

Н.С. Курнаков

Введение в физикохимический анализ

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Н11

Н11 **Н.С. Курнаков**
Введение в физикохимический анализ / Н.С. Курнаков – М.: Книга по Требованию, 2018. – 211 с.

ISBN 978-5-458-58422-7

ISBN 978-5-458-58422-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2018
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2018

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.

1. Соединение и химический индивид ¹

В развитии наук существуют периоды, когда накопление новых данных заставляет внимательно вглядываться в историю прошлого. При неудержимом движении вперед назревает потребность в критическом рассмотрении главных понятий, составляющих фундамент научного здания. Путем всестороннего изучения должны быть указаны условия и границы применимости основных определений.

В подобном положении находятся в настоящее время логика, математика, физика, биология. Точно так же и для химии беспримерный рост фактического материала, неожиданные открытия новых областей настоятельно требуют пересмотра наших воззрений на логическую структуру таких понятий, как элемент, соединение, раствор, индивид, которые, казалось бы, установлены с незыблемой прочностью великими основателями нашей науки.

Всем известны те глубокие изменения в современных взглядах на строение химических элементов, явившиеся последствием открытия радиоактивных веществ.

В последующем изложении я позволю себе представить материалы для рассмотрения вопроса о природе соединения и химического индивида.

Обширными работами по теории познания в последнее время выяснены способы образования понятий в различных областях человеческого знания.

В науке о природе устанавливаются два предельных типа логических понятий. ²

Первый или классификационный тип включает в себе эмпирические понятия формальной или Аристотелевой логики, образованные путем уменьшения и прибавления признаков. Сюда должны быть отнесены родовые и видовые понятия о вещи и ее свойствах в описательном естествознании. Как известно, с увеличением объема таких понятий или числа предметов, определяемых понятием, уменьшается их содержание, т. е. количество признаков, которые указывают их состав. Самые общие понятия подобного рода являются в то же время самыми отвлеченными, потому что они содержат наименьшее число признаков.

¹ Доклад в Секции химии Первого Всероссийского Съезда Преподавателей Физики, Химии и Космографии 2 января 1914 года (Журн. Р. Физ.-Хим. Общ. 46 (2, 77).

² См. Э. Кассирер, Познание и действительность. Библиотека современной философии, вып. 8. Изд. Шиповник, Спб. 1912.

Ко второму типу относятся математические понятия, имеющие своим принципом категорию отношения или функции. Они получаются из заранее установленного определения путем мысленного построения (конструкции) связи между отдельными членами ряда.

В отличие от первого классификационного типа, в математических понятиях объем и содержание не связаны отношением обратной зависимости. Общее понятие оказывается здесь более богатым по содержанию. При обобщении математической формулы не только сохраняются все частные случаи, но они могут быть выведены из нее. Можно сказать, что в математической конструкции олицетворяется идеал научного понятия, приложимого к определенной области.

Весьма интересно и важно, что химия в своем историческом развитии пользовалась обоими названными способами образования понятий. Так, господствующее современное понятие о химическом соединении должно быть отнесено к математическому конструктивному типу.

Более 100 лет тому назад, в начале XIX-го века (1801—1808), между двумя французскими учеными Пру и Бертолле происходил оживленный спор по вопросу о составе химических соединений. Ж. Л. Пру (J. L. Proust) на основании целого ряда точных аналитических данных доказывал, что веса составных частей, образующих соединение, находятся между собою в строго постоянном отношении, независимом от условий взаимодействия тел. Этот признак Пру считал характерным свойством истинных химических соединений (*combinaisons réelles*).¹

Против этого положения восстал знаменитый основатель химической механики — К. Л. Бертолле. Исходя из своих теоретических воззрений о равновесии, он утверждал обратное — именно, что отношения, в которых тела вступают в химические соединения, не представляются постоянными, а изменяются вместе с условиями, определяющими процесс взаимодействия.

В подтверждение своего взгляда Бертолле приводил существование однородных жидких растворов, стекол, шлаков и т. п.; но многие из его фактических примеров, из ряда окислов и сернистых соединений, не были особенно убедительны. Пру с успехом доказывал экспериментально, что эти вещества или не были достаточно очищены, или представляли механические смеси различных тел постоянного состава.

Названный спор, длившийся в течение нескольких лет (1801—1808), был видимо закончен в пользу воззрения Пру, т. е. постоянства состава соединений.

В том же направлении говорили результаты стехиометрических исследований Рихтера над образованием солей посредством насыщения кислот основаниями. Но окончательным подтверждением и обобщением идей Пру явилось открытие Дальтоном закона кратных пропорций, блистательно завершившееся созданием атомистической гипотезы (1807—1808).

¹ Proust, Annales de chimie 32, 31, 45 (1800).

Установление закона кратных пропорций и тесно связанной с ним атомистической теории составляет эпоху в истории химии. До тех пор не делалось принципиального различия между понятиями соединения и однородной смеси (*mixtum*). Если же «истинные» соединения обладают постоянным составом, то, конечно, главной задачей химии должно быть их всестороннее изучение. Этим были заранее указаны объекты исследования и определена область развития химии, как точной науки, на целое столетие вперед.

Закон постоянных и кратных пропорций явился применением учения о целых числах в химии. При посредстве атомистических формул с целыми числами для составных частей или атомов это приложение сделалось необыкновенно простым и наглядным.

При таких условиях состав соединений получил совершенно определенное числовое выражение, и само понятие о химическом соединении стало понятием математическим.

Различные комбинации между целыми числами или атомами позволяли проверять и даже предвидеть состав сложных тел. Поэтому усилия химиков XIX-го столетия направились, главным образом, на открытие и исследование подобных веществ. Работы их в этом направлении увенчались блестящим успехом: были открыты явления замещения и эквивалентности, найдены постоянные типы соединений, появились теории валентности и строения, господствующие в настоящее время, благодаря которым мы имеем возможность охватить громадное количество фактов. Достаточно привести, что теперь известно более 300 000 веществ, состав которых подчиняется закону кратных пропорций Дальтона.

Я должен заметить, что многие математики, например, Куммер, Минковский и др., неоднократно указывали на тесную связь между учением о составе химических соединений и общей теорией чисел.

Знаменитый немецкий математик Куммер, которому наука обязана введением понятия об «идеальном числе», еще в 1847 году приводит следующее сравнение:¹

«Химическому соединению, — говорит Куммер, — соответствует в комплексных числах умножение; элементам, или, вернее, их атомным весам отвечают первоначальные множители, а химические формулы для разложения точно такие же, как и формулы для чисел. Также наши «идеальные числа» встречаются в химии, быть может даже чересчур часто, в виде гипотетических радикалов, которые еще не могут быть выделены, но подобно идеальным числам проявляются в составе сложных тел...»

«Также понятие об эквивалентности в химии почти то же самое, как и в теории комплексных чисел. В химии два весовых количества различных тел называются эквивалентными, если они взаимно замещают друг друга при процессах нейтрализации или в изоморф-

¹ Kummer. Crelle's Journ. f. Mathematik 35, 360 (1847); Journ. de mathématiques pures et appliquées de Liouville 16, 447 (1851).

Идеальными числами, по Куммеру, называются несуществующие в отдельности множители, произведения которых дают числа существующие. Развитие учения об идеальных числах составляет одно из самых блестящих приобретений теории чисел в XX столетии.

ных смесях; точно так же и два идеальных числа являются эквивалентными, если они при превращении другого идеального числа в вещественное могут взаимно заменять друг друга...»

«Указанные аналогии нельзя считать случайными: причина их заключается в том, что химия и теория чисел имеют своим принципом — хотя и в различных сферах бытия — одно и то же понятие о составе...»

Тесная связь учений о числе и о химическом составе в последнее время еще более подтверждается тем, что обе дисциплины с различных точек зрения подходят к рассмотрению одного и того же основного вопроса — о выполнении пространства.

С одной стороны, мы имеем «геометрию чисел» Минковского, которая исходит из наглядного геометрического изображения квадратичных форм, предложенного Гауссом; она занимается определением густоты и других свойств пространственной сети точек. С другой стороны, стереохимические представления Лебеля, Вант-Гоффа и координационные числа Вернера указывают на главные формы атомных комплексов в пространстве и дают возможность предугадывать самые тонкие детали оптической изомерии.¹

Большие успехи, достигнутые применением математического понятия о соединении, постепенно привели исследователей к убеждению, что постоянство состава является главным *индивидуальным свойством*, определяющим истинные объекты химического изучения. По аналогии с естественными науками, такие тела начали называться химическими *индивидами*; в настоящее время термины «определенное соединение» и «индивид» сделались почти равнозначными. В таком виде они употребляются Вальдом, Оствальдом, Аррениусом, Лютером и другими авторами.

Однако ближайшее рассмотрение показывает глубокое различие в логической природе обоих соответствующих понятий. В то время как первое из них было отнесено к конструктивному математическому типу, второе, т. е. понятие об индивиде, несомненно образовано тем же путем, каким получают естественно-научные или классификационные понятия.

Слово «индивид» происходит от латинского *individuum* — неделимое — и означает единое, нераздельное существо. По определению Дробиша, это — «отдельно существующий объект, ниже которого не имеется дальнейших видов».²

Таким образом в химии, совершенно так же, как в минералогии, зоологии и других естественных науках, индивид должен представлять реально существующий объект, с которого начинается исследование. Если стать на эту точку зрения, то класс индивидов, отвечающих соединениям постоянного состава, ни в каком случае не может исчерпывать всей современной химической области.

В реальной действительности непосредственным начальным объектом химического или, правильнее, физикохимического

¹ Замечательно, что в кристаллографии основной закон рациональных параметров, указывающий на кратные и соизмеримые отношения индексов кристаллических форм, находится также в тесной связи с выполнением пространства и со свойствами пространственной сети точек.

² M. Drobisch, Neue Darstellung d. Logik. 4 Aufl. Leipzig 1875, 25.

изучения является фаза. По предложению Гиббса (1876), под этим названием подразумеваются однородные тела равновесных систем, ограниченные плоскими поверхностями раздела друг от друга.

Понятие фазы является более общим, чем современный химический индивид, соответствующий, как мы видели, только веществам постоянного состава или определенным соединениям; оно обнимает также и громадный класс однородных тел переменного состава или растворов.

Указаниями на значение фазы для рассматриваемого вопроса наука обязана Францу Вальду¹ и Вильгельму Оствальду.²

По мнению чешского химика Вальда, высказанному в 1897 году, химический индивид представляет фазу, сохраняющую примерно (merkllich) постоянный состав при изменениях равновесия системы.

Это определение открывает нам новый путь для познания природы химического соединения. Естественно-научное, чисто классификационное понятие о фазе встречается здесь с математическим понятием об определенном соединении.

Самостоятельно существующая фаза является носителем индивидуальных свойств и вещественным проявлением идеального комплекса атомов или составных частей, который мы принимаем в соединении. Многие из существующих определенных соединений открыты по их реакциям или по диаграммам свойств, но до сих пор не получены нами в виде отдельных индивидов. Для доказательства существования последних необходимо выделить их в форме отдельных, независимых фаз.

Во многих случаях одному соединению может принадлежать несколько индивидуальных его проявлений (или индивидов) в виде фаз, например, физических состояний, полиморфных разностей, связанных общностью состава и взаимными переходами.

Поэтому первой задачей химического исследования сложной системы и является установление генетической связи между существующими фазами и классификацией индивидов. Однако, до сих пор индивидуальность совершенно условно принималась химиками только за классом фаз, заключающих или простые тела (элементы), или определенные соединения, подчиняющиеся закону кратных пропорций Дальтона.

Обширную категорию растворов обыкновенно относили к физически однородным смесям и ставили особняком. Между тем учение о фазах не делает принципиального различия между телами постоянного и переменного состава.³

Действительно, имеем ли мы право, руководствуясь понятием о целых числах, назначать пределы для экспериментального изучения химической природы фаз и ограничивать область соединений телами постоянного состава?

¹ F. Wald, Zeitschr. phys. Chem. 24, 648 (1898); 28, 13 (1898); Sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie. Bibliothèque du Congrès international de philosophie (1901) III, 553 — 555.

² W. Ostwald, Elemente u. Verbindungen. Faraday-Vorlesung. Leipzig, 1904, 25; Prinzipien d. Chemie. Leipzig. 1907, 259 — 378.

³ См. P. Duhem, Le mixte et la combinaison chimique. Essai sur l'évolution d'une idée. Paris (1902), 190 — 193.

На этот вопрос, мы должны, конечно, ответить отрицательно.

Математическое понятие по своему существу и по условиям, положенным в его основу, имеет совершенно определенную область применения, где оно оказывается необходимым и плодотворным.¹

Знаменитый французский химик инженер Ле-Шателье в своих лекциях об углероде говорит следующее: «Вследствие ясности, которая была внесена в химию понятием об определенном соединении, исследователи обратились на долгое время к изучению именно этих веществ. Соединения переменного состава, жидкие и твердые растворы, смешанные кристаллы были оставлены без внимания, между тем как важность и интерес подобных тел, в смысле исследования явлений природы, нисколько не меньше»...²

Совокупность указанных причин придает в настоящее время особую важность систематическим наблюдениям над свойствами фаз переменного состава. В этом отношении применение различных физикохимических методов к исследованию равновесных систем сделало большие шаги вперед. Способ плавкости, несколько лет тому назад употреблявшийся главным образом для изучения металлических сплавов, теперь, под общим названием «термического анализа», получает обширное распространение для самых разнообразных классов веществ. Кроме того, найденные недавно соотношения между химическим составом и электропроводностью, внутренним трением, твердостью и другими физическими свойствами позволяют нам определить такие тонкие различия в состоянии тел, которые были совершенно недоступны для обычно применявшихся приемов химического исследования.

Общий прием физикохимического анализа состоит в количественном изучении свойств равновесных систем, образованных двумя и более компонентами, в зависимости от их состава. Если взять простейший случай двух компонентов (бинарной системы), то, откладывая на оси абсцисс состав, а по оси ординат — измеренные величины исследуемого свойства, мы приходим к химической диаграмме «состав — свойство», состоящей из совокупности линий или поверхностей, положения которых определяют состояние системы. При разнородных равновесиях мы получаем числовые данные для характеристики состава и условий образования отдельных фаз, и не прибегая к их выделению.

Новые методы приводят к новым результатам.

Количественные измерения химической диаграммы состав — свойство открывают существование особых видов фаз, дающих исследователю важные критерии для суждения о природе соединения и химического индивида.

Для краткой характеристики применений физикохимического анализа к рассмотрению равновесных систем я приведу несколько типичных случаев.

Кривые плавкости двойных систем, разработанные трудами Ле-Шателье, Робертс-Остена, Розебума, Таммана и других исследователей, дают нам наглядные примеры применения «термического

¹ Э. Кассирер, Познание и действительность, 151.

² H. Le Chatelier, Leçons sur le carbone. Paris (1908), 385.

анализа». Я позволю себе ограничиться лишь двумя типами, изображенными на диаграммах I—II (рис. 1) и III—IV (рис. 2).

По оси абсцисс отложен процентный состав двойной системы, образованной компонентами A и B; по оси ординат — соответствующие температуры плавления. Ординаты крайних точек A и B определяют температуры плавления компонентов в чистом состоянии.

Тип I (рис. 1) отвечает выделению чистых компонентов A и B из жидкого сплава или раствора.

Как известно, при образовании растворов наблюдается понижение температуры плавления растворителя. Поэтому последователь-

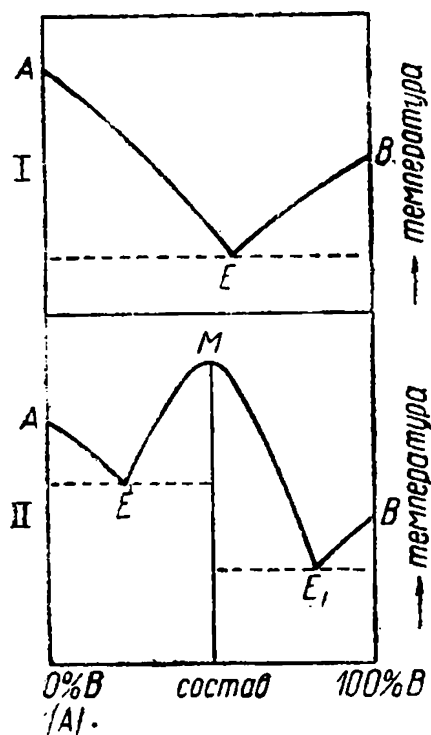


Рис. 1.

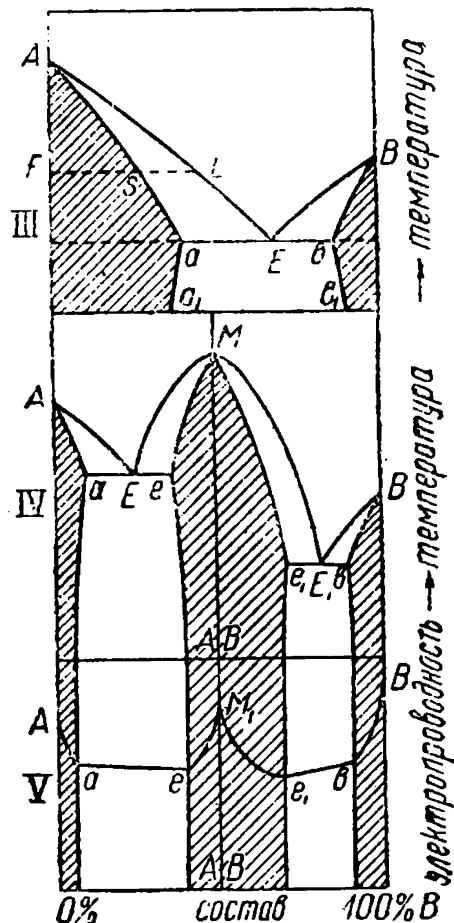


Рис. 2.

ное прибавление вещества B к компоненту A вызывает постепенное понижение температуры плавления A, что указывается на диаграмме линией AE. Совершенно аналогичным путем получается линия BE, которая соответствует понижению температуры плавления компонента B при растворении в нем возрастающих количеств тела A. Кривая AE отвечает области кристаллизации чистого A; по линии BE выделяются кристаллы B. Точка пересечения E ветвей AE и BE указывает на одновременную кристаллизацию A и B из жидкого раствора. Ей отвечает затвердевание раствора совершенно определенного состава при постоянной и наиболее низкой для данной системы температуре; поэтому такую характерную точку называют *эвтектической точкой* или *эвтектикой*.

Тип II (рис. 1) характеризует образование определенного соединения AB, кристаллизующегося на срединной ветви EME1. Макси-

мум температуры плавления M , находящийся между двумя эвтектиками E и E_1 , указывает на состав соединения AB . Если считать определенное соединение AB за независимый компонент, то ордината максимальной точки M делит диаграмму типа II на две отдельных диаграммы типа I, которые можно рассматривать, как относящиеся к двум бинарным системам, составленным из компонентов $A-AB$ и $AB-B$.

Теоретические типы I и II отвечают кристаллизации компонентов A и B , а также соединения AB в чистом виде, в виде фаз постоянного неизменного состава. Концентрация соответственных фаз изображается на диаграммах в виде точек.

Ближайшее изучение металлических и других сплавов показывает, что в действительности фазы A , B и AB способны растворять в твердом состоянии переменные количества компонентов. Такие однородные кристаллические тела, состав которых может изменяться, получили по предложению Вант-Гоффа название *твердых растворов*. При образовании последних приведенные ранее типы I—II получают усложненный вид, представленный диаграммами III и IV (рис. 2). Заштрихованные части принадлежат областям выделения твердых растворов. Переменный состав твердой фазы выражается здесь уже в виде линий определенной длины на горизонтальной оси состава.

В диаграмме III (рис. 2) компоненты A и B образуют твердые растворы друг с другом, предельные концентрации которых указываются линиями Aa_1 и Bb_1 . При некоторой температуре из насыщенного жидкого раствора состава FL выделяется не чистое вещество A , а твердый раствор с предельной концентрацией FS ; состав этого раствора с изменением температуры меняется, и точка S получает перемещение по кривой Aa . Отрезки Aa_1 и bb_1 определяют концентрации двух твердых растворов, находящихся в равновесии друг с другом в твердом состоянии ниже эвтектической линии aEb .

Совершенно аналогично диаграмма IV (рис. 2) указывает на образование определенным соединением AB твердых растворов с избытком обоих компонентов A и B . Предельные концентрации этих растворов при эвтектических температурах определяются точками e и e_1 .

Результаты термического анализа получают наглядное подтверждение при изучении полированных и протравленных препаратов под микроскопом в отраженном свете. Шлифы в пределах разрыва сплошности ab , ae и e_1b твердых фаз (рис. 2; III и IV) указывают на смесь двух структурных элементов; при этом эвтектические составы E и E_1 отличаются чрезвычайно характерным, тонкослоистым строением. С другой стороны, областям выделения твердых растворов на диаграммах III и IV принадлежит полная однородность структуры образцов под микроскопом.

Таким образом было установлено с очевидностью, что состав твердой фазы соединения оказывается изменяющимся часто в очень широких пределах. К числу подобных веществ относятся аргентиды и ауриды магния и цинка $MgAg$, $MgAu$, $ZnAu$, силицид никкеля $SiNi_2$ и другие тела, исследованные Холманом, Жемчужным, Уразо-

вым, Фогелем, Смирновым, Гюртлером с Тамманом и другими химиками. Замечательно, что все они были открыты лишь в последнее время, в первом десятилетии XX-го века, благодаря усовершенствованию металлографических и физикохимических методов.

Чем тщательнее мы изучаем равновесные системы, тем яснее выступает широкое распространение твердых растворов при образовании определенных соединений. В некоторых областях, например, в металлических сплавах и в силикатах, отсутствие твердых растворов наблюдается редко и представляется скорее исключением.

Следует сказать вообще, что концентрация жидкой или твердой фазы соединения является переменной, и поэтому не всегда может служить для нахождения состава определенного соединения. При таких условиях необходимо обратиться к количественному изучению измеримых свойств фазы в зависимости от состава.

Весьма благоприятные результаты в этом направлении получены при исследовании диаграмм электропроводности, внутреннего трения, твердости, показателей преломления.

Опыт показывает, что при образовании металлических твердых растворов происходит уменьшение электропроводности. Это понижение настолько значительно, что служит одним из самых чувствительных средств для отыскания твердых металлических растворов. В согласии с этим положением для случая IV получается диаграмма электропроводности (рис. 2). Боковые ветви ее Aa и Bb отвечают твердым растворам металло-компонентов друг в друге. Прямолинейные участки ae, eb принадлежат механическим смесям в области разрыва сплошности твердых фаз.

Очень характерны отношения, свойственные фазе соединения AB, образующего твердые растворы с избытком своих компонентов A и B. Изотерма электропроводности этих твердых растворов выражается двумя понижающимися ветвями M_{1e} и M_{e1} , которые взаимно пересекаются в максимальной точке M_1 . Последняя лежит на ординате MM_1 , точно отвечающей рациональному составу соединения AB.

Точка M_1 пересечения двух отдельных ветвей диаграммы свойств получила название узловой или сингулярной (особенной) точки и является характеристикой состава определенного соединения.¹

С особой наглядностью существование сингулярных точек обнаружено при исследовании внутреннего трения двойных жидких систем, которые заключают определенные соединения, например,

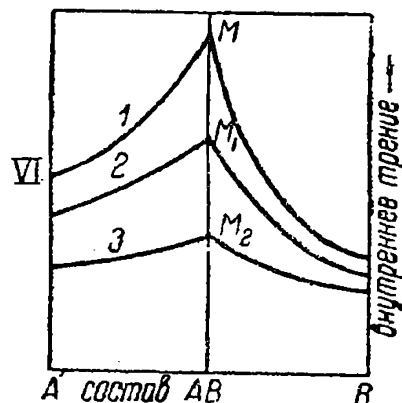


Рис. 3.

¹ Н. Курнаков и С. Жемчужный, Ж. Р. Х. О. 44, 1964 (1912); Zeitschr. phys. Chem. 83, 500 (1913).

В теории алгебраических кривых точки, подобные точке M_1 (рис. 2), называются «особенными» или «сингулярными» точками (Singularität, points singuliers). Они принадлежат линиям третьего и высших порядков и получают названия двойных, тройных или вообще кратных узловых точек (nodus, Knoten), смотря по числу ветвей и касательных, проходящих через узел.

замещенные тиокарбами́ды, смешивающиеся во всех пропорциях со своими составными частями—горчи́чными маслами и вторичными аминами. Одна из подобных диаграмм (VI) изображена на рис. 3.

Основным признаком диаграммы VI является существование изотерм вязкости (1, 2, 3), обращенных выпуклостью к оси состава и пересекающихся под углом в максимальных точках M , M_1 и M_2 . Состав последних соответствует рациональному молекулярному отношению компонентов, которое остается постоянным при изменении температуры и других факторов равновесия системы.

Например, при повышении температуры замечается пересечение ветвей диаграммы под более тупым углом, отчего сингулярные точки становятся менее ясно выраженными, но состав их не изменяется в пределах реального существования фазы, которая является носителем соединения.

Сингулярные точки служат необходимым признаком для открытия определенных соединений в однородной твердой или жидкой среде. Их по всей справедливости можно назвать также *дальтоновскими точками*, так как ими определяется закон кратных пропорций Дальтона. В этом заключается значение диаграмм свойств равновесных систем для одного из важнейших вопросов современной химии.

Дальтоновские точки, выступающие с необыкновенной ясностью при измерении электропроводности, твердости и внутреннего трения, находятся также и на линиях других свойств, например, удельного веса, термических эффектов, показателя преломления и т. п. Существование их нужно считать подтверждением воззрений Менделеева на природу растворов.¹

Таким образом, мы подходим к выводу, что не состав фазы характеризует определенное соединение, так как он является вообще переменным, а состав сингулярной или дальтоновской точки на диаграммах свойств фазы.

На основании совокупности приведенных данных можно сделать следующее обобщение Вальд-Оствальдовского определения химического индивида, подчиняющегося закону постоянных и кратных пропорций:

«Химический индивид, принадлежащий определенному химическому соединению, представляет фазу, которая обладает сингулярными или дальтоновскими точками на линиях ее свойств. Состав, отвечающий этим точкам, остается постоянным при изменении факторов равновесия системы».

Для многих твердых соединений пределы изменений состава фазы настолько незначительны, что совпадают с составом дальтоновской точки. Подобные тела и были до сих пор главным предметом внимания химиков.

Но применение физикохимических методов к изучению равновесных систем обнаруживает новые вещества, которые не укладываются в рамки приведенного определения и заставляют нас расширить наши представления о химическом индивиде и соединении.

¹ Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб., 1887, а также в издании Лен. Отд. Госхимтехиздата ОНТИ, 1934 («Избранные сочинения», т. III).