда, когда въ немъ образовалось значительно большее количество кристалловъ чѣмъ въ первомъ растворѣ. Получено: 61.32% воды и въ прокаленномъ остаткѣ 17.71%  $\text{CuSO}_4$ . На основаніи этихъ данныхъ слѣдуетъ заключить, что растворъ въ обоихъ случаяхъ послѣ кристаллизаціи имѣлъ тождественный составъ; незначительныя отклоненія приходятся на счетъ погрѣшностей анализа. Перечисливъ среднее изъ обоихъ опредѣленій на молекулярныя количества, мы получаемъ слѣдующій составъ раствора:

0.169 мол.  $\text{CuSO}_4$  + 0.831 мол.  $\text{MnSO}_4$  + 13.36 мол.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Послѣ отдѣленія полученныхъ конгломератовъ отъ растворовъ и послѣ просушиванія ихъ между пропускной бумагой, конгломераты взвѣшивались. Въ 5 куб. сант. раствора перваго конгломерата (вѣсъ его = 18.191 гр.) въ 100 куб. сант. воды оказалось 0.5403 гр.  $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{SO}_4$ , откуда электролитическимъ путемъ было осаждено 0.0782 гр.  $\text{Cu}$ , соответствующихъ 36.33%  $\text{CuSO}_4$ . Второй конгломератъ вѣсилъ 26.124 гр.; 5 куб. сант. раствора его въ 100 куб. сант. воды содержали 0.7482 гр.  $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{SO}_4$ . Электролитическое опредѣленіе мѣди дало 0.0991 гр.  $\text{Cu}$  или 33.24%  $\text{CuSO}_4$ . Итакъ, составъ конгломератовъ выражается въ молекулярныхъ единицахъ слѣдующими числами:

I. конгл.: 0.350 мол.  $\text{CuSO}_4$  + 0.650 мол.  $\text{MnSO}_4$  + 5.84 мол.  $\text{H}_2\text{O}$

II. конгл.: 0.321 „ „ + 0.679 „ „ + 6.36 „ „ .

Изъ сравненія этихъ чиселъ слѣдуетъ, что системѣ съ бѳлшимъ содержаніемъ воды соотвѣтствуетъ конгломератъ съ меньшимъ содержаніемъ воды, а слѣдовательно угловая точка  $N''$  треугольника  $L''M''N''$  лежитъ налѣво отъ прямой  $L''M''$ , или, что то же самое,  $a'' < p''$ , какъ и выше.

Такимъ образомъ, опыты г.г. Марцишевскаго и Замена, поставленные по совершенно независимымъ другъ отъ друга способамъ опредѣленія концентрации уравновѣшенныхъ фазъ въ моновариантной системѣ, приводятъ къ тождественному результату, вполне согласующемуся съ требованіемъ теоріи въ этомъ отношеніи.

На основаніи установленнаго такимъ образомъ неравенства

$$p' < a' < a'' < p''$$

мы имѣемъ полное право причислить комбинацію  $(Mn, Cu)SO_4$  къ 2 типу расщепленія и начертить кривыя расщепленія на діаграммѣ  $U, T$  въ такомъ видѣ, какъ это сдѣлано на фиг. 43 (Табл. VI).

Точка  $A$  на этой діаграммѣ соотвѣтствуетъ точкѣ расщепленія семиводнаго марганцоваго купороса; ниже кривой  $ABE$  находится область устойчиваго равновѣсія см-ныхъ кр-ловъ типа  $M7$  съ растворами, между тѣмъ какъ выше кривой  $ACE$  простирается область устойчивости кристалловъ гидрата  $T5$  съ ихъ растворами; кривая же  $ADE$  изображаетъ зависимость отношенія количества солей въ общемъ растворѣ двухъ гидратовъ отъ температуры.

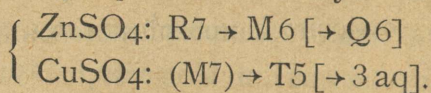
О продолженіи кривыхъ ниже  $0^{\circ}$  и о точкѣ Е подробнѣе будетъ рѣчь въ послѣдней главѣ. Здѣсь ограничимся лишь указаніемъ на то, что точка Е, которая лежитъ приблизительно при  $-20^{\circ}$ , есть точка расщепленія чистаго гидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ , который при комнатной температурѣ получается лишь въ неустойчивомъ видѣ изъ растворовъ, пересыщенныхъ относительно обыкновеннаго мѣднаго купороса.

## 2. $\text{ZnSO}_4$ и $\text{CuSO}_4$ .

Обыкновенный гидратъ цинковаго купороса типа R7 (R=ромбическій) теряетъ одну частицу воды при  $39^{\circ}$  и переходитъ въ гидратъ типа M6. Это расщепленіе впервые наблюдалось Е. Wiedemann'омъ [38] въ дилатометрѣ приблизительно при  $40^{\circ}$ . Болѣе точныя опредѣленія Е. Cohen'a [39] дали  $38.75^{\circ}$  (электрическимъ способомъ),  $39.90^{\circ}$  (изъ опредѣленія растворимости гидратовъ M6 и R7) и  $38.50^{\circ}$  (дилатометрическимъ способомъ). Наконецъ, авторъ [40] нашель въ дилатометрѣ  $38.7^{\circ}$ . Если оставимъ въ сторонѣ довольно грубое опредѣленіе температуры Wiedemann'a, который главнымъ образомъ указаль лишь на само расщепленіе, то среднее изъ остальныхъ четырехъ чисель равняется  $39.0^{\circ}$ , которое здѣсь и примемъ за температуру расщепленія соли  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$ . Кромѣ того Wiedemann (l. c.) наблюдалъ въ дилатометрѣ еще второе превращеніе цинковаго купороса приблизительно при  $69^{\circ}$ . По повторнымъ дилатометрическимъ опредѣленіямъ автора температура этого превращенія

точно равна 65.1°. Wiedemann, который анализировал кристаллический продукт этого превращения, нашел, что он содержит также 6 мол.  $H_2O$ . Как мы увидим впоследствии, этот гидрат, не тождественный с гидратом М6, следует отнести к типу Q6 (Q = квадратный).

Сопоставление гидратов цинкового с гидратами мѣднаго купороса дает такую схему:



Если ограничиться температурами ниже 45°, то гидраты, заключенные в четырехугольные скобки, пропадают. Совокупность остальных четырех неравнозначных гидратов следует отнести на основании общей схемы на стр. 121 к IV группѣ типовъ расщепления. Круглая скобка, в которую заключен символ М7, указывает на неустойчивость этого гидрата при обыкновенныхъ условіяхъ.

На основании нашей схемы можно предположить, что при обыкновенной температурѣ получаются см-ные кр-лы по крайней мѣрѣ двухъ, или даже трехъ гидратовъ. Дѣйствительно, Rammelsberg [41] и получил см-ные кр-лы типовъ М7 и Т5, хотя, однако,  $ZnSO_4$  при обыкновенной температурѣ кристаллизуется по типу R7. Вслѣдъ за тѣмъ Retgers [42] дополнилъ эти опыты тѣмъ, что онъ получил кромѣ тѣхъ гидратовъ, которые были описаны у Rammelsberg'a, еще одинъ типъ см-ныхъ кр-ловъ, именно R7. Кромѣ того Retgers (l. c. 574) констатируетъ, что границы смѣсимости, которыя

онъ нашель, въ значительной степени отличаются отъ границъ, сообщенныхъ Rammelsberg'омъ. Однако, ни тотъ, ни другой авторъ не указаль температуры, при которой они производили свои опыты.

Въ новѣйшее время Stortenbeker [43] опредѣлиль растворимость см-ныхъ кр-ловъ разсматриваемой комбинаціи при 18°. Далѣе, Foote [25] при различныхъ температурахъ между 12° и 45° прямо опредѣлиль концентрацію общаго раствора и см-ныхъ кр-ловъ различныхъ гидратовъ, которые одновременно получаютъ при каждой изъ выбранныхъ имъ температуръ. Наконецъ, авторъ [44] мимоходомъ нашель границы смѣсимости данной комбинаціи приблизительно при 18°.

Данныя различныхъ авторовъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ 5, при чемъ мы тутъ органичиваемся тремя десятичными знаками, хотя другіе

Т а б л и ц а 5.

Температура.	Растворы.	К р и с т а л л ы				Авторы.
		R7	M7	M6	T5	
12°	0,102	0,031	0,174	—	—	Foote
„	0,278	—	0,386	—	0,883	„
18°	0,084	0,020	0,149	—	—	Stortenbeker
„	0,215	—	0,319	—	0,828	„
„	—	0,022	0,147	—	—	Холлманъ
„	—	—	0,40	—	0,85	„
25°	0,098	0,025	0,135	—	—	Foote
„	0,218	—	0,285	—	0,793	„
35°	0,081	0,022	0,123	—	—	„
„	0,180	—	0,254	—	0,687	„
40°	0,111	—	0,148	0,038	—	„
„	0,158	—	0,246	—	0,578	„
45°	0,147	—	—	0,055	0,490	„

авторы даютъ еще четвертый знакъ, который однако, какъ было показано на стр. 141, не имѣетъ никакого значенія.

Діаграмма фиг. 44 (Табл. VII), построенная на основаніи этихъ чиселъ, показываетъ характерные признаки 14 типа расщепленія: острый минимум гидрата М6 и острый максимум гидрата М7, причемъ минимумъ ниже максимума (ср. стр. 121).

Укажемъ еще на слѣдующую особенность этой діаграммы: въ температурномъ интерваллѣ между  $38^{\circ}$  и  $39^{\circ}$  можно получить устойчивые см-ные кр-лы слѣдующихъ гидратовъ: R7, М6, М7 и Т5, причемъ содержаніе въ нихъ мѣди возрастаетъ слѣва направо. Такимъ образомъ мы видимъ передъ собою первый экспериментальный примѣръ существованія четырехъ родовъ см-ныхъ кр-ловъ, устойчивыхъ при одной и той же температурѣ. Возможность такого явленія теоретически уже была предсказана на стр. 127.

У Foote можно найти между прочимъ и графическое изображеніе его результатовъ на діаграммѣ съ осями У и Т. Этотъ авторъ, однако, ограничивается лишь отрѣзками кривыхъ ВU и EW, НК и ІК (см. фиг. 44) въ предѣлахъ отъ  $12^{\circ}$  до  $40^{\circ}$  и указаніемъ на измѣненіе границъ смѣсимости въ зависимости отъ измѣненія температуры. Такъ какъ онъ, очевидно, при изслѣдованіи своихъ результатовъ не руководствовался правиломъ фазъ, то онъ не сумѣлъ провести на своей діаграммѣ прямыхъ ВЕ и FІ, соединяющихъ между собою точки пересѣченія попарно взятыхъ кривыхъ

расщепленія. А между тѣмъ эти точки, а именно В, С, D, Е и F, G, H, I, какъ мы знаемъ, представляютъ собою по одной группѣ четырехъ уравновѣшенныхъ фазъ, которыя вмѣстѣ съ насыщеннымъ паромъ составляютъ по одной нонвариантной системѣ. Первая находится при  $38^{\circ}$ , вторая же при  $44^{\circ}$ .

Концентрація солей въ непарообразныхъ фазахъ, входящихъ въ составъ этихъ нонвариантныхъ системъ, найдены графически и сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ.

Темп.	Растворы	К р и с т а л л ы			
		R7	M7	M6	T5
$38^{\circ}$	0.08	0.022	0.12	0.03	—
$44^{\circ}$	0.15	—	0.22	0.055	0.49

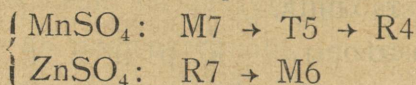
Что касается продолженія кривыхъ FX, GY, и IZ, то мы имѣемъ слишкомъ мало опытныхъ данныхъ, чтобы съ достовѣрностью указать на ближайшее ихъ направленіе. Foote сообщаетъ только то, что онъ при  $50$  и  $55^{\circ}$  „безъ сомнѣнія“ (undoubted) получилъ изъ общаго раствора кристаллы M6 и T5. Однако, пентагидратъ при температурахъ выше  $45^{\circ}$  кристаллизовался въ видѣ мелкаго осадка, который нельзя было отдѣлить отъ раствора, такъ какъ остатки послѣдняго слишкомъ быстро высыхали и склеивали отдѣльные кристаллики въ агрегаты. Однако, какъ бы то ни было, во всякомъ случаѣ отклоненіе кривыхъ FX, GY и IZ въ ту или другую сторону не имѣетъ вліянія на принадлежность рассматриваемой комбинаціи солей къ 14 типу расщепленія.

Что же касается точки К, то она аналогична точкѣ Е на фиг. 43, т. е. она представляет собою точку расщепленія  $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{ aq} \rightarrow 5 \text{ aq}$ , о которой подробнѣ будемъ говорить въ послѣдней главѣ.

### 3. $\text{MnSO}_4$ и $\text{ZnSO}_4$ .

Растворимость см-ныхъ кр-ловъ этой комбинаціи въ предѣлахъ между 0 и  $38^\circ$  изслѣдована г-номъ Р. Заменомъ [45].

Изъ сопоставленія гидратовъ отдѣльныхъ солей



слѣдуетъ, что данная комбинація на основаніи отсутствія общихъ гидратовъ принадлежитъ къ IV группѣ типовъ расщепленія (ср. стр. 121). Такъ какъ устойчивой модификаціей марганцоваго купороса при обыкновенной температурѣ (выше  $+9^\circ$ ) является Т5, то можно было бы ожидать, что та же самая модификація окажется устойчивой и въ см-ныхъ кр-лахъ богатыхъ Mn. А между тѣмъ Rammeisberg [46] упоминаетъ только о смѣсяхъ типовъ R7 и M7; кристаллы же типа Т5 впослѣдствіи были получены авторомъ [47] приблизительно при  $18^\circ$ .

Такъ какъ прямому опредѣленію концентраціи уравновѣшенныхъ см-ныхъ кр-ловъ препятствовали тѣ же обстоятельства, какъ и въ случаѣ  $(\text{Mn}, \text{Cu})\text{SO}_4$  (ср. стр. 179), то эти концентраціи опредѣлялись по графическому способу, описанному на стр. 139—140 и основанному на результатахъ опредѣленія растворимости отдѣльныхъ гидратовъ.

Для опытовъ были взяты „чистые“ препараты солей, полученные отъ фирмы Kahlbaum, въ которыхъ путемъ качественного анализа растворимыхъ примѣсей не было найдено. Опыты велись при слѣдующихъ температурахъ: 0, 20, 23, 26, 32 и 38°. Нѣсколько пересыщенные растворы въ количествѣ 400—600 гр. кристаллизовались послѣ зараженія подходящими кристаллическими зародышами въ стекляныхъ колбахъ, помѣщенныхъ въ термостатъ. Въ теченіе 4—30 часовъ послѣ зараженія ихъ, растворы перемѣшивались при помощи механическаго приспособленія. Послѣ удаленія мѣшалки колбы закупоривались и держались въ термостатѣ до тѣхъ поръ, пока не осѣдали мелкіе кристаллики. Кристалловъ было получено каждый разъ приблизительно 5 гр.; только въ рѣдкихъ случаяхъ выдѣлилось 10—15 гр.

Опредѣленіе содержанія воды какъ въ кристаллахъ, такъ и въ растворахъ, производилось аналогично тому, какъ было описано нѣсколько выше (см. стр. 162). Обезвоживаніе заканчивалось нагрѣваніемъ солей въ платиновомъ тиглѣ, поставленномъ при помощи фарфороваго треугольника въ фарфоровый же тигель такъ, что между обоими тиглями оставался слой воздуха толщиной въ 1 сант. При нагрѣваніи фарфороваго тигля въ теченіе 2—3 часовъ до краснаго каленія вѣсь солей въ платиновомъ тиглѣ оказывался постояннымъ. Прокаленные соли цѣликомъ растворялись въ дистиллированной водѣ, такъ что разложенія солей при нагрѣваніи не происходило. Содержаніе Zn въ смѣсяхъ было опре-

дѣлено электролитическимъ путемъ; осаждение велось въ растворахъ, содержащихъ лимонную кислоту и избытокъ уксуснокислаго натрія.

Мы не станемъ перечислять всѣхъ результатовъ отдѣльныхъ опредѣленій г-на Замена, но приводимъ прямо ту таблицу его, въ которой сопоставлены концентрации уравновѣшенныхъ фазъ (табл. 6).

Т а б л и ц а 6.

Температура.	Растворы.	К р и с т а л л ы.				
		R7	M7	M6	T5	R4
0°	0.60	0.32	0.52	—	—	—
20°	0.54	0.235	0.41	—	—	—
„	0.748	—	0.665	—	0.865	—
23°	0.683	—	0.61	—	—	0.82
„	0.825	—	—	—	0.92	0.91
26°	0.525	0.225	0.38	—	—	—
„	0.625	—	0.50	—	—	0.78
32°	0.46	0.21	—	—	—	0.545
38°	0.415	—	—	0.325	—	0.64

Діаграмма съ осями У и Т, построенная на основаніи этихъ чисель, воспроизведена на фиг. 45 (Табл. VII). Обь опредѣленіи точки R, соответствующей точкѣ расщепленія  $ZnSO_4 \cdot 7aq \rightarrow 6aq$ , было сказано на стр. 183. Точки U и S взяты изъ опредѣленій растворимости  $MnSO_4$  Cottrell'a [29]. Температура расщепленія ромбическихъ кристалловъ съ 0.15 мол.  $MnSO_4$  (точка Q) опредѣлена авторомъ по дилатометрическому способу, при чемъ было найдено 36.0°.

Въ предѣлахъ между 0° и 40° комбинація (Mn, Zn)SO<sub>4</sub> служить примѣромъ для двухъ типовъ расщепленія: между 0° и 29,5° и 50—100% Mn для типа 4 (ср. стр. 120), а между 22° и 40° и 0 — 85% Mn для типа 15 (ср. стр. 121). Кромѣ того данная комбинація служитъ вторымъ примѣромъ устойчивости см-ныхъ кр-ловъ четырехъ родовъ: между 21 и 26,5° можно получить кристаллы типовъ R7, M7, R4 и T5.

Точки N, O и P изображаютъ растворы нон-вариантныхъ системъ изъ пяти фазъ, въ которыхъ уравновѣшены кристаллы трехъ различныхъ гидратовъ съ растворомъ и паромъ. Графически получены слѣдующія числа для отношенія солей въ непаро-образныхъ фазахъ нонвариантныхъ системъ:

К р и с т а л л ы						
T°	Раств.	R7	M7	M6	T5	R4
21,0	0,73	—	0,65	—	0,86	0,85
29,5	0,51	0,23	0,36	—	—	0,65
35,5	0,42	0,19	—	0,34	—	0,55

## Глава IV.

### О равновѣсіи пересыщенныхъ растворовъ съ кристаллическими фазами.

Разбирая образованіе см-ныхъ кр-ловъ путемъ изотермической кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ, мы на стр. 161 указали на то, что графическій методъ van Alkemade не можетъ дать отвѣта на вопросъ о концентраціи первыхъ кристалловъ, выдѣляющихся изъ такого раствора. Если же растворъ, пересыщенный относительно нѣкоторой модификаціи  $m$  двухъ изоморфныхъ солей, въ то же время является насыщеннымъ относительно другой модификаціи  $n$  тѣхъ же солей, то примѣняемый нами графическій методъ даетъ вполне опредѣленный отвѣтъ на вопросъ о концентраціи см-ныхъ кр-ловъ  $n$ , такъ какъ мы въ этомъ случаѣ имѣемъ дѣло съ равновѣсіемъ; а графическій методъ, основанный на примѣненіи функции  $\zeta$ , какъ разъ и приурочень къ рѣшенію вопросовъ о равновѣсіи фазъ.

Припомнимъ, что кристаллизація пересыщенного раствора есть процессъ, который (либо произвольно,

либо послѣ зараженія) происходитъ самъ по себѣ, и который поэтому сопряженъ съ уменьшеніемъ значенія функціи  $\zeta$ . Отсюда слѣдуетъ, что пересыщенный растворъ на пространственной діаграммѣ ( $Y, K, Z$ ) изображается точкой, которая лежитъ выше поверхности разсѣянной энергіи, между тѣмъ какъ мы до сихъ поръ разсматривали только эту поверхность и въ частности ея производныя части, такъ какъ онѣ намъ послужили для вывода типовъ расщепленія. Теперь же обратимся и къ другимъ частямъ производныхъ поверхностей, которыя не входятъ въ составъ поверхности разсѣянной энергіи.

Производныя поверхности, изображающія неоднородныя системы кристалловъ съ растворами, получаютъ откатываніемъ плоскости двойного касанія по поверхности растворовъ  $L$  и по одной изъ первоначальныхъ кривыхъ, положимъ въ данномъ случаѣ по кривой  $Z = F(Y_m)$ . Это свободное движеніе плоскости продолжается до тѣхъ поръ, пока она не коснется еще другой первоначальной кривой, положимъ въ данномъ случаѣ кривой  $Z = F(Y_n)$ . Если вообразить первоначальныя части пространственной діаграммы и катящуюся плоскость вещественными, то послѣдняя встрѣтитъ препятствіе въ видѣ кривой  $Z = F(Y_n)$ , мѣшающей плоскости двигаться по прежнему направленію, такъ что дальнѣйшее откатываніе плоскости пойдетъ уже по нѣскольکو иному направленію. Однако, геометрически откатываніе можетъ продолжаться по первому направленію, т. е. по поверхности  $L$  и по кривой  $Z = F(Y_m)$ . Такъ

какъ это продолженіе развѣртывающейся поверхности, которую попрежнему обозначимъ буквою  $M$ , не входитъ въ составъ поверхности разсѣянной энергіи, то оно лежитъ во всякомъ случаѣ выше послѣдней. Кривая касанія  $L_m$  на поверхности  $L$  изображаетъ такимъ образомъ растворы, которые менѣе устойчивы нежели растворы, изображаемые кривой касанія  $L_n$ , разграничивающей поверхности  $L$  и  $N$ . Поэтому растворы перваго рода будутъ пересыщенными относительно модификаціи  $n$ ; а такъ какъ они при кристаллизаціи распадаются на кристаллы  $n$  и растворы меньшей концентраціи, то проекція кривой  $L_m$  на плоскость  $Y, K$  будетъ лежать внутри проекціи поверхности  $N$ .

То же самое относится и къ продолженію развѣртывающейся поверхности  $N$ , которое будетъ лежать выше поверхности разсѣянной энергіи; проекція же кривой  $L_n$  будетъ лежать внутри проекціи поверхности  $M$ .

Согласно съ этими теоретическими соображеніями, направленіе кривыхъ  $AL$  и  $BL$  около точки  $L$  на реальной діаграммѣ фиг. 41 (Табл. VI) на самомъ дѣлѣ есть такое, что продолженіе кривой  $AL$  черезъ точку  $L$  лежитъ внутри плоскости  $BM$ , а продолженіе кривой  $BL$ —внутри плоскости  $AN$ .<sup>1)</sup>

Что касается экспериментальнаго воспроизведенія равновѣсій пересыщенныхъ растворовъ съ

<sup>1)</sup> Это правило относительно направленія кривыхъ насыщенныхъ растворовъ вполне аналогично тому правилу, которое Тамшанн [48] и Роозебоом [49] одновременно вывели для направленія кривыхъ равновѣсія ( $p, T$ ) вблизи тройной точки.

см-ными кр-лами, то можно указать на опыты Lecoq de Boisbaudran'a [50] и Stortenbeker'a [51]. Опытныя данныя послѣдняго автора, полученныя имъ съ комбинаціей  $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{SO}_4$ , послужили намъ для построения діаграммы Y, K фиг. 46 (Табл. VII). Послѣ разбора этой діаграммы мы будемъ въ состояніи установить правильный взглядъ на интересные результаты опытовъ Lecoq'a.

Кривыя АВ, ВС и CD изображаютъ растворы насыщенные соотвѣтственно гидратами R7, M7 и T5, устойчивыми въ видѣ см-ныхъ кр-ловъ при  $18^\circ$ . Кромѣ этихъ устойчивыхъ растворовъ, Stortenbeker'у удалось реализовать три точки лежащія на продолженіи кривой СВ за точкой В до самой оси К, гдѣ точка Н соотвѣтствуетъ растворимости неустойчивой при обыкновенныхъ условіяхъ модификаціи M7 цинковаго купороса. На продолженіи кривой DC реализована точка Е, которая приблизительно совпадаетъ съ точкою пересѣченія кривыхъ АВ и DC. Изъ кристаллическихъ фазъ, уравновѣшенныхъ съ этимъ растворомъ, анализированы кристаллы въ точкѣ F; третья угловая точка G треугольника EFG найдена графически при помощи изотермы отношеній Stortenbeker'a по способу, описанному на стр. 139—140.

Какъ видно непосредственно изъ фигуры 46, продолженія кривыхъ устойчивыхъ растворовъ повинуются правилу, которое мы только что получили изъ разбора нашей теоретической пространственной діаграммы.

Въ растворѣ, въ которомъ  $u < u_b$  ( $u_b$  — отноше-  
 ніе количества солей въ растворѣ В), устойчивой  
 кристаллической фазою является гидратъ R7; менѣе  
 устойчивыми будутъ кристаллы типа M7. Въ рас-  
 творахъ же, гдѣ  $u > u_b$ , наоборотъ, типъ M7 устой-  
 чивѣе типа R7. Такъ какъ изъ хода кривыхъ ВU,  
 DV и EW на фиг. 44 явствуесть, что положеніе  
 треугольника ВIK на діаграммѣ Y, K фиг. 46 есть  
 функція отъ температуры, то при нѣкоторой другой  
 температурѣ, отличной отъ той, для которой дана  
 фиг. 46, и точка В, гдѣ типы M7 и R7 одинаково  
 устойчивы, будетъ имѣть нѣкоторое другое положеніе.  
 Такимъ образомъ можетъ случиться, что точки на  
 вертикальной прямой, изображающія растворы съ  
 однимъ и тѣмъ же отношеніемъ количества солей,  
 которыя раньше лежали налѣво отъ В, при нѣ-  
 которой другой температурѣ будутъ лежать на-  
 право отъ точки В; а въ связи съ этимъ порядокъ  
 устойчивости типовъ R7 и M7 будетъ обратный  
 первоначальному.

Итакъ, порядокъ устойчивости различныхъ мо-  
 дификацій см-ныхъ кр-ловъ можетъ измѣняться 1) въ  
 зависимости отъ измѣненія отношенія количества  
 солей въ растворѣ и 2) въ зависимости отъ измѣ-  
 ненія температуры.

Этотъ выводъ подтверждается опытами L e s o q 'а,  
 который неоднократно встрѣчался съ такими раство-  
 рами двухъ изоморфныхъ купоросовъ, въ которыхъ  
 двѣ модификаціи продолжительное время находились  
 въ равновѣсіи. Однако, при измѣненіи температуры

въ одномъ направленіи, бóльшую устойчивость приобрѣтали кристаллы одной изъ модификацій; при измѣненіи же температуры въ другомъ направленіи порядокъ устойчивости модификацій оказывался какъ разъ обратнымъ первому. Кромѣ того Лесоq на основаніи своихъ опытовъ, напр. съ комбинаціей (Ni, Cu)SO<sub>4</sub> (1. с. стр. 291), приходитъ къ заключенію, что не только температура, но въ значительной степени и концентрація раствора имѣеть вліяніе на порядокъ устойчивости модификацій.

Если, такимъ образомъ, съ одной стороны опыты Лесоq'а служатъ подтвержденіемъ выводовъ полученныхъ нами на основаніи нашихъ діаграммъ, то съ другой стороны наши діаграммы прекрасно могутъ послужить для толкованія опытовъ Лесоq'а съ точки зрѣнія современнаго ученія о равновѣсіи фазъ.

Что касается въ частности комбинаціи (Zn, Cu) SO<sub>4</sub>, то Лесоq (1. с. стр. 284) работалъ только съ системами, въ которыхъ содержаніе ZnSO<sub>4</sub> составляло отъ 0 до 50% (вѣсов.) общаго количества солей. Въ растворахъ содержащихъ меньше 25% ZnSO<sub>4</sub>, какъ и у чистой соли CuSO<sub>4</sub>, не удалось получить кристалловъ R7. Это обстоятельство находится въ связи съ тѣмъ, что продолженіе кривой ABEU (см. фиг. 46) поднимается довольно круто вверхъ, такъ что насыщенные растворы въ промежуткѣ отъ 0 до 25% ZnSO<sub>4</sub> содержатъ меньше воды чѣмъ растворы Лесоq'а. Самой устойчивой модификаціей оказался въ указанномъ промежуткѣ концентраціи типъ T5, между тѣмъ какъ гидратъ M7 имѣль нѣкоторую

среднюю устойчивость. Въ томъ же порядкѣ слѣдуютъ другъ за другомъ и кривыя CD (T5), CV (M7) и EU (R7) на нашей фигурѣ 46.

Кромѣ уже указанныхъ гидратовъ, Lescq получилъ еще кристаллы тица Q6, которые по своей устойчивости располагаются между R7 и M7, на что указано на фиг. 46 штрихованной кривой Q6, для опредѣленія ближайшаго направленія которой мы не имѣемъ достаточно данныхъ.

Разумѣется, что добытый Lescq'омъ богатый опытный матеріалъ, если послѣдній перевести на языкъ современной науки, можетъ дать множество цѣнныхъ указаній экспериментатору, желающему изслѣдовать устойчивость см-ныхъ кр-ловъ изоморфныхъ купоросовъ. Детальный разборъ этихъ данныхъ не даетъ намъ ничего принципиально новаго, и поэтому мы ограничиваемся тѣмъ, что на этотъ счетъ нами уже сказано.

Обратимся теперь къ другому рода выводамъ, которые можно получить на основаніи фиг. 46. Что слѣдано Stortenbeker'омъ при  $18^{\circ}$ , а именно экспериментальное воспроизведеніе равновѣсія пере-сыщенныхъ растворовъ съ кристаллическими фазами R7 и T5, то же самое можно повторить, при благоприятныхъ условіяхъ, и при другихъ температурахъ. Такимъ образомъ можно будетъ прослѣдить, напр., передвиженіе треугольника EFG въ зависимости отъ температуры и тѣмъ самымъ получить данныя для проведенія соотвѣтствующихъ кривыхъ на діаграммѣ У, Т. При повышеніи температуры тре-

угольникъ  $EFG$ , какъ мы знаемъ, сольется наконецъ съ осью  $K(y=0)$ , а именно при температурѣ равновѣсія гидратовъ  $R7$  и  $T5$  у чистаго  $ZnSO_4$ . Соответствующія кривыя равновѣсія на діаграммѣ  $U, T$  при этой температурѣ будутъ пересѣкаться на оси  $T(y=0)$ .

Независимо отъ только что разобраннаго равновѣсія, для насъ является важнымъ то обстоятельство, что мы получаемъ полную возможность продолжить кривыя устойчивыхъ равновѣсій на діаграммахъ  $U, T$  черезъ тѣ области, гдѣ эти равновѣсія оказываются менѣе устойчивыми противъ равновѣсія другихъ фазъ. Если къ тому же извѣстные на основаніи опытныхъ данныхъ отрѣзки кривыхъ, соответствующіе абсолютно устойчивымъ равновѣсіямъ, расположены на сравнительно небольшомъ разстояніи отъ вертикальныхъ осей  $y=0$  и  $y=1$ , то путемъ экстраполяціи можно найти приблизительныя температуры равновѣсія тѣхъ же кристаллическихъ фазъ у чистыхъ компонентовъ, но уже въ пересыщенныхъ растворахъ.

Обратимся пока, напр., къ кривымъ  $GK$  и  $IK$ , разграничивающимъ на фиг. 44 области устойчивости кристалловъ  $M7$  и  $T5$ . Продолженія ихъ къ болѣе низкимъ температурамъ повидимому пересѣкаются на оси  $y=1$  приблизительно при  $-20^\circ$ . То же самое относится и къ кривымъ  $BE$  и  $CE$  на фиг. 43 (Табл. VI). Благодаря тому обстоятельству, что мы уже въ двухъ случаяхъ встрѣчаемся съ подобнымъ расположеніемъ кривыхъ разграничиваю-

щих области устойчивости гидратов  $M7$  и  $T5$ , мы можем с большой вероятностью заключить, что  $CuSO_4 \cdot 7 aq$  (монокл.) находится в равновесии с  $CuSO_4 \cdot 5 aq$  (трикл.) и общим раствором приблизительно при  $-20^\circ$ . Правда, что экспериментальному воспроизведению этого равновесия мешает полное застывание раствора мѣднаго купороса при кріо-точкѣ  $-1,6^\circ$ . Однако, слѣдующій искусственный приемъ по всей вероятности позволитъ проверить нашъ выводъ относительно точки расщепленія  $CuSO_4 \cdot 7 aq$ .

Моновариантной системѣ  $T5 + \text{раствор} + \text{ледь}$  соответствуетъ на діаграммѣ  $T, p$  вполне опредѣленная кривая равновесія  $T = f_1(p)$ . Такъ какъ измѣненіе объема при плавленіи льда несомнѣнно превышаетъ измѣненіе объема при раствореніи  $CuSO_4 \cdot 5 aq$ , то кривая  $T = f_1(p)$  приближается къ оси  $p$ , какъ напр. кривая  $AC$  на фиг. 47 (Табл. VII). Съ другой стороны, и моновариантная система  $M7 + T5 + \text{ледь}$  имѣетъ свою кривую равновесія  $T = f_2(p)$ , которая при условіи положительнаго измѣненія объема при реакціи  $M7 \rightarrow T5 + 2 H_2 O$  (ледь) удаляется отъ оси  $p$ , какъ напр. кривая  $BC$  на фиг. 47. Точка  $C$ , какъ точка пересѣченія двухъ кривыхъ моновариантнаго равновесія, представляетъ собою инвариантную систему изъ слѣдующихъ четырехъ фазъ:  $M7 + T5 + \text{ледь} + \text{раствор}$ . Черезъ четверную точку  $C$  непременно проходитъ еще третья кривая нѣкотораго моновариантнаго равновесія, а именно кривая  $T = f_3(p)$ , соответствующая системѣ  $M7 + T5 + \text{раствор}$ . На фиг. 47 эта кривая представлена въ видѣ кривой  $CD$ . Эта кривая соответствуетъ устойчивому равновесію, и

поэтому она должна быть доступной экспериментальному изслѣдованію. Путемъ экстраполяціи на основаніи кривой CD возможно будетъ найти приблизительное положеніе точки E на оси T; точкѣ же E соотвѣтствуетъ температура равновѣсія фазъ M7 + T5 + растворъ, неустойчиваго при обыкновенномъ давленіи.

Къ сожалѣнію авторъ, не имѣя въ своемъ распоряженіи подходящаго нагнетательнаго насоса, пока еще не былъ въ состояніи продѣлать указанныхъ изслѣдованій. Они скорѣе относятся къ вопросу о вліяніи давленія на температуру равновѣсія въ бинарныхъ системахъ, теоретически уже разработанному авторомъ.

Что касается равновѣсія M7  $\rightleftharpoons$  T5 + растворъ у ZnSO<sub>4</sub>, до наблюденія Lecoq de Boisbaubran'a (l. c. стр. 266) и автора [52] указываютъ на температуру этого равновѣсія лежащую приблизительно при + 40°; (при этой температурѣ замѣчается помутнѣніе до тѣхъ поръ прозрачныхъ кристалловъ ZnSO<sub>4</sub>. 7 aq (монокл.), если они вмѣстѣ съ своимъ насыщеннымъ растворомъ подвергаются нагрѣванію). Верхнія части кривыхъ KH и KI на фиг. 44 на самомъ дѣлѣ производятъ впечатлѣніе, какъ будто онѣ при продолженіи имѣютъ недалеко отъ 45° горизонтальную касательную, а потомъ уже опускаются на сторонѣ Zn къ оси T, такъ что комбинація (Zn, Cu)SO<sub>4</sub>. M7  $\rightarrow$  T5 вмѣстѣ съ неустойчивыми областями, повидимому, расщепляется по типу 2, аналогично комбинаціи (Mn, Cu)SO<sub>4</sub>. M7  $\rightarrow$  T5.

Обратимся теперь къ кривымъ UB (R7) и WE (M7) и постараемся найти точку пересѣченія ихъ на оси Т. Эти кривыя, повидимому, асимптотически приближаются къ оси Т. Въ виду того, что точка расщепленія нѣкотораго кристалло-гидрата на діаграммѣ „растворимость — температура“ является точкой пересѣченія двухъ кривыхъ растворимости, соотвѣтствующія кривыя для R7 и M7 у  $ZnSO_4$  должны имѣть приблизительно одинаковое направленіе.

Сходящіяся кривыя HE и FC пересѣкаются на оси Т приблизительно при  $+ 32^0$ , а это значитъ, что неустойчивая при обыкновенномъ давленіи модификація M7, отщепляя воду, превращается при  $32^0$  въ гидратъ M6, который только при  $39^0$  является абсолютно устойчивымъ въ соприкосновеніи съ растворомъ.

Прибавимъ еще, что Lecoq de Boisbaudran (I. с. стр. 262) приблизительно при  $15^0$  изъ пересыщенныхъ растворовъ получилъ гидраты  $ZnSO_4$  въ слѣдующемъ порядкѣ возрастающей устойчивости: Q6, M6, M7, R7. Въ томъ же порядкѣ находятся, конечно, и концентраціи растворовъ насыщенныхъ названными гидратами, при чемъ растворъ наименѣе устойчивой модификаціи является наиболѣе концентрированнымъ.

Указанныя отношенія устойчивости легко обзрѣваются на діаграммѣ растворимости  $ZnSO_4$ , изображенной на фиг. 48 (Табл. VII). Кривыя, начерченныя непрерывными линіями, построены на основаніи литературныхъ данныхъ [53]. По анализу

раствора насыщеннаго при  $18^{\circ}$  гидратомъ М7, произведенному Stortenbeker'омъ, и согласно съ опытами Лесоq'а, концентрація этого раствора располагается между концентраціями растворовъ насыщенныхъ гидратами R7 и М6. Если придать кривой М7 на фиг. 48 приблизительно такое же направленіе, какое показываетъ экспериментальная кривая R7, то первая пересѣкаетъ кривую М6 приблизительно при  $32^{\circ}$ . Ту же самую температуру мы получили на основаніи діаграммы фиг. 44.

Что касается направленія кривой Q6, то можно указать слѣдующее. Такъ какъ по опытамъ Лесоq'а гидратъ Q6 при  $15^{\circ}$  наименѣе устойчивая модификація, то соотвѣтствующая кривая растворимости на фиг. 48 должна лежать выше всѣхъ остальныхъ. Далѣе, E. Wiedemann, какъ было сказано на стр. 184, наблюдалъ превращеніе гидрата М6, происходящее безъ потери воды. Несомнѣнно новый гидратъ есть тотъ же самый Q6, который получилъ Лесоq изъ пересыщенныхъ растворовъ. Направленіе кривой Q6, указанное на фиг. 48, согласуется съ тѣмъ и другимъ наблюденіемъ.

Кривая Q6 пересѣкаетъ кривыя R7 и М7 при температурахъ лежащихъ нѣсколько выше и ниже  $40^{\circ}$ . Хотя познаніе этихъ точекъ въ данномъ случаѣ комбинаціи  $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{SO}_4$  не имѣетъ значенія, оно всегати можетъ оказаться полезнымъ при построеніи діаграммъ расщепленія другихъ комбинацій, гдѣ  $\text{ZnSO}_4$  является однимъ изъ компонентовъ, и гдѣ соотвѣт-

ствующіе гидраты появляются въ видѣ устойчивыхъ см-ныхъ кр-ловъ.

Наконецъ, мы можемъ указать еще на одинъ примѣръ экстраполяціи нѣкоторой точки расщепленія чистаго компонента на основаніи діаграммы расщепленія, который подтверждается прямымъ опредѣленіемъ этой точки на основаніи діаграммы растворимости гидратовъ. Это точка V на фиг. 45, гдѣ пересѣкаются продолженія кривыхъ GC и HD, разграничивающихъ области устойчивости гидратовъ M7 и R4. Точка V должна лежать во всякомъ случаѣ выше точки U, т. е. выше  $+9^{\circ}$ . На діаграммѣ растворимости  $MnSO_4$ , данной Cottrell'емъ (l. c. стр. 654), кривыя растворимости гидратовъ M7 и R4 пересѣкаются при  $14^{\circ}$ .

Это соотвѣтствіе между выводомъ на основаніи хода кривыхъ на діаграммѣ расщепленія и данными прямого опыта служатъ намъ сильнымъ доводомъ въ пользу правильности изложныхъ въ этой главѣ положеній.

---

## Сопоставленіе результатовъ.

Главные результаты этой работы слѣдующіе:

1) При помощи графическаго метода, основаннаго на примѣненіи функціи  $\zeta$  Gibbs'a, выведены 15 типовъ расщепленія смѣшанныхъ кристалло-гидратовъ.

2) Дано правило относительно измѣненія концентраціи фазъ при повышеніи температуры, имѣющихся на лицо во время расщепленія смѣшаннаго кристалло-гидрата.

3) Даны формулы для вычисленія распредѣленія массъ компонентовъ между фазами системы, которая получается путемъ расщепленія смѣшаннаго кристалло-гидрата.

4) Даны формулы для опредѣленія направленія кривыхъ расщепленія на основаніи данныхъ анализа раствора и смѣшанныхъ кристалловъ двухъ различныхъ гидратовъ.

5) Дана классификація изоморфныхъ веществъ.

6) Описаны способы приближеннаго и точнаго опредѣленія концентраціи фазъ, уравновѣшенныхъ во время расщепленія.

7) Выведены формулы для вычисления методической ошибки концентрации смѣшанныхъ кристалловъ, полученныхъ:

а) путемъ изотермическаго испаренія насыщенныхъ растворовъ,

б) путемъ охлажденія насыщенныхъ растворовъ.

8) На экспериментальныхъ примѣрахъ иллюстрированы типы расщепленія 2, 4, 14 и 15.

9) Изложенъ принципъ толкованія наблюдений *Lescaq de Boisbaudran*'а надъ относительной устойчивостью различныхъ гидратовъ бинарныхъ смѣсей изоморфныхъ купоросовъ съ точки зрѣнія современнаго ученія о равновѣсїи фазъ.

10) На основанїи діаграммъ расщепленія получены указанія на неустойчивыя точки расщепленія нѣкоторыхъ кристалло-гидратовъ.

---

## Deutsches Resümee.

Auf das in vorstehender Arbeit behandelte Problem wurde der Verf. durch folgende Beobachtung hingelenkt. Gelegentlich der Darstellung von Mischkristallen (abgekürzt: Mkr.) der Kombination  $(\text{Mn,Zn}) \text{SO}_4$  [2] (s. Literaturverzeichnis S. 211) wurden bei  $20^\circ$  monokline Mkr. mit ca. 35%  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  erhalten, während das entsprechende reine Salz  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nur oberhalb  $+9^\circ$  aus Lösungen im stabilen Zustande zu erhalten ist [3].

Im Zusammenhang mit seiner Vermutung über die Erniedrigung der Maximaltension von Salzhydraten durch Beimischung isomorpher Salzhydrate hat nun van't Hoff [1] ein Diagramm gegeben, welches die dadurch bedingte abnormal geringe Depression des sogen. Schmelzpunktes der Hydrate veranschaulicht (s. Fig. 1, Taf. I). An der Hand dieses Diagrammes kann gezeigt werden, dass bei starker Tensionserniedrigung der kristallisierten Phase eine Erhöhung der Spaltungstemperatur stattfindet, bei welcher das Salzhydrat in ein wasserärmeres Hydrat resp. wasserfreies Salz und gesättigte Lösung zerfällt.

Obleich somit die genannte Beobachtung unter Zuhilfenahme des van't Hoff'schen Diagrammes befriedigend erklärt werden kann, ist eine allgemeine Lösung der Frage nach der Abhängigkeit des Spaltungspunktes wasserhaltiger Mkr. aufgrund des angeführten Diagrammes nicht möglich. Dagegen eignen sich zu diesem Zwecke die von Gibbs [4] aufgestellten

Fundamentalgleichungen, welche z. B. die Grössen:  $\zeta$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ , . . .  $m_n$  enthalten, wo  $T$  und  $p$  die absolute Temperatur und den äusseren Druck eines Systems aus  $n$  Bestandteilen bedeuten, deren Mengen durch  $m_1$ ,  $m_2$ , . . .  $m_n$  bezeichnet sind. Mit Hilfe einer solchen Fundamentalgleichung, in welcher die Temperatur und die Massen der Komponenten vorkommen, kann die Frage nach der Abhängigkeit der Spaltungstemperatur wasserhaltiger Mkr. von ihrer Salzkonzentration in allgemeiner Weise gelöst werden.

Im I. (theoretischen) Teil werden die Gibbs'schen allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen heterogener Stoffe wiedergegeben (I Kap.), und im Anschluss hieran im II Kap. die von van Rijn van Alkemade [5 u. 6] nach den Hinweisen von Gibbs entwickelte Methode zur graphischen Darstellung der hier in Frage kommenden Gleichgewichte erläutert.

Im III. und IV. Kap. wird die Abhängigkeit der Spaltungstemperatur wasserhaltiger Mkr. vom Mengenverhältnis der Salzkomponenten graphisch abgeleitet, und die Konzentrationsverhältnisse der Phasen sowie die Massenverteilung der Komponenten unter dieselben während der Spaltung besprochen.

Die aufgestellten 15 Spaltungstypen zerfallen in vier Gruppen, die im V Kap. zur Klassifikation isomorpher Salzpaare benutzt werden und folgendermassen charakterisiert sind: I. Gruppe (3 Typen). Beide Komponenten bilden die nämlichen Hydrate; bei geeigneter Wahl der Kristallisationstemperatur können daher lückenlose Mischungsreihen des einen bzw. des andern Hydrats dargestellt werden.

II. Gruppe (4 Typen). Beide Komponenten bilden zwei gleichwertige Hydrate, die sich bei entsprechenden Temperaturen lückenlos mischen; bei einer Komponente tritt ausserdem ein intermediäres Hydrat auf. Mischkristalle dieses Hydrats sind nur in beschränkter Masse möglich.

III. Gruppe (4 Typen). Die Komponenten besitzen nur ein gemeinsames Hydrat, welches vollkommene Mischbarkeit

zeigt; die andern vorkommenden Hydrate sind ungleichwertig.

IV. Gruppe (4 Typen). Sämtliche stabilen Hydrate der Komponenten sind einander ungleichwertig; lückenlose Mischbarkeit ist daher bei keiner Temperatur möglich.

Die theoretisch abgeleiteten Diagramme einiger Typen lassen die Möglichkeit des Auftretens von vier Arten von Mkr. bei derselben Temperatur voraussehn.

Der II. Teil handelt von der experimentellen Realisierung der Erscheinungen, welche bei der Bildung und Spaltung wasserhaltiger Mkr. auftreten. Zunächst werden die experimentellen Methoden, welche eine Bestimmung der Spaltungstemperatur gestatten, einer vergleichenden Kritik unterzogen (I Kap.), wobei sich die Kristallisationsmethode für den vorliegenden Fall als die geeignetste herausstellt.

Im II Kap. werden Formeln abgeleitet, die zur Berechnung des der Kristallisationsmethode anhaftenden methodischen Fehlers (oder der Grenzen der Inhomogenität) der durch Bausch-analyse der Mkr. ermittelten Zusammensetzung derselben dienen. Dabei ergibt sich das interessante Resultat, das der Fehler bei gegebenem Mengenverhältnis von Kristallen und Lösung nicht nur von dem Unterschiede des Salzverhältnisses in beiden Phasen abhängt, sondern auch von der Richtung der Verhältnisotherme mit bestimmt wird, welche letztere die Abhängigkeit der Salzkonzentration in den Mkr. und ihren gesättigten Lösungen darstellt. Der Gebrauch der Formeln wird an einigen experimentellen Beispielen illustriert.

Im III Kap. werden die Spaltungsdiagramme der Kombinationen:

1.  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$
2.  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$
3.  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$

besprochen, welche Beispiele für die Typen 2, 4, 14 und 15 darstellen. Die Kombinationen 2 und 3 liefern zugleich Bei-

spiele für das Auftreten von vier Arten von Mkr. bei derselben Temperatur.

Zum Schluss (IV Kap.) werden die realisierten Spaltungsdiagramme zu Schlüssen über Gleichgewichtszustände in übersättigten Lösungen benutzt, wodurch die Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran [31] eine Interpretation im Sinne der Phasenlehre erfahren.

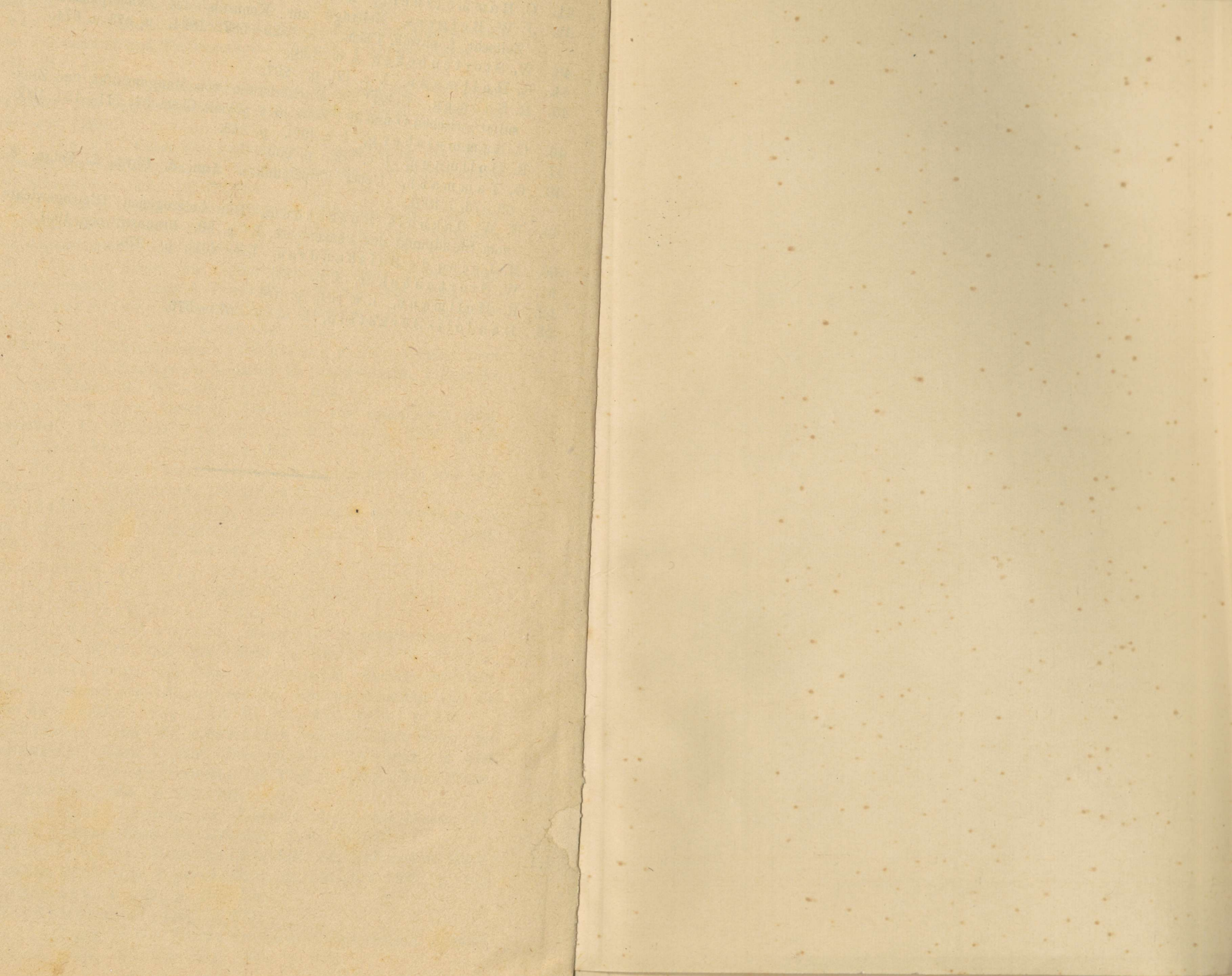
---

## Литературный указатель.

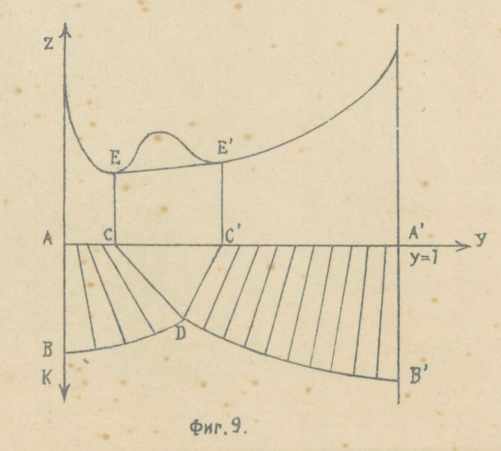
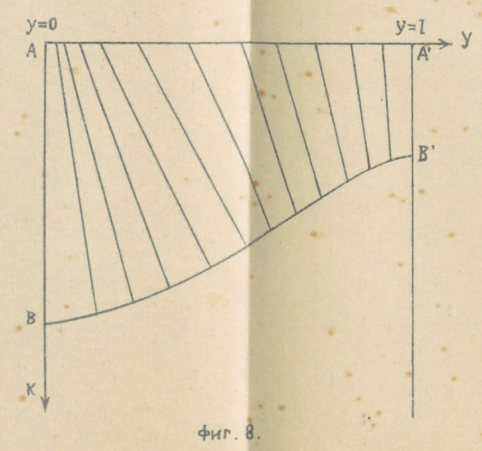
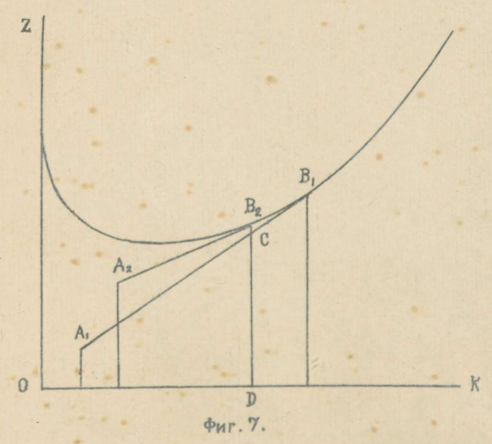
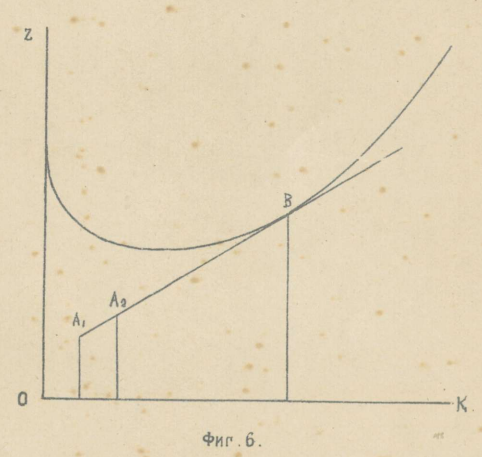
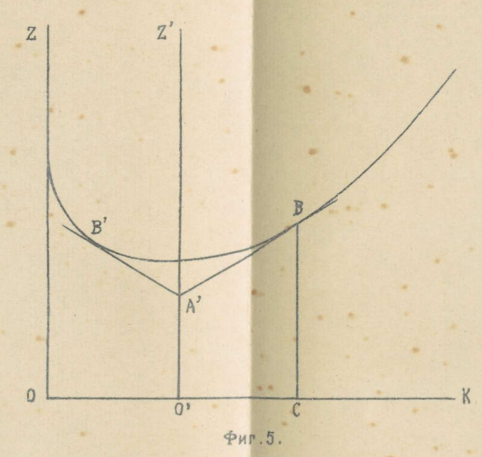
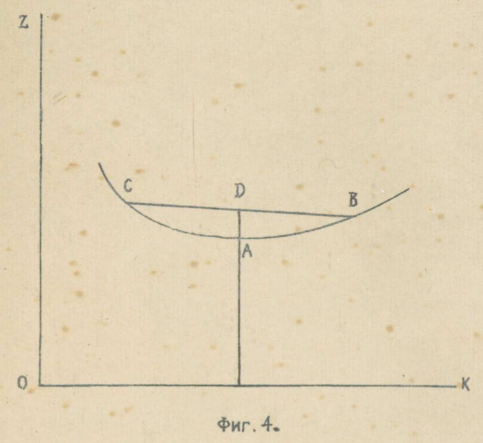
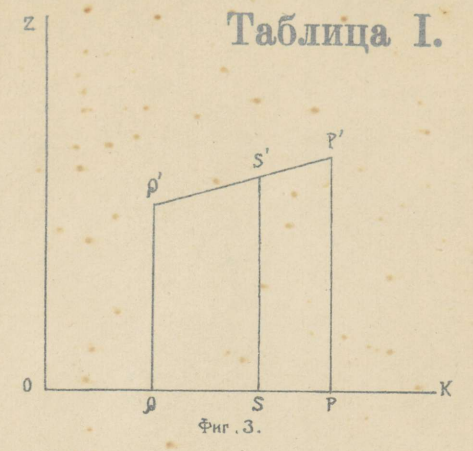
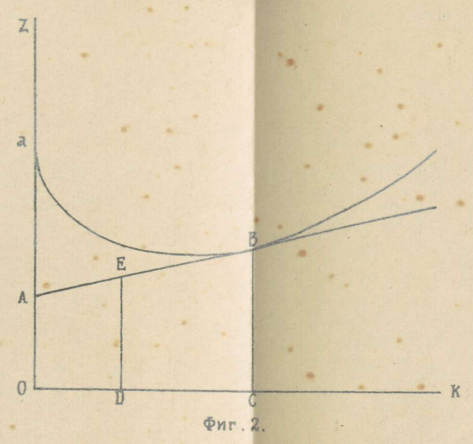
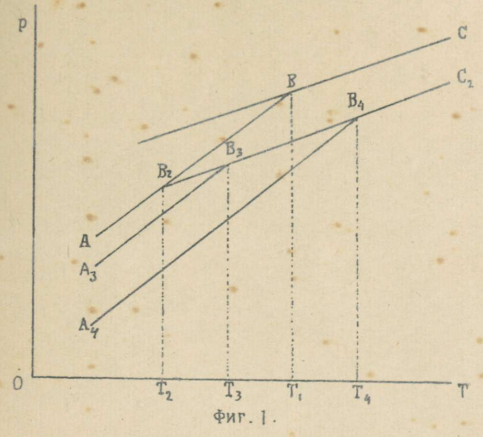
1. J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, II. p. 63. Braunschweig 1899.
2. R. Hollmann, Ueber die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhhydrate. Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 193—213. 1901. p. 210.
3. F. G. Cottrell, On the solubility of manganous sulphate. Journ. Phys. Chem. 4, 637—656. 1900.
4. J. Willard Gibbs, Thermodynamische Studien, übers. von W. Ostwald. p. 105. Leipzig 1892.
5. A. C. van Rijn van Alkemade, Toepassingen der theorie van Gibbs op evenwichtstoestanden van zoutoplossingen met vaste fasen. Verhand. d. Kon. Akad. van Wet. 1 Sect. I No. 5. Amsterdam 1892.
6. A. C. van Rijn van Alkemade, Graphische Behandlung einiger thermodynamischer Probleme über Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen. Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 289—327. 1893.
7. H. W. Bakhuis Roozeboom, Erstarrungspunkte der Mischkristalle zweier Stoffe. Zeitschr. f. physik. Chem. 30. 385—412. 1899. p. 398. Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen. Ibid. 30. 413—429. 1899. p. 414.
8. J. H. van't Hoff, Ueber feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern. Zeitschr. f. physik. Chem. 5. 323—339. 1890.
9. A. Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle, p. 187. Braunschweig 1893.
10. W. Stortenbeker, Ueber Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen. Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 629—633. 1903.
11. H. W. Bakhuis Roozeboom, Ueber die Löslichkeit von Mischkrystallen, speziell zweier isomorpher Körper. Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 504—530. 1891.
12. H. W. Bakhuis Roozeboom, l. c. [7], p. 389.
13. E. Wiedemann, Ueber die Volumenänderung wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen. Wied. Ann. N. F. 17, 561—576. 1882. p. 573.
14. Landolt-Börnstein, Tabellen, p. 563—564. 1905.
15. W. Stortenbeker, Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen. Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 643—650. 1895.

16. R. Hollmann, Ueber die Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle, II. Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 567—594. 1905. p. 591.
17. C. van Eyk, Ueber die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat. Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 430—459. 1899.  
W. Reinders, Ueber die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid. Ibid. 32, 494—536. 1900.
- D. J. Hissink, Ueber die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat. Ibid. 32, 537—563. 1900.
18. R. Hollmann, Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle. Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 561—576. 1902. p. 572—574.—Die Doppelsalze von Magnesiumsulfat und Zinksulfat. Ibid. p. 579—580.
9. R. Hollmann, Ueber die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische, I. Ann. d. Physik IV. 13, 325—339. 1904.
20. W. Meyerhoffer, Ueber reziproke Salzpaare, III. Zeitschr. f. physik. Chem. 38, Anm. p. 320—321. 1901.
21. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, p. 256. Leipzig 1903.
22. J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus, I. Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 593—630. 1889. p. 594.
23. W. Stortenbeker, Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen, II. Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 60—71. 1897. p. 66.
24. W. Stortenbeker, l. c. [15], p. 646.
25. H. W. Foote, On the mixed crystals of copper sulphate and zinc sulphate. Am. Chem. Journ. 26, 418—428. 1901.
26. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die Löslichkeit der Mischkrystalle von  $\text{KClO}_3$  und  $\text{TlClO}_3$ . Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 531—535. 1891.
27. C. van Eyk, l. c. [17], p. 431—432; p. 433.
28. R. Hollmann, l. c. [18], p. 574—575.
29. F. G. Cottrell, l. c. [3], p. 640—642 u. p. 654.
30. Landolt-Börnstein. l. c. p. 535—536.
31. M. Lecoq de Boisbaudran, Memoire sur la sursaturation. Ann. Chim. Phys. (4) 18, 246—304. 1869. p. 255.
32. C. Rammelsberg, Ueber das Verhältnis, in welchem isomorphe Körper zusammen krystallisieren, und den Einfluss desselben auf die Form der Krystalle. Pogg. Ann. 91, 321—354. 1854. p. 344.
33. Schäuffele, Ueber die mehrbasischen schwefelsauren Salze der Magnesiareihe. Journ. f. prakt. Chem. 55, 371—379. 1852. p. 373.
34. Weltzien, Ueber die Isomorphie der Vitriole. Ann. Chem. Pharm. 91, 293—302. 1854. p. 297—298.
35. J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus, XI. Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 577—658. 1895. p. 581.
36. W. Stortenbeker, Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen, III. Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 108—123. 1900. p. 111.
37. R. Hollmann, l. c. [2], p. 204—206.
38. E. Wiedemann, l. c. [13], p. 572.
39. E. Cohen, Ueber eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente. Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 300—304. 1898. p. 304.

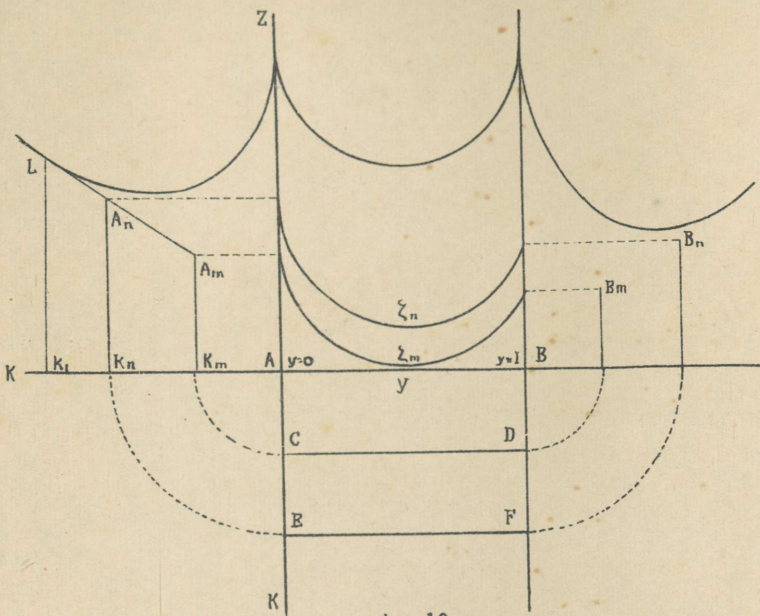
40. R. Hollmann, l. c. [18], p. 578.
  41. C. Rammelsberg, l. c. [32], p. 347.
  42. J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. X. Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 529—587. 1894. p. 573 u. 574.
  43. W. Stortenbeker, l. c. [23].
  44. R. Hollmann, l. c. [2], p. 207.
  45. R. Sahmen, Ueber die Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0 und 39°. Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 111—120. 1905.
  46. C. Rammelsberg, l. c. [32], p. 342.
  47. R. Hollmann, l. c. [2], p. 209.
  48. G. Tammann, Ueber Tripelpunkte. Ann. d. Phys. 4. Folge, 6. 65—73. 1901.
  49. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, I. p. 69. Braunschweig, 1901.
  50. M. Lecoq de Boisbaudran, l. c. [31], p. 276.
  51. W. Stortenbeker, l. c. [23].
  52. R. Hollmann, l. c. [18], p. 574.
  53. Landolt-Börnstein, l. c., p. 575—576.
-



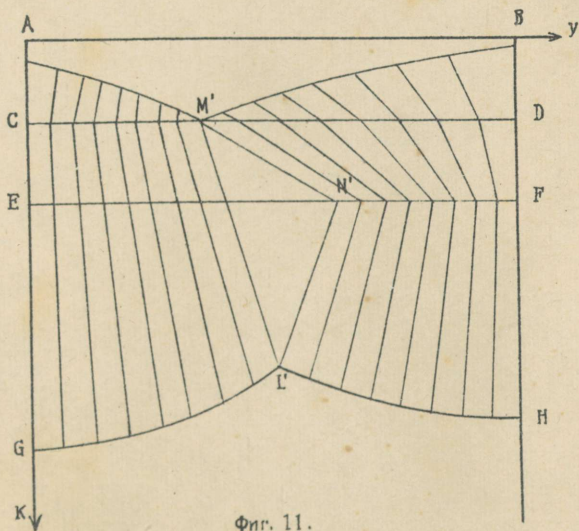
# Таблица I.





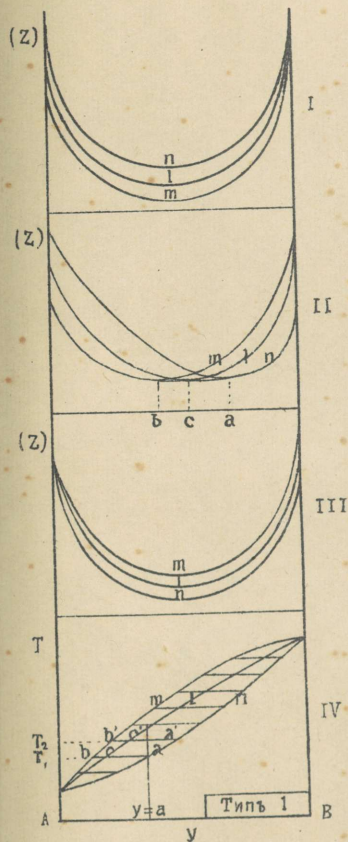


Фиг. 10.

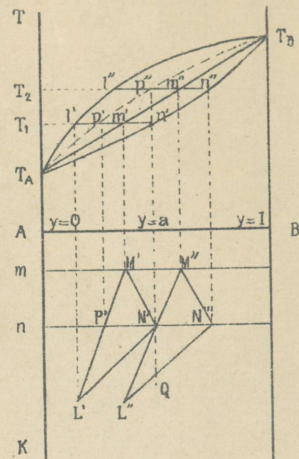


Фиг. 11.

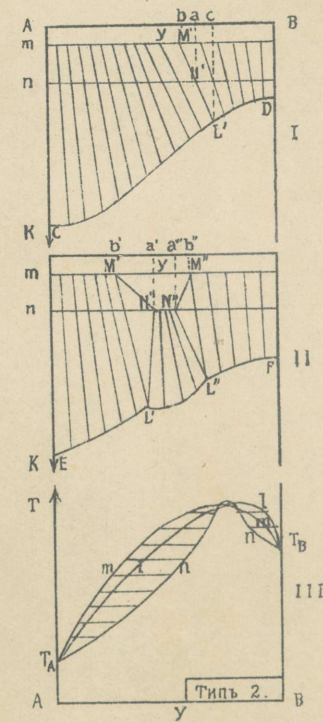
## Таблица II.



Фиг. 12.



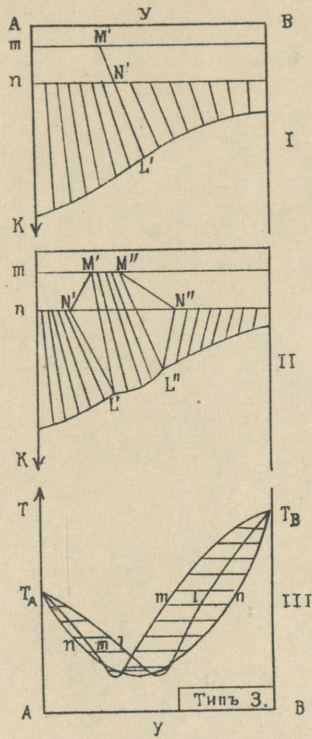
Фиг. 13.



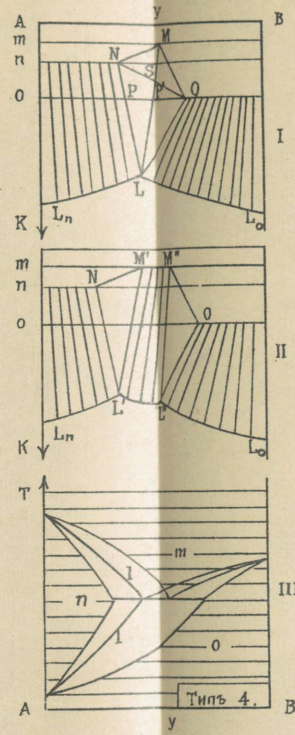
Фиг. 14.



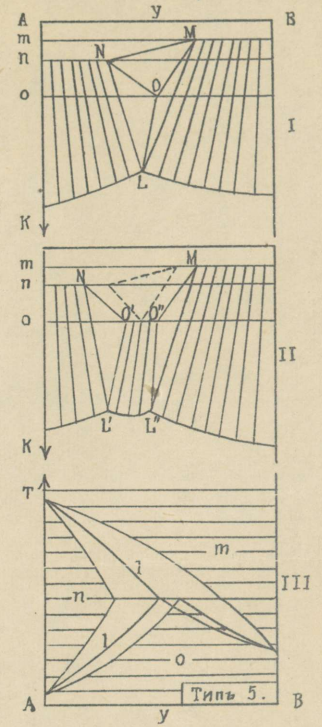
# Таблица III.



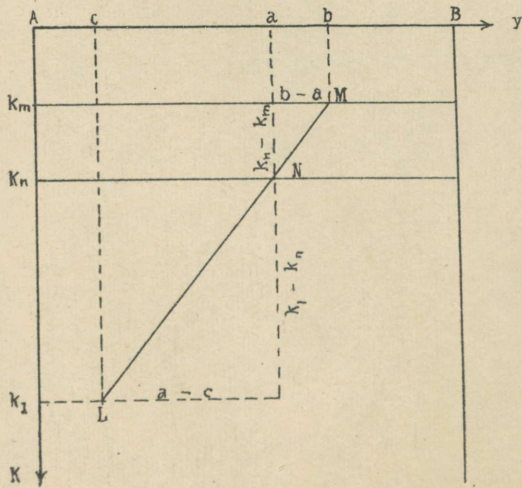
Фиг. 15.



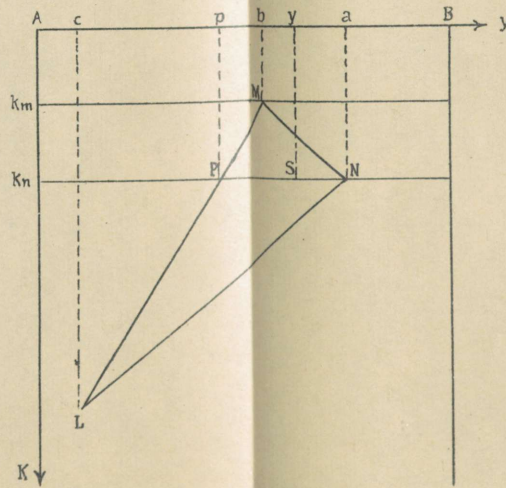
Фиг. 19.



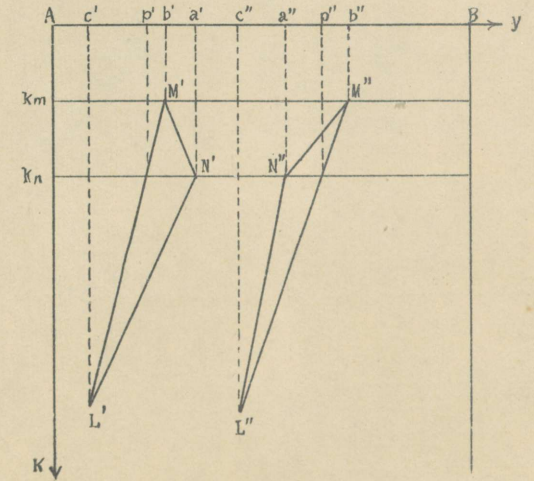
Фиг. 20.



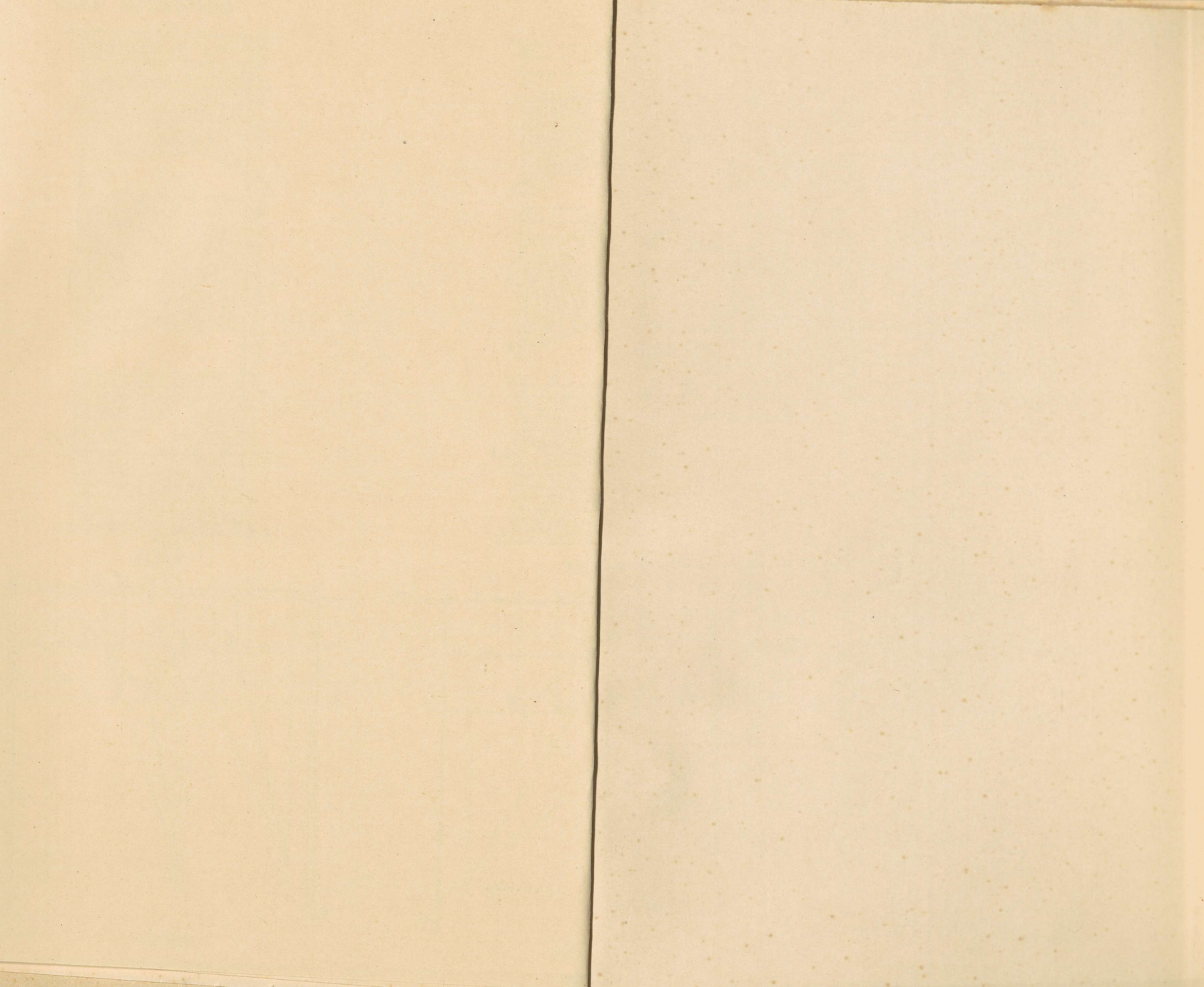
Фиг. 16.



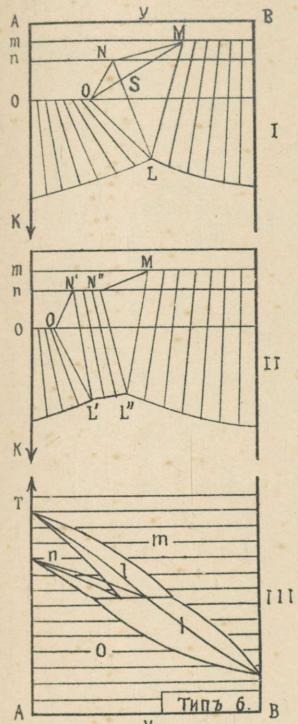
Фиг. 17.



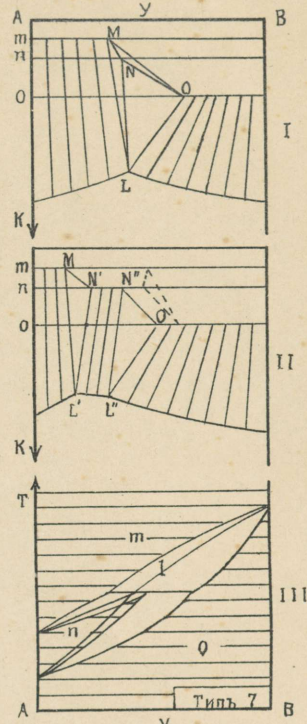
Фиг. 18.



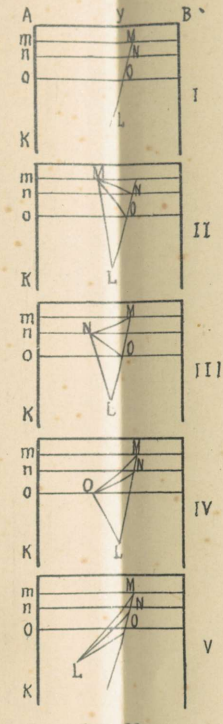
# Таблица IV.



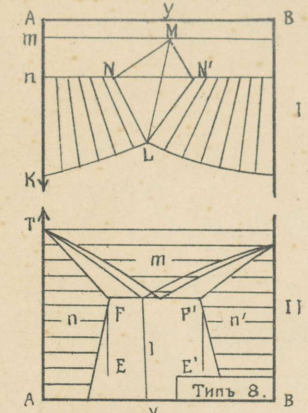
Фиг. 21.



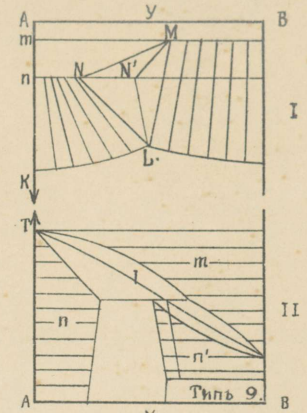
Фиг. 22.



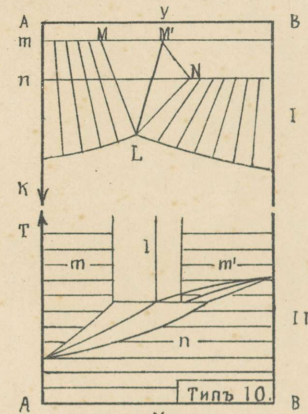
Фиг. 23.



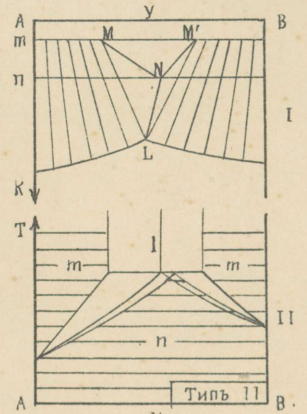
Фиг. 24.



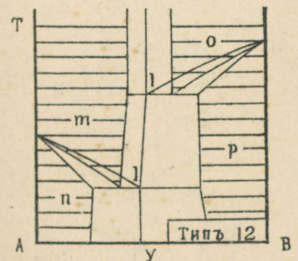
Фиг. 25.



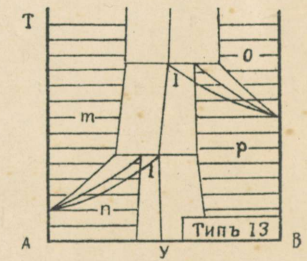
Фиг. 26.



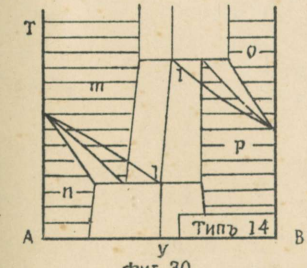
Фиг. 27.



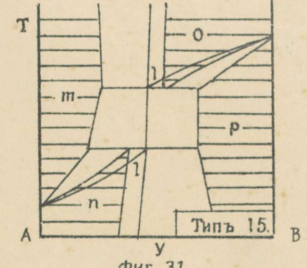
Фиг. 28.



Фиг. 29.



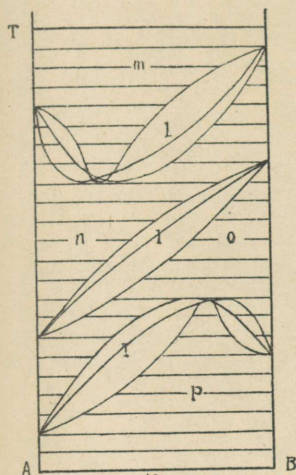
Фиг. 30.



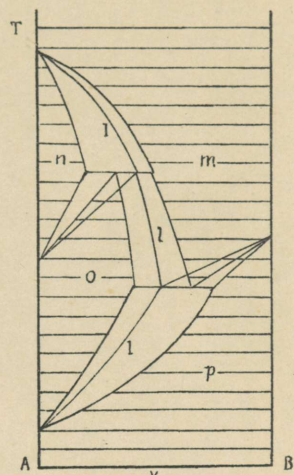
Фиг. 31.



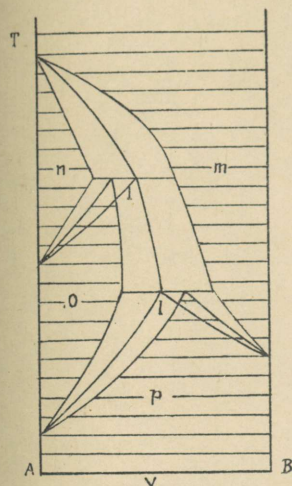
Таблица V.



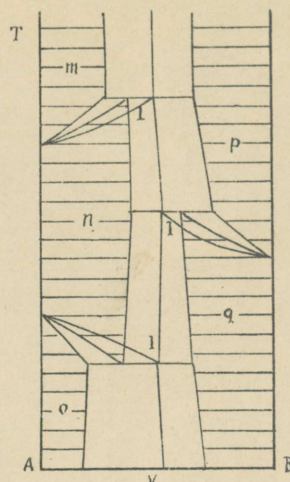
Фиг. 32.



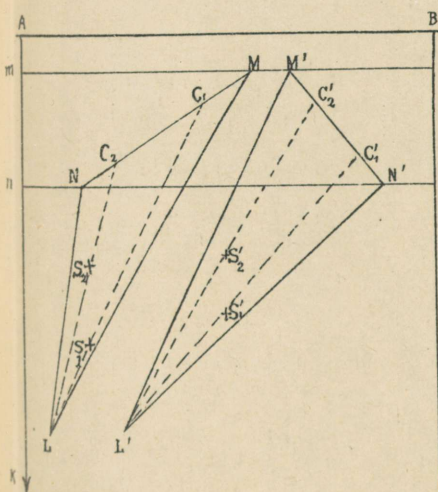
Фиг. 33.



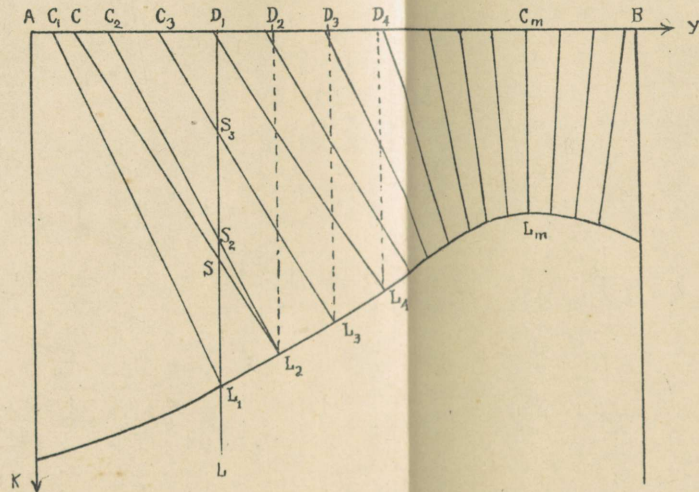
Фиг. 34.



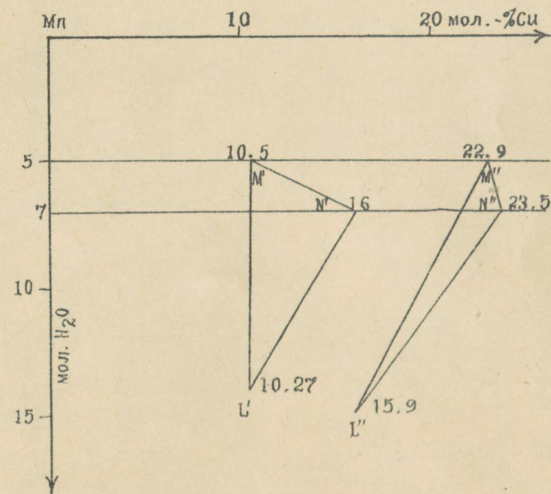
Фиг. 35.



Фиг. 36.



Фиг. 37.



Фиг. 38.

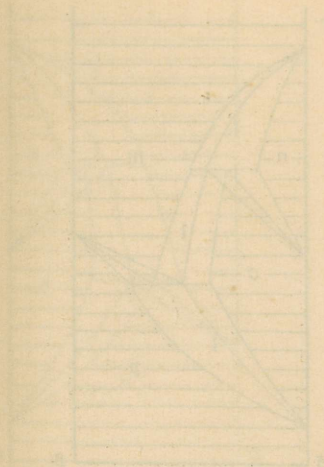


Fig. 10. 20. 1894

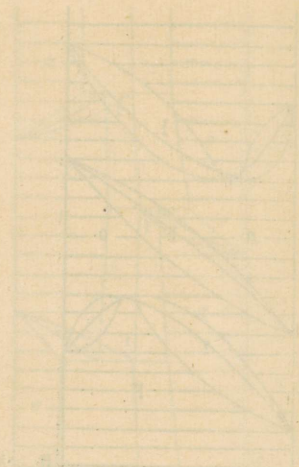


Fig. 11. 20. 1894

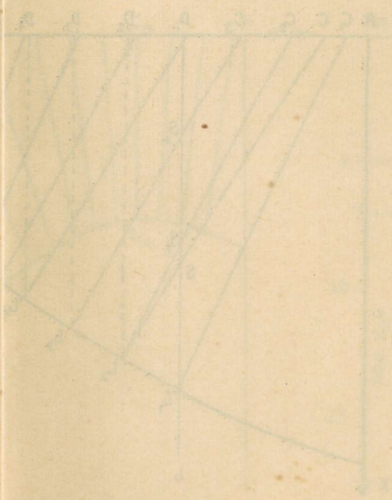


Fig. 12. 20. 1894

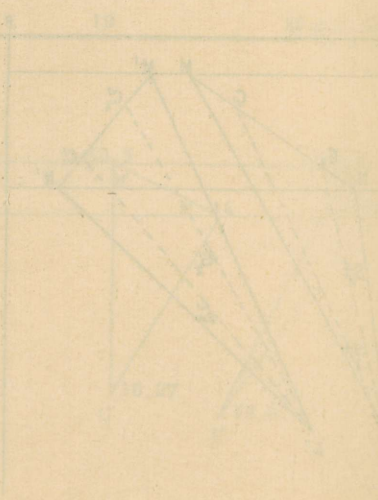
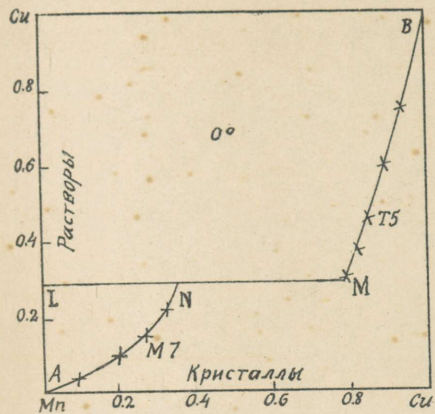
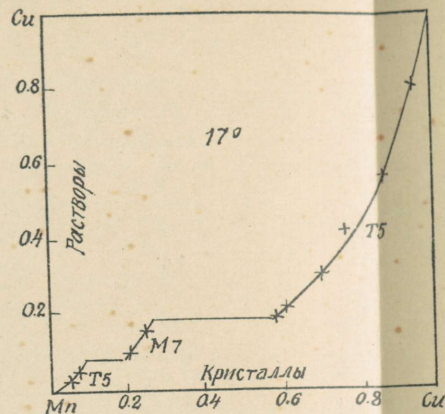


Fig. 13. 20. 1894

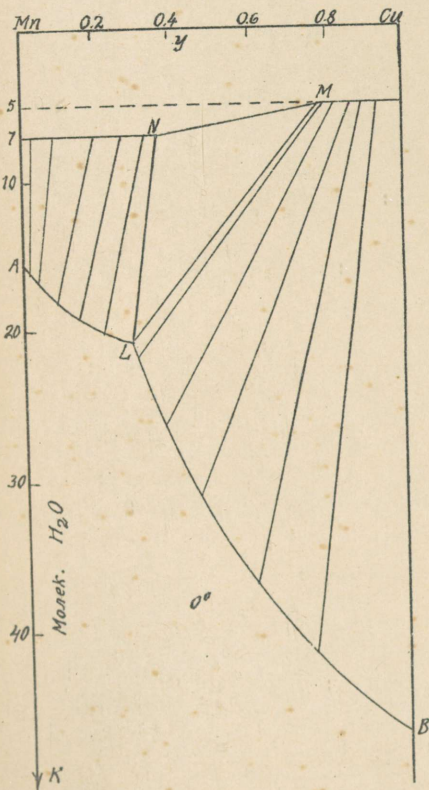
Таблица VI.



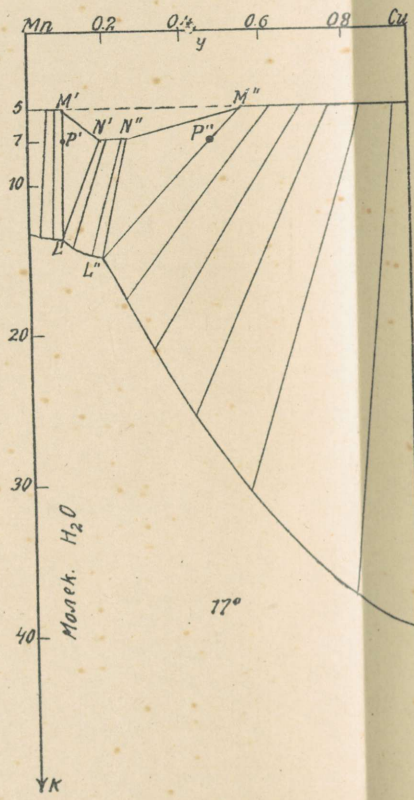
Фиг. 39.



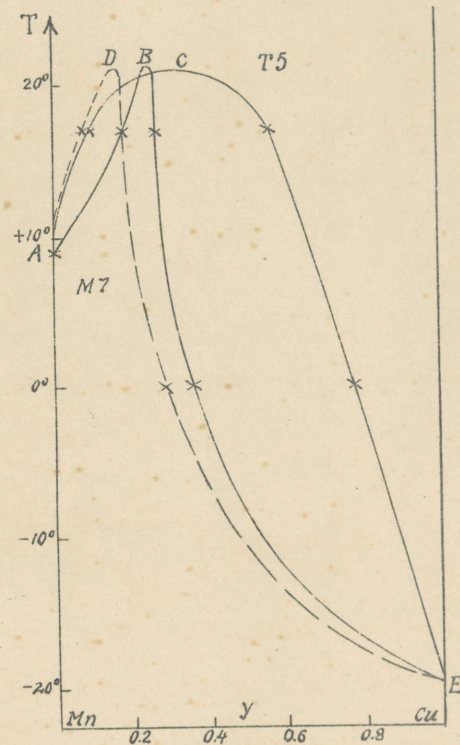
Фиг. 40.



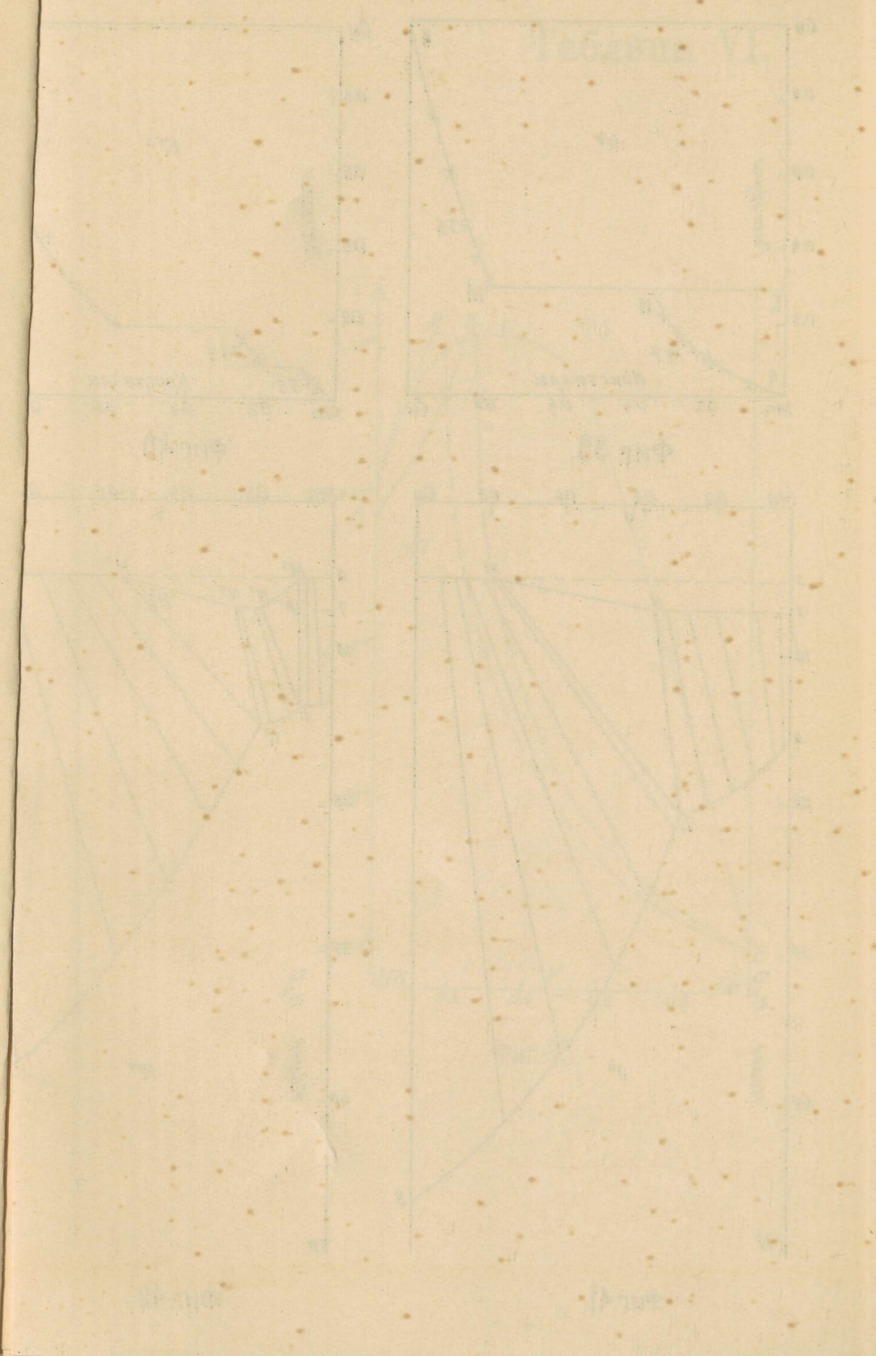
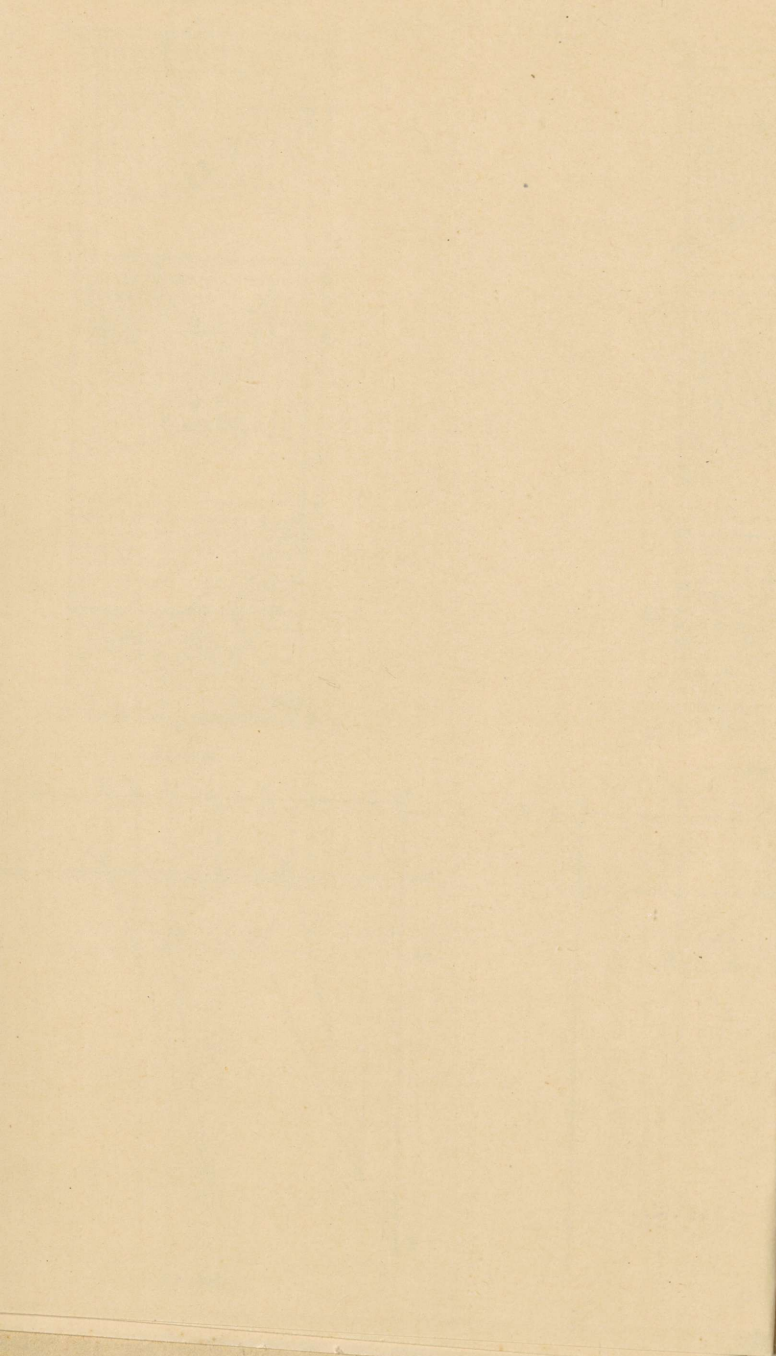
Фиг. 41.

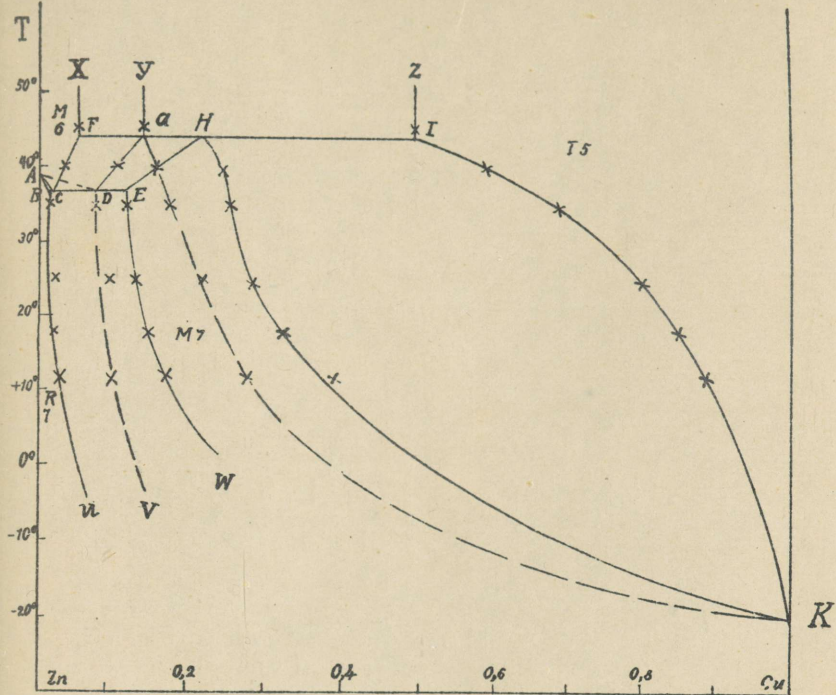


Фиг. 42.

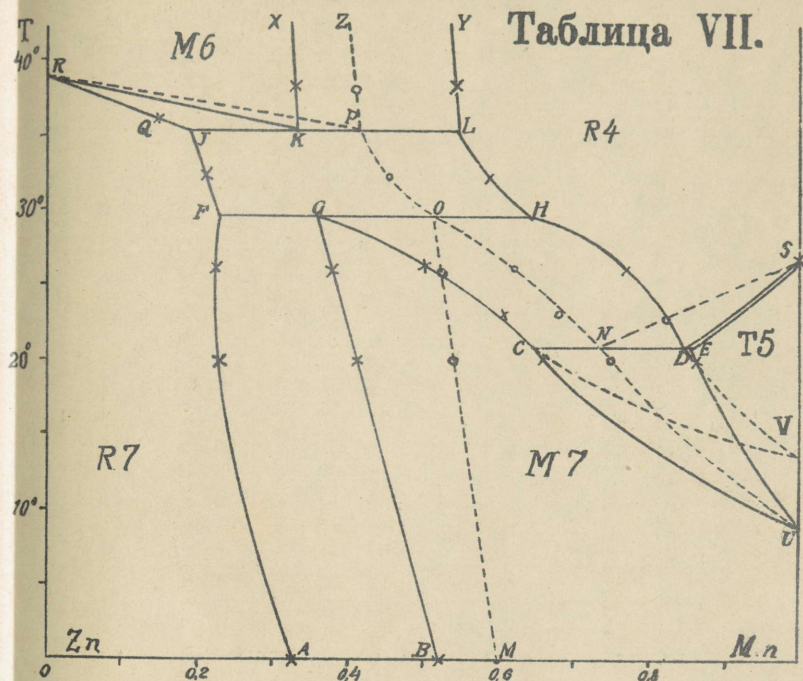


Фиг. 43.

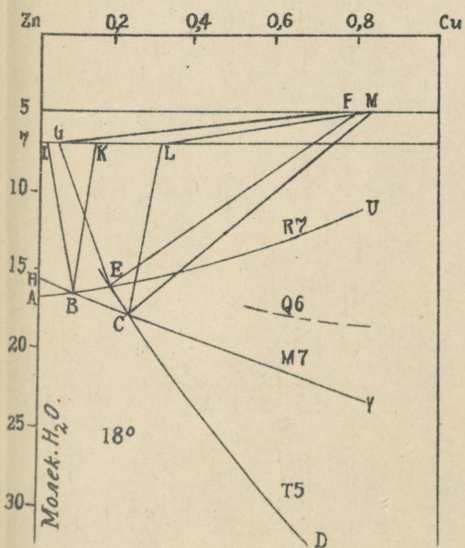




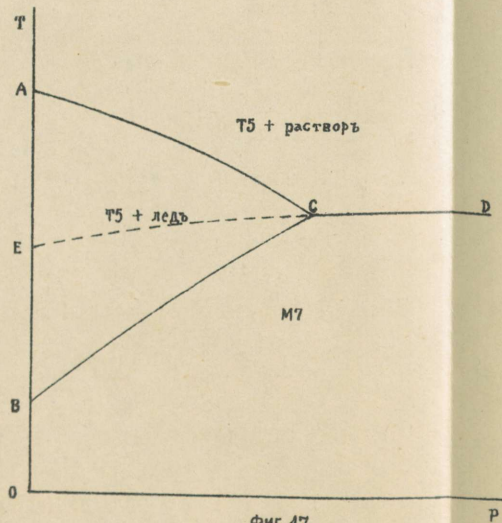
Фиг. 44



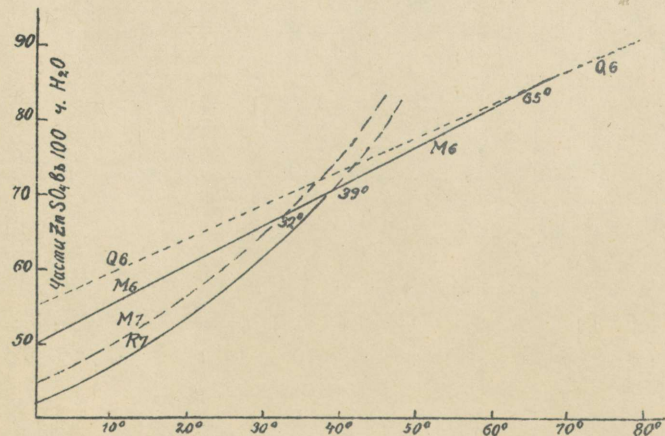
Фиг. 45



Фиг. 46



Фиг. 47.



Фиг. 48

Est.

A-12966

22511