

Извѣстія Россійской Академіи Наукъ. 1918.

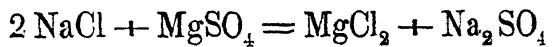
(Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie).

ДОКЛАДЫ О НАУЧНЫХЪ ТРУДАХЪ.

Н. С. Курнаковъ и С. Ф. Жемчужный. Пути кристаллизациі химическихъ діаграммъ.
(N. S. Kurnakov et S. F. Žemčužnyj. Les trajectoires de crystallisation des diagrammes chimiques).

(Доложено въ засѣданіи Отдѣленія Физико-Математическихъ Наукъ 30 (17) октября 1918 г.).

Экспериментальное изученіе изотермической діаграммы взаимной систе-
мы



приводить въ настоящее время къ цѣлому ряду заключеній относительно равновѣсій природныхъ разсоловъ. Каждой твердой соли въ діаграммѣ соотвѣтствуетъ особая поверхность или «поле кристаллизациі». Послѣднее характеризуется пучкомъ линій или «путей кристаллизациі», исходящихъ изъ одного «полоса» и направляющихся къ срединнымъ (внутреннимъ) путямъ, которые являются линіями пересѣченія отдѣльныхъ полей и указываютъ направленія совмѣстной кристаллизациі двухъ солей при изотермическомъ сгущеніи растворовъ. Схожденіе въ одной узловой точкѣ трехъ и четырехъ путей характеризуетъ одновременное выдѣленіе трехъ и четырехъ твердыхъ фазъ.

Положеніе путей кристаллизациі въ «полъ хлористаго натрія» даетъ наглядную картину послѣдовательнаго хода кристаллизациі при испареніи морской воды и разсоловъ разнообразныхъ соляныхъ озеръ. Знаніе строенія названного поля позволяетъ заранѣе предсказывать порядокъ выдѣленія отдѣльныхъ солей и опредѣлять условія, образованія послѣднихъ въ природѣ.

Имѣющійся въ настоящее время фактическій матеріалъ находится въполномъ соотвѣтствіи съ данными равновѣсной діаграммы. Это согласіе свидѣтельствуетъ съ очевидностью, какимъ могутъ быть и надежными сред-



ствомъ является физикохимический анализъ для разслѣдованія сложныхъ процессовъ равновѣсія, совершающихся въ природѣ.

Не менѣе важной также представляется общая, теоретическая сторона предмета. Очень интересные результаты даетъ здѣсь примѣненіе положеній отдела геометріи, носящаго название «*Analysis situs*» или топологіи. Эта область геометрической науки занимается установлениемъ тѣхъ свойствъ фигуръ, которые сохраняются неизмѣнными или инваріантными при всѣхъ непрерывныхъ преобразованіяхъ пространства.

Совокупность поверхностей, линій и точекъ, составляющихъ изотермическую діаграмму взаимной равновѣсной системы вполнѣ соответствуетъ въ топологіи замкнутому пространственному комплексу линій и поверхностей. Какъ оказывается, число геометрическихъ элементовъ, участвующихъ въ строеніи комплекса изотермической діаграммы, можетъ быть вычислено по извѣстной формулы Эйлера для многогранниковъ:

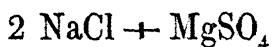
$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 2 = 0,$$

гдѣ α_0 — число узловыхъ точекъ (вершинъ)

α_1 — » линій (реберъ)

α_2 — » поверхностей или полей (граней),

входящихъ въ составъ пространственного комплекса. Напримѣръ, для изотермической діаграммы взаимной системы



при 25° имѣемъ:

$$\alpha_0 = 17, \alpha_1 = 26, \alpha_2 = 11,$$

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 2 = 17 - 26 + 11 - 2 = 28 - 28 = 0.$$

При отнятіи опредѣленного числа линій, вычисляемаго по топологическому уравненію, указанному Листингомъ

$$\mu = \alpha_1 - \alpha_0 + 1,$$

замкнутый комплексъ линій подвергается размыканію и превращается въ такъ называемое «сложное древо», состоящее изъ послѣдовательного соположенія линейныхъ отрѣзковъ. Дальнѣйшій процессъ отнятія концевыхъ линій отъ сложного дерева приводить къ «простому дереву», неимѣющему узло-

выхъ точекъ съ кратностью болѣе двухъ. Послѣднее древо и изображаетъ совокупность путей совмѣстной кристаллизациіи двухъ солей.

Начало кристаллизациіи представляетъ точку, зависящую отъ начального состава раствора и помѣщающуюся на линіи, которая исходитъ изъ полюса соответственного поля. Конечная точка «кристаллизационнаго древа» совпадаетъ съ той изъ тройныхъ точекъ сложнаго древа, где происходитъ окончательное испареніе раствора съ одновременнымъ выдѣленіемъ трехъ солей. Эта точка, обладающая наименьшою упругостью пара, является общей для всѣхъ кристаллизационныхъ путей діаграммы. Въ изотермической системѣ конечная точка древа занимаетъ положеніе, совершенно аналогичное эвтектической точкѣ діаграммъ плавкости, которой, какъ известно, соотвѣтствуетъ наименьшая температура кристаллизациіи. Руководствуясь этой аналогіей, мы можемъ назвать конечную точку древа кристаллизациіи *эвтонической точкой* (*eutocic*—хорошо напряженный). Подобное сходство указываетъ на единство въ строеніи всѣхъ химическихъ діаграммъ «составъ—свойство». Дѣйствительно, расчетъ показываетъ, что всѣ эти плоскія и пространственные геометрическія фигуры принадлежать къ замкнутымъ топологическимъ комплексамъ, въ которыхъ число точекъ линій и поверхностей опредѣляется приведеною выше формулой Эйлера. Такъ, напримѣръ, для діаграммы плавкости тройной системы съ тремя полями кристаллизациіи, принадлежащими отдельнымъ компонентамъ, получается:

$$\alpha_0 = 10, \alpha_1 = 15, \alpha_2 = 7,$$

$$\alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - 2 = 10 - 15 + 7 - 2 = 17 - 17 = 0.$$

Послѣдовательное отнятіе линій отъ такого замкнутаго комплекса даетъ въ конечномъ результатаѣ древо кристаллизациіи, аналогичное по своимъ свойствамъ съ деревомъ, характернымъ для изотермическихъ равновѣсій.

Примѣнимость формулы Эйлера ко всѣмъ химическимъ поліэдрамъ представляетъ фактъ, имѣющій большое значеніе для познанія геометрической природы равновѣсной діаграммы. Несомнѣнно, между этими разнообразными по вицѣнному виду геометрическими образованіями существуетъ единая, общая связь, имѣющая свое начало въ ученіи объ алгебраическихъ группахъ.

Многогранники Эйлера опредѣляются тѣмъ, что комплексъ ихъ поверхностей можетъ быть приведенъ путемъ непрерывныхъ преобразованій, т. е. безъ разрывовъ и складокъ, къ *поверхности шара*. При этомъ отдельные кристаллизационныя поля, располагаясь на шаровой поверхности,