

Д.И. Менделеев

**Периодический закон. Дополнительные
материалы**

Классики науки

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Д11

Д11 **Д.И. Менделеев**
Периодический закон. Дополнительные материалы: Классики науки / Д.И. Менделеев – М.: Книга по Требованию, 2013. – 728 с.

ISBN 978-5-458-33205-7

Настоящий том представляет собою своего рода дополнение к тому трудов Д. И. Менделеева по периодическому закону, изданному в серии «Классики науки» в 1958 г. Включенные сюда материалы составляют прямое продолжение работ Менделеева и примечаний к ним, вошедших в основной том. Изданием такого двухтомника преследуется цель собрать воедино и представить в систематическом виде все вообще работы Менделеева, посвященные его главному открытию - периодическому закону (за вычетом «Основ химии», из которых приведены лишь отдельные фрагменты). При этом основной том объединяет избранные работы Менделеева по периодическому закону, а оба тома вместе образуют полное собрание его работ по данному вопросу.

ISBN 978-5-458-33205-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

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.

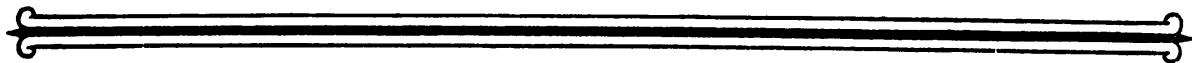


РЕДАКЦИОННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- { } — в фигурные скобки (parentheses) заключаются те слова, в частности те заголовки, которые отсутствуют в подлиннике и добавлены редакцией.
- < > — в угловые скобки заключены те слова и фразы, которые отсутствовали в первоначальном тексте работы, но в последующих изданиях или при переводе на иностранный язык были добавлены автором.
- © — означает, что к этому месту текста следует комментарий редакции, помещаемый в настоящем (дополнительном) томе.
- [55] — цифры, заключенные в квадратные скобки, указывают страницы того литературного источника, где была опубликована данная работа и по которому она воспроизводится в данной книге.
- [17] — цифры, набранные жирным шрифтом и поставленные в квадратные скобки, означают номера вспомогательных таблиц.
-

ДОБАВЛЕНИЯ

(ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ)



К

{ДОПОЛНЕНИЯ ИЗ РАБОТ, ПОСЛУЖИВШИХ ПОДГОТОВКОЙ К ОТКРЫТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА}

(1855—1863 гг.)

1 к

ИЗОМОРФИЗМ И ГОМЕОМОРФИЗМ

{реферат диссертации, составленный Д. И. Менделеевым}

I

Закон единства форм Найу; первые исключения из него, теория вовлечения Beudant'a; исследования Fuchs'a

Первые ясные идеи об отношении кристаллической формы к химическому составу находим у Найу¹. По его теории: molecules elementaires, или атомы тел простых, щелочей и кислот, составляют molecules integrantes, т. е. сложные атомы, образующие одну определенную кристаллическую форму для каждого особого соединения molecules elementaires. Потому, когда остаются те же элементарные частицы, — не изменяются ни интегральные частицы, ни кристаллические формы, и обратно: из равенства кристаллической формы, т. е. интегральных частиц, можно заключать об одинакости элементарных, а также из различия элементарных частиц следует различие в форме и обратно. Исключение возможно только для тел, являющихся в предельных формах, например в форме куба, октаэдра и др. На основании этого Найу ввел в свою минералогию законы: 1) главная кристаллическая форма не может изменяться без из-

¹ С-ен Найу. *Traité de Minéralogie*, 1801, 45.

менения состава; 2) с каждой переменной в составе изменяется и форма [(1), т. 1, р. 32)].

Наüу не признавал других исключений из своих законов, кроме тел, являющихся в предельных формах. Так арагонит в его системе отнесен к ряду мало исследованных тел [(1), т. IV, р. 333], потому что Наüу не верил исследованиям (стр. 70) Klaproth'a², Vauquelin'a³ Thenard'a, показавшим, что состав арагонита одинаков с составом известкового спата. Наüу вместе с Born'ом и Kyrdan'ом⁴ полагал, что в арагоните содержится какая-нибудь постоянная примесь, и двуформенность углекислой извести называл явлением без причины, что отвергается здравым разумом [(1), т. IV, р. 348]. Через 11 лет⁵ Наüу признал это единство элементарного состава в арагоните и известковом спате, убедясь точными анализами и опытами Biot и Thenard'a⁶, но отверг единство атомного строения этих двух минералов (т. е. принял изомерию, а не диморфизм). Тем не менее этим самым Наüу признал уже невсеобщность своих законов. Потому при втором издании своей минералогии⁷ он должен был изменить как основные законы, так и план системы. Сперва он почитал состав и форму находящимися в постоянной, неизменной связи, теперь он стал выставлять выше всего кристаллическую форму, химический же состав стал признавать как признак, трудно изучаемый и непостоянный. Потому в новой системе Наüу соединены многие тела весьма различного элементарного состава, когда им свойственна одинаковая кристаллическая форма [(7), т. 1, р. XIII]. Но при этом Наüу прямо отвергал

² Klaproth. Catalogue méthodique, I, 320.

³ Vauquelin. Ann. du Muséum d'Histoire naturelle, IV, 405.

⁴ Kyrdan. Elements of Mineralogy, I, 88.

⁵ Наüу. Sur l'Arragonite, 1812 (Ann. d. Chim. et de Phys. (3) XXIII, 267).

⁶ Biot et Thenard. Nouv. Bull. d. Sciences de la Soc. Phylomat., I, 32.

⁷ Наüу. Traité de Mineralogie, Sec. édit., 1822.

возможность одинаковой кристаллической формы для тел различного состава [(7), т. I, стр. 37-44]. Для изъяснения же различия в составе одного и того же минерала Найу склонялся [(7), т. I, стр. 44] принять теорию вовлечения, прекрасно и своевременно предложенную Beudant'ом.

Beudant старался своею теориею изъяснить известные тогда случаи единства форм при различии состава, случаи, противоречившие второму закону Найу.

Еще Werner⁸ заметил, что апатит и зеленая свинцовая руда, различные по составу, имеют близкую кристаллическую форму. Leblanc в 1787 г.⁹ нашел, что различные смеси мёдного и железного купоросов кристаллизуются в одинаковых формах и что примесь железной окиси вовсе не нарушает формы квасцов⁸. Vauquelin в 1797 г.⁸ наблюдал постоянство формы квасцов при изменчивом содержании аммиака. Berthier и Wollaston¹⁰ заметили сходство форм известкового, железного и горького шпатов. Gay Lussac в 1816 г.⁸ наблюдал нарастание кристаллов калистых квасцов в растворе аммиачных. Кроме того, были известны многие минералы с постоянными формами и свойствами, но с весьма изменчивым составом, например пироксены, роговые обманки, гранаты.

Эти факты, для объяснения их, вызвали Бёдана к ряду исследований, плодом которых была теория, которую мы назвали *теорией вовлечения*.

1817 г. 17 февраля Beudant прочел первую записку¹¹ об этом предмете в Парижской Академии наук. Собственно говоря, он принял взгляд Найу, считая одинаковость форм как следствие кристаллизации одного и того же вещества. Но притом он пред-

⁸ Н. К орр. Geschichte d. Chemie, B. II. — Scheerer, Liebig, Wöhler, Korr. Handwörterbuch d. Chem., B. IV, Isomorphismus.

⁹ Leblanc. Journ. d. Phys., XXXI, 96.

¹⁰ Berthier et Wollaston. Schweigg. Journ., XXIV, 112.

¹¹ Beudant. Ann. d. Chim. et d. Phys., IV, 72.

положил, что каждое кристаллизующееся тело в большей или меньшей степени способно, не нарушая своей формы, принять или вовлечь частицы другого тела. Так, железный купорос может при кристаллизации увлечь часть медного купороса, не изменивши своей формы. Этим изъяснялись все исключения из второго закона Найу, известные до тех пор. На основании этого взгляда Найу причиною сходства форм различных пироксенов признал кремнекислую известь, находящуюся во всех сортах [(7), т. 1, стр. 44 etc]. Wollaston¹², вполне согласившись с теорией Beudant'a, привел как сильное доказательство силы вовлечения пример фонтенеблосского песчаника. Впоследствии¹³ Beudant для подтверждения своей теории и для уяснения законов образования кристаллов произвел много опытов, и хотя сперва старался своей теорией изъяснить вновь открываемые явления сходства форм при различии состава, однако в своей минералогии вполне признал возможность одинаковых форм без кристаллизации одного и того же тела¹⁴.

Предсмертный опыт Gehlen'a ясно служил к опровержению теории Beudant'a, опровергая одновременно и теорию Найу. Gehlen'у удалось получить азотнокислый натр в форме азотнокислого кали⁸. Fuchs на основании этого и прежде известных явлений признал возможность неизменности формы при замещении одной составной части другим известного рода соединением. Так, в опыте Gehlen'a кали заменяет натр, не изменяя формы¹⁵. Такие друг друга заменяющие вещества Fuchs назвал наместничествующими (vicarilrende Bestandtheile). Признавая наместничество извести и закиси железа, Fuchs изъяснил состав вновь изученного им Gehlenit'a.

¹² Wollaston, Ann. d. Chim. et d. Phys., VII, 393.

¹³ Beudant. Ann. d. Chim. et d. Phys., VIII, I.

¹⁴ Beudant. *Traité élémentaire de Minéralogie*, 1824, p. 246.

¹⁵ Fuchs. Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys., 377.

II

Изоморфизм по исследованиям Mitscherlich'a и его школы

В деле согласования формы и состава Fuchs был предтечей Mitscherlich'a. 9 декабря 1819 г. он прочел в Берлинской Академии наук записку о близости форм фосфорно- и мышьяковокислых солей с одинаковыми основаниями¹⁶ и нескольких сернокислых солей с различными основаниями. Это явление он вскоре обобщил и подтвердил примерами из минерального царства. Такие тела с близкими кристаллическими формами Mitscherlich назвал *изоморфными*, а те составные части, которыми различаются такие тела, — *изоморфами* (Isomorphe). Эти исследования послужили к ограничению второго закона Найу; первый же закон, поколебленный различием формы углекислой извести и азотнокислого натра, по-видимому, окончательно опровергнут открытою Mitscherlich'ом двуформенностью серы¹⁷, в которой нельзя было предполагать ни изомерности, ни какого-либо другого различия в составе, чем Найу [(7), т. 1, стр. 466], вслед за Davy¹⁸, старался объяснить диморфизм.

Исследуя различные изоморфные тела, Mitscherlich вывел законы; 1) закон *близости форм*. Изоморфные тела, принадлежа к одной кристаллической системе и имея близкое отношение осей (обыкновенно и одинаковое листопрохождение и сходные комбинации), более или менее различаются по своей форме. Это различие исчезает для тел правильной системы. Оно изменяется с различием температуры, потому что тогда изменяются углы, и потому может увеличиваться и уменьшаться. 2) Закон *изоморфных смесей*. Изоморфы способны не только образовать тела

¹⁶ Mitscherlich. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. Ann. d. Chim. et d. Phys., 1820, XIV, 172.

¹⁷ Mitscherlich. Ann. d. Chim. et d. Phys., 1821, XIX, 350.

¹⁸ Davy. Elements de Philos. chim. Traduct., 1813, 627.

с близкими формами (изоморфные), но и во всевозможных отношениях замещать друг друга, почти не изменяя формы; иначе: изоморфные тела во всевозможных смещениях способны образовать кристаллы с осями, близкими к осям обоих изоморфных тел. 3) Закон *одинакового атомного строения*. Изоморфы и изоморфные тела имеют равное число одинаковым образом расположенных атомов, т. е. одинаковое атомное строение. 4) Закон *диморфности*. При одинаковости атомного строения тела являются иногда в различных формах, по причине диморфности. Причиною изоморфности простых тел Mitscherlich считал одинаковую форму их атомов, а причину изоморфности сложных тел — изоморфность простых. Таким образом, из изоморфности известкового и железного шпатов можно заключить об изоморфности железа и кальция, закиси железа и извести.

Значение этих законов для учения об атомном строении тела и для изъяснения состава минеральных веществ было в самом начале оценено Берцелиусом¹⁹, а впоследствии и приложено им к делу. Первые приложения закона изоморфных смесей были сделаны H. Rose²⁰ для пироксена, Bonsdorff'ом²¹ для амфибала и Wachtmeister'ом²² для гранатов. Искусственные изоморфные смеси растворимых солей были с большой тщательностью изучены Rammelsberg'ом²³. Приложение закона одинакового атомного строения нашло себе почетное место при определении эквивалента многих простых тел, например мышьяка, титана, иридия, палладия, берилля²⁴.

¹⁹ Berzelius. Pogg. Ann., XII, I. Die Anwendung d. Löthrohrs und Lehrbuch d. Chem., übers. Wöhler, 1836, V, 38.

²⁰ H. Rose. Kongl. Vetenskaps Acad. Handb., 1820; Schweigg. Journ., XXXV, 66; Gilbert. Ann., LXXII, 51.

²¹ Bonsdorff. Kongl. Vetenskaps Acad. Handb., 1821, Schweigg. Journ., XXXV, 149, Ann. d. Chim. et. d. Phys., XX, I.

²² Trolle—Wachtmeister. Kongl. Vetenskaps Acad. Handb., 1823; Pogg. Ann., II, I.

²³ Rammelsberg. Pogg. Ann., 1854, XCI, 321—354.

²⁴ Berzelius. Lehrbuch d. Chem., übers. Wöhler, 1836, V, 84, 113 etc.