

ПРОТОМИНЕРАЛЬНЫЙ МИР — НОВЫЙ «МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН»

© 2024 г. д. чл. А. М. Асхабов

*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54,
Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия
e-mail: askhabov@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 16.11.2023 г.
После доработки 20.12.2023 г.
Принята к публикации 27.12.2023 г.

Статья посвящена 140-летию со дня рождения выдающегося немецкого ученого В. Оствальда и 100-летию выхода русского издания его изменившей представления о микро- и наномире книги «Мир обойденных величин». Кратко рассмотрены итоги первого и второго этапов исследовательского прорыва в мир микро- и наноразмерных частиц. Открывшийся на современном этапе малоизученный мир, существующий между отдельными атомами и молекулами с одной стороны и минералами с другой, назван протоминеральным миром. Этот мир предлагается рассматривать как новый «мир обойденных величин». Ключевыми объектами протоминерального мира являются предкристаллизационные кластеры в минералообразующих средах — кластеры «скрытой» фазы или кватароны. Перспективы изучения структурных форм организации и существования протоминерального вещества связаны с использованием лазера на свободных электронах и инструментов аттосекундной физики.

Ключевые слова: мир обойденных величин, протоминеральный мир, динамические кластеры, кватароны, аттосекундная физика

DOI: 10.31857/S0869605524010018, **EDN:** HAAJOU

Слова «мир обойденных величин» принадлежат выдающемуся немецкому ученому, уроженцу Риги, Вильгельму Вольфгангу Оствальду, сыну лауреата Нобелевской премии по химии 1909 года Вильгельма Оствальда. Они появились как характеристика ситуации, сложившейся в физической химии в начале XX века. Эта ситуация была обусловлена тем, что физическая химия, а конкретно та область науки, которая стала называться коллоидной химией, столкнулась с необходимостью получения объективной экспериментальной информации об объектах, размеры которых находятся в области от отдельных молекул и атомов до макроскопических тел через коллоидные частицы. Это, в общем-то, распространенная ситуация, когда в той или иной науке какие-то объекты или процессы оказываются вне поля зрения, как бы забытыми. Причины этого очевидны: неравномерность исследовательских прорывов, отсутствие соответствующего инструментария, недостаточность необходимого уровня знаний, социального заказа, вызова и т.д.

В данной статье мы хотим подвести читателя к мысли о том, что в минералогии в наше время таким новым «миром обойденных величин» является доминеральный

мир — мир объектов, процессов и явлений, предшествующий собственно образованию минералов.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОРЫВ В «МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН»

Книга В. Оствальда с названием «Мир обойденных величин» впервые вышла в 1915 году и к 1923 году, когда появилось русское издание, выдержала шесть изданий (Оствальд, 1923) (рис. 1). Она имела подзаголовок «Введение в современную коллоидную химию с обзором ее приложений». Речь в ней шла о свойствах различных коллоидных систем, среди которых золи, коллоидные растворы, мицеллы, микроэмульсии и т.д. Это реально огромный круг явлений, идей — «почти необозримая область знания», имеющая весьма важное теоретическое и практическое значение.

При написании книги автор исходил, как указывалось в предисловии, из того, «что в настоящее время наблюдается поразительное несоответствие между значением, важностью, широтой технического и научного применения коллоидной химии и осведомленностью о ней большой публики». Там же указывалось: «Пусть же предла-

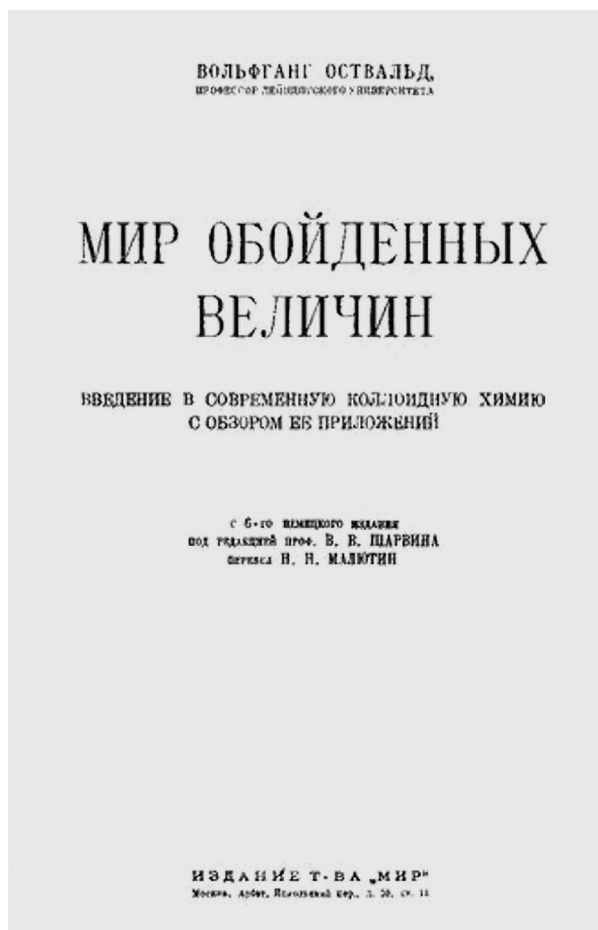


Рис. 1. Титульный лист книги В. Оствальда.
Fig. 1. Title page of the book by W. Ostwald.

гаемая книжка послужит проводником в новый мир замечательных явлений и своеобразных мыслей — мир, так давно уже существующий и так недавно сделавшийся действительно предметом познания» (Оствальд, 1923, с. 7).

Цель книги была достигнута. На многие годы она стала научным и учебным руководством не только для химиков, но и для специалистов смежных областей знания. Призыв В. Оствальда к исследованию «мира обойденных величин» был воспринят с энтузиазмом и послужил стимулом для многих совершенно уникальных и неожиданных открытий, многие из которых были удостоены Нобелевских премий. В частности, в 1925–1926 годах эту премию получили Р. Зигмонди («открыл доступ в мир недоступных размеров»), Т. Сведберг и Ж. Перрен («за прорыв в мир дискретных частиц»).

Однако первый этап вторжения в «мир обойденных величин» имел очевидные инструментальные ограничения. Для исследования были доступны лишь объекты микронных размеров. Наноразмерный уровень оставался недостижимым. Последующие несколько десятилетий ушли на осознание необходимости проникновения именно в мир наноразмерных объектов и создания соответствующих экспериментальных методов их изучения.

Безусловно, наиболее перспективными в плане инструментального обеспечения наблюдения объектов на границе наномира оказались электронные микроскопы, создание которых ускорила наступившая эра электроники. В частности, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРПЭМ) позволила «увидеть» строение минеральных индивидов на наноуровне. С помощью ВРПЭМ был сделан целый ряд открытий в области структурной минералогии.

Одновременно к 60-м годам прошлого века получила распространение мысль о том, что наноразмерные объекты, а то и атомы можно использовать для создания новых материалов. Переломной датой в этом направлении стало 29 декабря 1959 года, когда нобелевский лауреат Ричард Фейнман прочитал ставшую знаменитой лекцию под названием «Там внизу еще очень много места». Внизу — имелась в виду область атомарных размеров. В этой лекции Фейнман утверждал, что в будущем, научившись манипулировать атомами, будет возможным конструировать все что угодно. Физических и химических законов, препятствующих этому, по его мнению, не существует. Идея о наноразмерных объектах как о строительных элементах в последующем стала ключевой в развившемся через пару десятков лет новом направлении науки и технологии — нанотехнологии.

Происходящая в наше время нанотехнологическая революция — это прямой результат второго этапа вторжения в «мир обойденных величин». Успехи этого этапа были обусловлены тем, что к тому времени была решена также проблема инструментального обеспечения соответствующих исследований. В 1981 году Г.К. Бинниг, Э. Руска и Г. Рорер изобрели сканирующий туннельный микроскоп (Нобелевская премия 1986 года), позволивший наблюдать трехмерную картину расположения атомов в кристаллах. Более того, с его помощью можно было передвигать атомы по поверхности и помещать их в нужное место, т.е. манипулировать атомами. Возможности микроскопии, а точнее уже наноскопии, существенно расширились с появлением в 1986 году сканирующей атомно-силовой микроскопии. В результате к середине 80-х годов прошлого века были созданы материально-технические основы для второго этапа вторжения в «мир обойденных величин», теперь уже действительно в наноразмерную область.

Эти годы характеризовались также тем, что были сделаны впечатляющие открытия в мире наноразмерных частиц. Среди них открытие фуллерена, нанотрубок, суператомов, синтез различных наноструктурированных материалов и т.д. Они в значитель-

ной степени повлияли на развитие интереса к наномиру, к необычным свойствам и формам существования частиц в этом мире. Обычными стали слова «нанонауки», «нанотехнологии», «нанохимия», «нанофизика» и т.д.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРВЕНЦИЯ В НАНОМИР. ПРОТОМИНЕРАЛЬНЫЙ МИР — НОВЫЙ «МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН»

Новые идеи стремительно проникли в минералогия (Наноминералогия, 2005). В ходу термин «наноминералогия», ставший символом нового этапа развития минералогической науки. Ниже перечислены некоторые результаты минералогической интервенции в наномир (Askhabov, 2019).

1. Открытие нового типа структурно- и морфологически упорядоченных объектов — наноиндивидов, морфологическое разнообразие которых может оказаться огромным и не всегда будет ограничено законами классической кристаллографии.

2. Существенное расширение границ минерального вида за счет твердых аморфных веществ, ранее относимых к минералоидам.

3. Резкое увеличение числа открываемых новых минералов, произошедшее из-за того, что отодвинута нижняя размерная граница существования минеральных индивидов.

4. Установление возможности существования многофазных минеральных наноиндивидов, в которых одновременно существуют области, принадлежащие разным фазам.

5. Выявление общности законов самоорганизации на наноуровне в минеральном и живом мирах.

6. Обоснование новых неклассических механизмов кристаллообразования, особенно распространенных в процессах биоминерализации.

7. Формирование новой кристаллохимии на основе матричных моделей построения кристаллических структур из нанокластеров-прекурсоров.

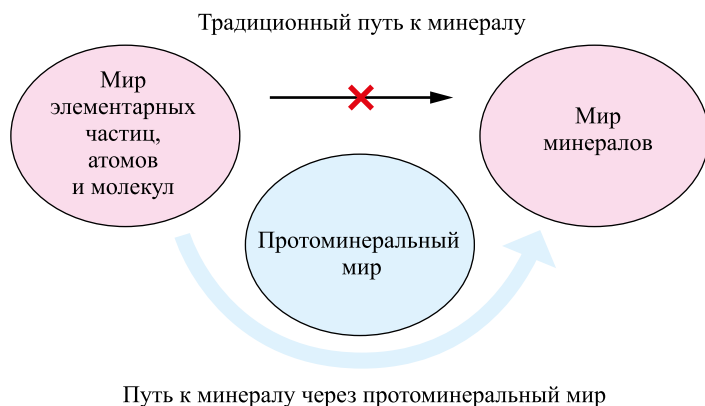


Рис. 2. Протоминеральный мир как новый «мир обойденных величин».
Fig. 2. Protomineral world as a new «world of neglected dimensions».

8. Выяснение фундаментальной роли форм существования и свойств наноразмерных частиц в минералах и рудах при разработке новых технологий глубокой и комплексной переработки минерального сырья.

Все эти достижения хорошо освещены в литературе. Однако есть еще одно достойное внимания достижение, имеющее далеко идущие последствия. Оно было сформулировано как открытие «протоминерального мира» (Асхабов, 2018). При этом мы опирались на фундаментальные закономерности структурирования вещества, характерные для наномира, и новые факты экспериментального изучения объектов этого мира.

Речь идет прежде всего о своеобразном мире частиц в минералообразующих средах, существование которых было доказано в последнее время, но многие из которых еще не открыты. Причем прогнозируемое их разнообразие может быть огромным. Это мир, в котором в конечном итоге из этих частиц и происходит образование минералов. Оказалось, что в этом мире существуют не только обычные атомы, ионы, ионные пары, молекулы, ассоциаты, но и разнообразные в той или иной форме организованные частицы, переходные состояния, промежуточные формы, интермедиаты, кластеры, прекурсоры, фрагменты кристаллических структур и т.д. Если мир минералов — это мир существования минералов, то протоминеральный мир — это мир творения («зачатия») минералов, мир до первых минеральных наноиндивидов. Он очевидно важен для минералогии, для понимания предшествующих образованию минералов процессов. Возможно, там найдем ответ и на вопрос, почему минералов всего несколько тысяч. Отсюда и наше предложение, повторяя слова В. Оствальда, назвать протоминеральный мир новым «миром обойденных величин».

Интересно, что объекты протоминерального мира вошли не только в современную минералогическую, но и в физическую и химическую повестки дня. Мы реально имеем дело с целым новым миром для исследований. Предполагается, что именно в этом мире находятся ключи к пониманию многих вопросов мироздания. По крайней мере, интеллектуальную привлекательность предлагаемого протоминерального проекта трудно оспаривать. Проект ориентируется не только на получение ответов на вопрос, как образуются минералы, но и на вопросы, почему они образуются, почему минералы именно такие, какие они есть.

КВАТАРОНЫ КАК ОБЪЕКТЫ ПРОТОМИНЕРАЛЬНОГО МИРА

Ключевыми объектами протоминерального мира, в частности, являются возникающие в минералообразующих средах особые наноразмерные кластеры, которые были названы кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. Это настолько необычные объекты, что их можно рассматривать как особую форму атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне.

Ниже кратко перечислены некоторые их специфические свойства (Асхабов, 2019б, 2020).

Кватароны образуются и могут существовать только в неравновесных условиях. Нижняя геометрическая граница кватаронов $r = \delta$, где r — их радиус, а величина δ примерно отвечает диаметру кластерообразующих атомов или иных устойчивых структурных групп. Эта граница связана с переходом системы через равновесие. Верхняя размерная граница кватаронов $r = 4d$ определена из условия $\Delta G = 0$, где ΔG — свободная энергия образования кватаронов. В области меньших размеров $\Delta G < 0$, следовательно, возможно их самопроизвольное образование. При $r > 4\delta$ процесс образования кластеров носит энергозатратный характер, как и должно быть согласно классической теории. Таким образом, кватароны — это структурные образования в неравновесных условиях, радиус которых $\delta \leq r \leq 4d$. Соответственно, число атомов

в кватаронах определяется выражением $n = 8 \cdot \left(\frac{r}{\delta}\right)^3$. Для кватаронов минимального

радиуса ($r = \delta$) возможное число атомов не более 8 с учетом коэффициента упаковки $n = 6$. Если кватароны заряжены, то это число может быть меньше. При снятии пересыщения на основе таких кватаронов могут образоваться различные стабильные структурные группы (тетраэдры, октаэдры). Для кватаронов максимальных размеров ($r = 4\delta$) число атомов может достигать нескольких сотен.

Положение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Поэтому даже мгновенную их структуру и морфологию нельзя предсказать, они непрерывно меняются, флуктуируют даже при заданном числе содержащихся в них атомов (молекул), а при непостоянстве внешних условий неизбежны и массовые флуктуации. Поэтому нет и смысла искать оптимальную конфигурацию атомов, что обычно ведет к равновесным кластерам. Однако по очевидным соображениям кватароны должны иметь квазисферическую форму, а симметричные ограничения должны отсутствовать.

Динамичность структуры, флуктуирующая внешняя поверхность и осциллирующий характер связей между атомами относятся к числу уникальных свойств кватаронов. Это резко отличает их от обычно рассматриваемых «классических» оптимизированных равновесных кластеров. Из-за того, что часть энергии, которая могла выделиться при их образовании, остается в них в качестве запасенной энергии, кватароны характеризуются повышенной энергией. По этим причинам кватароны иногда образно называют «живыми» кластерами. Интересно, что динамический характер структуры предзародышевых образований прямо отражен в их названии — «доллоп» (Dynamically Ordered Liquid — Like Oxyanion Polymer = DOLLOP), которое им дали немецкие исследователи (Gebauer et al., 2014).

Существенное влияние на свойства кватаронов, как и на свойства всех наноразмерных объектов, оказывает относительно высокая доля атомов n_s на их поверхности:

$\frac{n_s}{n} = \frac{2\delta}{r}$. При $r = 4\delta$ она составляет 50%, при меньших размерах кватаронов эта доля еще больше. Совсем маленькие кластеры состоят всецело из поверхностных атомов и представляют собой полые структуры. К примеру, структура из 12 атомов будет близка к икосаэдру без центрального атома. Аналогично и кластеры-прекурсоры, и структурные единицы кристаллов представляют собой структуры без центральных атомов (тетраэдры, октаэдры и т.д.). Фундаментальные отличия свойств кватаронов от таковых для макроскопических объектов связаны также с тем, что их размеры попадают в область, где нельзя пренебрегать квантовыми эффектами.

Большая часть связей в кватаронах носит «дохимический» характер. При этом химические связи между отдельными атомами в кватаронах могут образовываться и распадаться. Естественно, что с изменением в них числа стабильных связей будут меняться и их строение, и свойства. В результате кватароны сохраняют способность длительное время не «проваливаться» в глобальный энергетический минимум с фиксированными связями. Неопределенность в расположении атомов сохраняется до полного установления химических связей между ними. После этого исчезает характерная для кватаронов фактическая бесструктурность, и они трансформируются в иные формы наночастиц (фуллерены, плотно упакованные кластеры с некристаллографической симметрией, фрактальные кластеры, кристаллические частицы и т.д.).

Жесткие структуры, которые формируются на основе полых кватаронов, представляют собой не что иное, как хорошо известные фуллерены. В этом смысле кватароны — это предшественники фуллеренов. Соответствующий механизм их образова-

ния предельно ясен — это установление связей между образующими «квазижидкий» кватарон атомами. Можно предположить, что на основе кватаронов формируются и полиэдрические кластеры-прекурсоры, с помощью которых строятся кристаллические структуры по теории Г.Д. Илюшина (2003).

Свойства кватаронов таковы, что они не могут быть интерпретированы в терминах известных агрегатных состояний вещества. Для этого применимы лишь такие характеристики, как «квазижидкие» или «кваситвердые». В связи с этим возникает вопрос, возможно ли слияние «квазижидких» кватаронов с образованием более крупных «капель». Оказалось, что слияние кватаронов происходит при $r > 2\delta$. При этом радиус кластера, образующегося в результате объединения N кватаронов с радиусом 2δ , равен $2\delta(1 + N^{1/3})$. Интересно, что теоретически возможно и обратное явление — деление кластеров на более мелкие. Это может произойти при $r > 4\delta$, если до этого они не трансформировались в другие типы неделимых частиц.

Кристаллизация кватаронов возможна, когда их радиус превосходит значение $4d$. При этом необходимо соблюдение не очень строгих условий, что делает этот процесс весьма вероятным. Более того, образование кристаллических зародышей через кватароны представляет собой принципиально иной, отличный от классического, путь зародышеобразования. Мы склонны рассматривать его как главный механизм зарождения кристаллов (Асхабов, 2019а).

Из признания факта предкристаллизационного структурирования вещества следует также важное кристаллогенетическое следствие. Кроме механизма зарождения кристаллов через кватароны, очевидно, должен быть и новый сценарий роста кристаллов, когда в качестве строительных единиц выступают не отдельные атомы или молекулы, как это предполагается в классическом варианте модели Косселя — Странского, и не готовые кристаллические частицы, как это предусмотрено в концепции так называемого микроблочного (наноблочного) роста Федорова — Баларева, а именно предзародышевые кластеры «скрытой фазы» — кватароны. Концепция такого неклассического роста с участием кватаронов изложена нами ранее (Askhabov, 2018, Асхабов, 2019в).

В последние годы мы являемся свидетелями бурного интереса к неклассическим механизмам минералообразования с участием промежуточных фаз. В 2018 году под редакцией Дениса Гебауэра опубликована специальная сводка мировых работ в этой области (Nucleation..., 2018). Собрано большое количество работ, касающихся роли прекурсоров и интермедиатов в процессах минералообразования, обсуждаются кристаллохимические и материаловедческие следствия, используемые экспериментальные методы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя многие свойства кватаронов достаточно успешно устанавливаются на основе законов физики, химии, а в некоторых случаях и экспериментально, процессы их образования и последующей эволюции, в том числе их трансформации в кристаллические зародыши, пока невозможно наблюдать прямыми методами. Мы опять столкнулись с ситуацией, когда отсутствуют необходимые нам инструменты. Видимо, они появятся уже на третьем этапе вторжения в глубины наномира. В этом плане определенные надежды возлагались на построенный в Германии (г. Шенефельд) с участием России лазер на свободных электронах. Он предназначен для изучения в деталях процессов взаимодействия атомов. Эта проблема, которая вышла на передний край науки после знаменитых экспериментов А. Зивейла с использованием фемтосекундной спектроскопии (Нобелевская премия по химии за 1999 г.), когда впервые удалось зафиксировать переходные состояния из атомов в процессе образования ими молекул и отслеживать движение отдельных атомов в молекулах при химических ре-

акциях. Ж. Мур и Д. Стрикленд, разработавшие метод генерации фемтосекундных лазерных импульсов, в 2018 году были удостоены Нобелевской премии по физике.

Сейчас задача наблюдения за процессами образования и эволюции кватаронов стала гораздо ближе к решению в связи с разработкой способов получения аттосекундных световых импульсов (Нобелевская премия по физике 2023 года, П. Агости-ни, Ф. Краус, Э. Л'Юилье). Премия присуждена за создание инструментов для исследования динамики электронов внутри атомов и молекул, что, безусловно, должно открыть путь и для изучения динамики атомов в «живых» кластерах и других разнообразных частицах в протоминеральном мире. И тогда пока еще неведомый новый «мир обойденных величин» станет доступным для исследования, понимания и использования. Однако будет это еще не скоро.

Автор благодарен член.-корр. Ю.Б. Марину за полезное обсуждение статьи и рецензентам — академикам Д.Ю. Пушаровскому и С.В. Кривовичеву за сделанные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Асхабов А.М. Новый этап минералогического вторжения в «мир обойденных величин»: открытие протоминерального мира / Мат. юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб., 2018. Т. 2. С. 3–5.

Асхабов А.М. Новые идеи в теории образования кристаллических зародышей (обзор) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2019а. № 2. С. 51–60.

Асхабов А.М. О свойствах предзародышевых (протоминеральных) кластеров // Доклады РАН. 2019б. Т. 487. № 5. С. 524–574.

Асхабов А.М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // ЗРМО. 2019в. Т. 148. № 6. С. 1–13.

Асхабов А.М. О кватаронах и их необычных свойствах // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2020. № 46. С. 21–27.

Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: УРСС, 2003. 376 с.

Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Отв. ред. Н.П. Юшкин, А.М. Асхабов, В.И. Ракин. СПб.: Наука, 2005. 581 с.

Остальд В. Мир обойденных величин. Введение в современную коллоидную химию с обзором ее приложений. М.: Мир, 1923. 228 с.

Protomineral World as a New World of Neglected Dimensions

A. M. Askhabov

Institute of Geology, Komi Science Centre Ural Branch RAS, Syktyvkar, Russia

e-mail: askhabov@geo.komisc.ru

The paper is dedicated to the 140th anniversary of W. Ostwald's birth and to the centenary of publishing of the Russian edition of his book «World of neglected dimensions», which changed ideas about micro- and nanoworld. We briefly observed results of the first and second stages of research breakthrough into the world of micro- and nanosized particles. This recently discovered understudied world between separate atoms and molecules and between minerals is called a protomineral world. This world is suggested to be called a new «World of neglected dimensions» by analogy with W. Ostwald's book. The key objects of the protomineral world are precrystallization clusters in mineral-forming environments named «hidden» phase clusters or quatarons. We showed that the future investigation of structural forms of formation and existence of the protomineral matter would be connected with the use of the free electron laser and instruments of attosecond physics.

Keywords: world of neglected dimensions, protomineral world, dynamic clusters, quatarons, attosecond physics

REFERENCES

- Askhabov A.M. New cluster concept of crystal formation. *Crystall. Reports*. **2018**. Vol. 63. N 7. P. 1195–1199.
- Askhabov A.M. A new stage of mineralogical invasion into the «world of neglected dimensions»: the discovery of the proto-mineral world. In: *Proc. Anniversary Meeting of the Russian Mineralogical Society «200 years of RMS»*. Saint Petersburg, **2018**. Vol. 2. P. 3–5 (in Russian).
- Askhabov A.M. New ideas in the theory of the formation of crystalline nuclei (review). In: *Proc. Komi Sci. Centre UB RAS*. **2019a**. N 2. P. 51–60 (in Russian).
- Askhabov A.M. On the properties of pre-nucleation (protomineral) clusters. *Doklady Earth Sci.* **2019b**. Vol. 487. N 5. P. 524–574 (in Russian).
- Askhabov A.M. Pre-nucleation clusters and non-classical crystal formation. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019c**. Vol. 148. N 6. P. 1–13 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2020. Vol. 62. N 8. P. 683–689).
- Askhabov A.M. Mineralogical breakthrough into nanoworld: results and challenges. Springer. In: *Proc. 4th Int. Congress Applied Miner. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod, Russia*. Springer, **2019**. P. 33–36.
- Askhabov A.M. About quatarons and their unusual properties. In: *Proc. Komi Sci. Centre UB RAS*. **2020**. N. 46. P. 21–27 (in Russian).
- Gebauer D., Kellermeier M., Galla J.D., Bergström L., Cölfen H. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**. Vol. 43. P. 2348–2371.
- Ilyushin G. D. Modeling of self-organization processes in crystal-forming systems. Moscow: Editorial URSS, **2003**. 376 p. (in Russian).
- Nanomaterialogy. Ultra— and microdispersed state of mineral matter. Eds.: N.P. Yushkin, A.M. Askhabov, V.I. Rakin. Saint Petersburg: Nauka, **2005**. 581 p. (in Russian).
- Nucleation of Minerals: Precursors, Intermediates and Their Use in Materials Chemistry. Ed. Denis Gebauer. Basel, **2018**. 246 p.
- Ostwald W. An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry: «The World of Neglected Dimensions». Authorised translation from the German by Prof. Martin H. Fischer. New York: John Wiley and Sons, Inc.; London: Chapman and Hall, Ltd., **1917**. 232 p.