

Д. И. Менделеев

Сочинения

**Том 1. Кандидатская и
магистерская диссертации**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
М50

М50 **Менделеев Д.И.**
Сочинения: Том 1. Кандидатская и магистерская диссертации / Д. И. Менделеев – М.: Книга по Требованию, 2014. – 350 с.

ISBN 978-5-458-48835-8

ISBN 978-5-458-48835-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ИЗОМОРФИЗМЪ

ВЪ СВЯЗИ

СЪ ДРУГИМИ ОТНОШЕНИЯМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

КЪ СОСТАВУ.

ДИССЕРТАЦІЯ,

ПРЕДСТАВЛЕННАЯ ПРИ ОКОНЧАНІИ КУРСА ВЪ ГЛАВНОМЪ ПЕДАГО-
ГИЧЕСКОМЪ ИНСТИТУТѢ СТУДЕНТОМЪ

Д. Менделѣевымъ.

С. ПЕТЕРБУРГЪ.

ВЪ ТИПОГРАФІИ В. П. ГЛАЗУНОВА И КОМЪ.

1856

СОДЕРЖАНИЕ

Отдел I. Краткая история понятий об отношении кристаллических форм и химического состава, § 1—10.		Стр.
§ 1.	Предварительное замечание	15
§ 2.	Мнение Линнея	15
§ 3.	Первая система Аюи. Понятие о строении тел, мнение об аррагоните	16
§ 4.	Первые наблюдения над сходными формами. Второе мнение Аюи об аррагоните. Опыт Гей-Люссака	17
§ 5.	Теория Бедана о сходстве форм от <i>воалечения</i> . Замечание Волластона. Опыт Бедана для определения условий кристаллизации	18
§ 6.	Первые начала понятий о возможности замещения одной составной части другою без изменения формы. Опыт Гелена и исследование Фукса	20
§ 7—9.	Первые работы Митчерлиха как основание понятий наших об <i>изоморфизме</i> . Открытие диморфизма. Применение изоморфизма к объяснению состава кристаллических смесей и особенно минералов. Теория Берцелиуса о строении минералов и первые точные исследования о составе пироксенов (Генр. Розе), амфиболов (Бонздорфа), гранатов (Вахтмейстера)	21
§ 10—11.	Вторая система Аюи и утверждение понятий об изоморфизме	24
Отдел II. Настоящее состояние сведений об изоморфизме. Сходство форм при одинаковости числа атомов и их расположение, т. е. изоморфизм, как его понимал Митчерлих, § 12—26.		
§ 12.	Четыре случая отношения кристаллической формы и элементарного состава	26
§ 13.	Изомерия	26
§ 14—15.	Изоморфизм. Понятие о сходстве кристаллических форм. Понятие о гомеоморфизме или сходстве форм без сходства состава. Отношение изоморфизма к гомеоморфизму	27
§ 16—19.	Митчерлиха законы изоморфизма <i>двух соединений</i> : 1) закон о числе атомов, 2) закон о форме их, 3) закон изоморфизма составляющих и 4) закон диморфности	28
§ 20—22.	Об изоморфных <i>смесях</i> . Способ их изображения. Исследования Раммельсберга об изоморфных <i>смесях</i> сернокислых солей и о зависимости кристаллической смеси от одной из составных частей. Важность изучения кристаллически-изоморфных смесей. Предельные составы смесей	29
§ 23—24.	Примеры изоморфных тел правильной, квадратной, гексагональной, ромбической, моно- и три-клиноэдрических систем. Подтверждение законов Митчерлиха	33
§ 25—26.	Изоморфизм составляющих. Грема * система изоморфных простых тел. Изоморфные окислы	37

* [Graham. *Прим. ред.*].

Отдел III. Отношение между удельным объемом и изоморфизмом и точнейшее определение его, § 27—38.

§ 27—28. Понятие об удельном объеме. Удельные объемы газов и твердых тел	39
§ 29. Коппов закон равенства удельных объемов изоморфных тел, таблица I	40
§ 30. Ограничение этого закона и причина того. Разность объемов. Пропорциональность разности объемов мере углов; потому возможность определения близости изоморфных тел. Разность объемов диморфных тел. Так как она всегда очень незначительна, то различие форм при одинаковости рационального состава не есть следствие диморфизма, а какого-то более существенного изменения. В чем состоят эти изменения, по мнению Коппа	44
§ 31—32. Новое, более точное понятие об изоморфизме. Отношение его к числу атомов	48
§ 33—37. Восемь возможных случаев отношения между кристаллической формой, рациональным составом и удельным объемом. Сходство форм при изотомии, изоморфизме и гомеоморфизме (таблица III). Различие форм (анизоморфизм) при гетероморфизме и анизотомии	49
§ 38. Необъяснимость гомеоморфизма по всем предшествовавшим исследованиям	51

Отдел IV. Теории, объясняющие гомеоморфизм, т. е. сходство форм там, где, по нашему мнению, нет сходства числа или расположения атомов. Расширение области изоморфизма и отношения к составу, § 39—80.

§ 39—40. Изоморфизм двух паев S с одним павом As. Объяснение Берцелиуса. Действие пая мышьяка на 2 пая серы; объемный пай мышьяка	58
§ 41—42. Изоморфность $\text{CuS}(\text{Cu}_2\text{S})$ с AgS . * Деление паев серебра, хлора и других простых тел	59
§ 43. Сходность форм селитры с формами углекислой извести. Удвоение пая последней и невозможность изъяснения изоморфизма многих тел, принимая делимость пая Ca, Ba, Na и друг.	60
§ 44. Мнение Персо о важности объемного строения тел для изъяснения изоморфизма	61
§ 45. Учение Жерара о строении солей на подобие воды H_2O . Возможность изоморфизма всех солей	62
§ 46. Примеры изоморфности одного пая тела двум или более паям другого тела. Изъяснение этого по атомистической теории. Предыдущие явления служат началом теории полимерного изоморфизма Шерера	63
§ 47—49. Сходство форм аспиздолита и кордиерита, как первый повод для теории Шерера. Литература полимерного изоморфизма. Возражения Наумана, Гайдингера и друг.; опровержение Шерера	64
§ 50—51. Закон полимерного изоморфизма. Полимерный изоморфизм 3H с Mg и R с 3Al с 2Si как один из частных примеров полимерии	69

* $[\text{Ag}_2\text{S}]$ — по современному обозначению] Прим. ред.

§ 52. Примеры неизменности форм при замещении $\bar{R}$ тремя паями Н: 1) Оливин и змеевик. Состав различных змеевиков по формуле Раммельсберга и Шерера. 2) Авгиты водные и безводные. 3) Амфиболы. 4) Вивиянит и кобальтовые цветы. 5) Пикросмин и монродит. 6) Фалуниит, пираргиллит и эсмаркит . . .	69
§ 53—54. Изоморфизм $3\bar{A}l$ с $\bar{Si}$, открытый Бонсдорфом, виден при сличении состава авгитов и друг. минералов	77
§ 55—61. Различные примеры тел, где, по мнению Шерера, происходит полимерный изоморфизм обоих видов ($(\bar{R})$ и $[\bar{Si}]$). Особенно замечателен ряд амфиболитовых и авгитовых тальков из отдела силикатов $(\bar{R})^n [\bar{Si}]^m$. Аллюминато-силикаты и двойные силикаты	79
§ 62—69. Изоморфизм n паев m паям того же соединения доказывается из рассматривания: 1) различных авгитов и амфиболов; 2) из примеров гетеромерного изоморфизма (Германа), который есть частный случай полимерии; 3) из разностовости кнанитов, ставролитов и андалузитов, из рассматривания состава слюдородных; 4) из рассмотрения состава различных слюдоподобных, по мнению Германа; 5) из состава турмалинов, по анализам Раммельсберга; 6) из различного состава скаполитов и ортитов; 7) из сходства форм многих тел, содержащих и не содержащих воду; 8) из разнообразия состава квасцов и друг. тел	89
§ 70. Законы полимерии и ее наименования	96
§ 71—73. Удельные объемы полимерно-изоморфных тел. Уравнение вида формул при сравнении удельных объемов	97
§ 74—78. Мысли Лорана о строении тел, особенно окислов. Так как состав всех окислов выражается R^2O , то все они могут придавать соединениям одинаковую форму и беспрдельно замещать друг друга. На основании этого, для определения состава всего важнее знать отношение между количеством кислорода в основаниях и в кислоте. Формулы Лорана для нескольких минералов: SiO^2R^2 , $Si^2O^4R^2$, $Si^3O^6R^4$, $Si^4O^8R^2$, $Si^4O^7R^6$, $Si^4O^8R^6$	99
§ 79—80. Мнение Дана об изоморфности $3\bar{R}$ с $\bar{R}$ сходно с мнением Лорана	104
Отдел V. Расширение области изоморфизма по отношению к формам; мнение Лорана об отношении тел по формам § 81—93.	
§ 81. Мера углов и осей определяет близости форм тел, несмотря на различие системы	105
§ 82—83. Доказательство этого состоит в том наведении, что часто тела одного и того же вида несколько меняют меру своих углов (горький шпат, апатиты) при изменении изоморфов, но при этом удерживают свою форму и комбинацию; потому можно допустить предположение, что при более существенном изменении состава (полимерии и т. п.) изменяется не только одна мера, но и отношение и наклонение осей, т. е. меняется и система	105
§ 84. Доказательство 2-е состоит в различии систем мезотипов, очень сходных по своим физическим свойствам и по мере углов своих форм	106
§ 85, 90. 3-е доказательство составляет близость форм диморфных тел	108
§ 86—89. Ряд виннокаменноокислых солей, [хлорозамещенных] продуктов нафталина, минералов и органических соединений, может служить подтверждением теории Лорана	108

§ 91—93. Разделение тел, имеющих какое-либо отношение друг к другу по форме углов. Изоморфизм, параморфизм и гемиморфизм, по идеям Лорана	110
---	-----

Отдел VI. Обзор настоящих сведений об отношении форм к составу.

§ 94—120.

§ 94—97. Номенклатура	111
§ 98. I. Абсолютное сходство форм	112
§ 99—107. II. Изоморфизм а) тел одинаковосоставленных, б) изомерных, с) сходственносоставленных соединений, д) изоморфизм при полимерии состава и е) при разности состава. Может быть форма зависит более от объемов, чем от состава? Важность некоторых составных частей для определения формы. Удельные объемы гомеоморфных тел пропорциональны числу атомов. Восстановленные объемы, по исследованиям Дана. Часто можно видеть сходство в составе гомеоморфных тел, так что многие из них могут быть отнесены к полимерным или сходственносоставленным соединениям.	113
§ 108—115. III. Параморфизм. а) Диморфизм. Близость форм диморфных тел, по мнению Пастера. Атомное строение их. Примеры. Изодиморфизм б) изомерных, с) сходственносоставленных. Параморфизм всех соединений, по формулам Лорана R^aO и R^bS . д) Полимерный параморфизм и е) параморфизм разносоставленных тел	125
§ 116—118. IV. Гемиморфизм есть неполное или частное сходство форм и происходит а) при одинаковости, б) изомерности, с) сходственности и д) особенно при полимерности состава. е) Гемиморфизм разносоставленных соединений	133
§ 119. V. Абсолютное различие форм	137

Кроме сочинений и руководств, указанных в примечании в конце 23 параграфа,* главнейшим пособием служили следующие журналы:

- Pogg. Ann., т. е. Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben zu Berlin von J. C. Poggendorff. Leipzig, от I Band 1824 до XCIII 1853.
- Ann. d. Chim. et d. Phys. т. е. Annales de Chimie et de Physique, Paris, I.—LXXII 1816—1839 par M. M. Gay-Lussac et Arago, LXXIII—LXXV, 1840 par M. M. Gay-Lussac, Arago, Chevreul, Dumas etc. и Troisième série (3 série) I—XLIII, 1841—1855, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et de Senarmont.
- J. f. p. Ch. т. е. Journal für praktische Chemie von Otto Linné Erdmann (сначала вместе с Schweigger-Seidel), потом с Marchand и многими другими), с 1843 до 1855, I—LXIV, Leipzig.
- L' Inst. т. е. L'Institut, Journal des Académies et sociétés scientifiques de la France et de l'Etranger, Paris 1833.
- Liebig's Ann. d. Ch. u. Phar., т. е. Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler, Heidelberg, с 1832, I—XC.
- Berzel. Jahresb., т. е. Jahresbericht für Fortschritte der physischen Wissenschaften, после — der Chemie und Mineralogie, перевод Гмелина, Велера, с 1822 до 1848, I—XXVII, Thübingen.
-

* [Ср. стр. 36. Прим. ред.]

§ 1. Законы минералогии, как и других естественных наук, относятся к трем категориям, определяющим предметы видимого мира: к форме, содержанию и свойствам. Законы форм подчиняются кристаллографии; законы свойств и содержания управляются законами физики и химии. Хотя каждая из этих наук достигла многого по отношению к ископаемому царству, однако несомненно, что только слияние выводов из всех трех наук может дать истинное ясное понятие как о сущности всего царства, так об отдельных группах и о самых неделимых. Законы, связующие форму и содержание, т. е. кристаллический вид и химический состав, самые обильные последствиями для науки. Причина, заставляющая принимать тела определенную геометрическую форму, нам неизвестна, да и едва ли постижима, потому должно искать средства согласить состав и форму по внешним, доступным для нас явлениям. Согласить форму и состав весьма легко, если бы мы знали законы внутреннего устройства тел. Потому то видим, что соотношения [2] * между содержанием и формою, во все времена, подавали повод к заключению о внутреннем строении тел.

§ 2. Нам бы пришлось может быть потревожить вымерших за тысячелетия древних философов, если бы захотели выследить начало мысли: согласить содержание или внутреннюю сторону предметов с их внешним выражением. Оставляя это, начнем прямо с тех попыток, какие были сделаны, основываясь на сведениях о кристаллической форме. Начало их совпадает почти с началом нашего века. Впрочем нам не раз придется встречаться с мыслями, зародившимися еще в голове древних мудрецов — с мыслью об атомном строении тела. Гипотеза эта, обязанная возобновлением своим старанию найти объяснение законов химии, не приобрела и поныне хотя части той осязаемой наглядности, той опытной достоверности, до какой достигла, например, гипотеза волнения, не говоря о теории Коперника, которую уже нельзя назвать гипотезой.

Знаменитый Линней, первый из естествоиспытателей, обративший внимание на значение кристаллической формы, полагал, что только растворимым солям свойственна кристаллическая форма и потому окристаллованные камни, по понятию его, заимствуют свою форму от солей, например октаэдрическая форма алмаза происходит от формы квас[3]цов, почему алмаз и называется в его системе *Alumen adaptas L.*¹ Вся система Линнея основана на стремлении согласить кристал-

* [Цифры в прямых скобках [] указывают страницы оригинала]. *Прим. ред.*

¹ Linnaei Amoenit Acad. I, 466 etc. Systema; Haüy, Traité de Minéralogie, 1801 T. I.

лическую форму с прочими свойствами минералов; стремление в полном смысле рациональное и только по скудости материалов тогдашнего времени невыполнимое, а потому приведшее знаменитого натуралиста к ложным построениям.

§ 3. Изучение кристаллических форм как и первое, на опыте основанное, соглашение их с химическим составом, во всяком случае, принадлежит известному основателю кристаллографии Аюи, * авторитет которого в течение полвека был первостепенным. Яснее всего выражены мысли Аюи в его минералогии (*Traité de Minéralogie par le C^{en} Naïu, 1801 г.; 4 тома*). Принятые им начала кристаллографии и химического состава ясно высказываются на первых страницах, в способе образования тел, которые представляют соединение из *molécules élémentaires, molécules intégrantes*, т. е. частиц, образующих своим совокуплением и положением кристаллическую форму (т. I, стр. 6). Зависимость внешней формы от состава прямо следует из условия, что «*Les molécules élémentaires ont, sans doute, des formes régulières et constantes pour chaque espèce d'acide, d'al[4]kali etc.*».¹ Правильно истекая из начала иновидности элементарных атомов каждого тела, Аюи во всем своем творении высказывает мысль, что каждое различие состава обуславливает различие формы. Условие вида по его системе есть особенность химического состава и разница его строения.² Развивая свою систему далее, он прямо говорит, что с различием вида изменяется и форма частиц, образующих кристаллическую форму «*... chaque forme de molécule intégrante varie dans ses dimensions ou dans les mesures de ses angles suivant quelle appartient à une espèce ou à une autre*» (т. I, стр. 32).³ Ясно, что с различием состава должна изменяться и кристаллическая форма, поэтому что каждому виду свойственен особый химический состав. Изъятие возможно только для тел, имеющих предельные формы, как например куб, октаэдр, ромбический додекаэдр. Так хлористый натрий, фтористый кальций, двусернистое железо, сернистый свинец и др. являются в форме кубов, квасцы и алмаз в форме октаэдров и т. д. Здесь [5] формы сходны только потому, что они подошли к пределу изменчивости форм.⁴ Из сказанного выше уже ясны начала и обратного положения, т. е. тождества форм при тождестве состава. Хотя Аюи не высказывает этого ясно, потому вероятно, что считает очевидностью, однако при всяком удобном случае поступает, подразумевая таковой закон. Например, он упоминает об аррагоните вместе с другими минералами в конце IV тома, в разделе: «*substances dont la nature n'est pas encore assez connue pour permettre*

* [Французское Наïу, передававшееся Менделеевым «Гаю», теперь пишется Аюи (см. 9-ое последнее издание: Д. Менделеев «Основы Химии» т. I, стр. 214. Госиздат 1927 г.). *Прим. ред.*].

¹ Элементарные частицы каждой кислоты, щелочи и т. п. без сомнения имеют правильную и постоянную форму.

² Во втором издании он изменяет основу своей системы.

³ Смотри по тому, к какому (минеральному) виду принадлежит неведомая частица, она изменяется или в величине яли в мере своих углов.

⁴ Приведены выражения подлинника.