

54
М-69

Илленко

Э В О Л Ю Ц И Я
НАШИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ
О ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ
АТОМАХ И МОЛЕКУЛАХ
ЗА ПОСЛЕДНЕЕ ВРЕМЯ

Часть I

ОНТИ

НКТП

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО УКРАИНЫ

3676

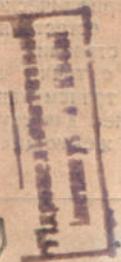
ПРОФ. Я. МИХАЙЛЕНКО

54
М-69

5411
М-69

ЭВОЛЮЦИЯ НАШИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ, АТОМАХ И МОЛЕКУЛАХ ЗА ПОСЛЕДНЕЕ ВРЕМЯ

ЧАСТЬ I



59



ОНТИ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО УКРАИНЫ
Харьков

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НКТП
ИЗДАТЕЛЬСТВО УКРАИНЫ

1935

Киев

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИСТ

Библиографическое описание
этого издания помещено в
«Летописи Укр. печати» «Кар-
точной репорт.» и других ука-
зателях Укр. Книж. Палаты.

10—5—2

НННЕЧВАТОДЗЕЧТ ЖИЩАН ЕПНОСЛОВ
ХАМОТА ХАТНЕМЕРХ ХИДОРН КО
РМЕС ЗЕНДЕКАС СУДНЭСМ Н

Книга содержит те новые, руководящие идеи, которые вошли в химию с момента открытия строения атомов. В частности, она трактует о законе сохранения массы с точки зрения теории относительности; о законе химических паев как фундаменте атомно-молекулярной теории; об изотопии; о смысле и содержании периодического закона Менделеева; о радиоактивности, естественной и вызванной искусственно; о теории строения атомов Бора-Зоммерфельда; о строении атомов с точки зрения волновой механики; об атомном ядре и трансмутации.

Книга предназначена служить пособием для студентов химических вузов и втузов и химиков, желающих обновить свои знания.

БІБЛІОГРАФІЧНА
ЛІСТИВЛЕННЯ

ДІЛІЖНІСТЬ І ДІЛІЗНІСТЬ
ДІЛІЖНІСТЬ І ДІЛІЗНІСТЬ
ДІЛІЖНІСТЬ І ДІЛІЗНІСТЬ
ДІЛІЖНІСТЬ І ДІЛІЗНІСТЬ

Ответственный редактор К. И. Марченко
Техоформление Ц. И. Подольского

Типография Государственного научно-технического издательства Украине.
Киев, ул. Воровского, 42.

Уполномоч. Главлита № 5055

Зак. № 531.

Тираж 5000 - 19^{1/4} лист.

Оглавление

От автора	11
Вместо предисловия (статья А. Е. Луцкого)	12
Химические элементы	
Анализ химического процесса	
Механическая смесь и химическое соединение	2)
Энергетическая сторона химического процесса	21
Влияние на свойства вещества содержащегося в нем запаса внутренней энергии	—
Явления физические и химические	23
Получение из сернистого железа обратно серы и железа	—
Химический процесс и первый закон термодинамики	25
Закон сохранения массы	—
Литература	28
Учение о химических элементах.	
Первое знакомство с химическими элементами	
Вещества простые и сложные	29
Химический элемент и простое вещество	—
Число химических элементов	30
Названия	31
Символы	33
Простые вещества	—
Физические свойства простых веществ	—
Первая классификация элементов, основанная на физических свойствах соответствующих им простых веществ	34
Распространение химических типов элементов . 39	
Распределение химических типов элементов на земле	
Земная атмосфера	39
Литосфера	41
Элементарный химический состав земного шара	43
Распределение химических типов элементов во Вселенной	
Туманности	45
Звезды	—
Солнце	46
Метеориты	—
Планеты	47
Кометы	—
Литература	48

Атомномолекулярная теория

Закон химических паяв

Весовые отношения, в которых соединяются друг с другом химические элементы	49
Литропай, граммопай	54
Относительные пая	55
Паевые формулы	—
Следствия из закона химических паяв	56
Закон постоянства состава	—
Закон Рихтера	57
Закон кратных отношений	58
Первый и второй законы объемных отношений Гей-Люссака	59
Паевой состав простых веществ в состоянии газа или пара	60
Объем химического пая элемента в состоянии простого вещества	—
Выход 1-го закона объемных отношений Гей-Люссака из закона химических паяв	—
Выход 2-го закона объемных отношений Гей-Люссака из закона химических паяв	62
Химический граммопай сложного вещества	64
О чём говорит паевая формула	—
Определение химического пая соединения	66
Литература	68

Атомы

Переход от химических паяв к молекулам и атомам	69
Закон Авогадро. Число Лошмидта	72

Экспериментальное доказательство существования молекул

Суспензии, эмульсии и коллоидальные растворы	74
Гипсометрическая формула Лапласа	75
Опыты Перрена	77
Броуновское движение	80
Литература	82

Методы определения молекулярных и атомных весов. Установление формулы соединения

Таблица атомных весов

Определение массы граммомолекулы	83
Установление атомного состава соединения	84
Определение массы граммоатома элемента	85
Вычисление абсолютной массы молекул и атомов	—
Определение относительных масс молекул и атомов	86
Определение атомного состава веществ нелетучих	87
Правило Дюлонга и Пти и его применение для определения атомного веса металлов	88
Гипотеза Проута	89
Таблица атомных весов	90
Литература	92

Периодическое изменение свойств атомов. Классификация элементов, основанная на периодическом изменении свойств их атомов

Учение о валентности	92
Теория строения	94
Периодический закон и естественная система элементов Менделеева	96
Значение периодической системы	99
Предсказание неизвестных элементов и их свойств	—

Исправление атомных весов	100
Значение периодической системы элементов Менделеева	—
Дефекты периодической системы элементов Менделеева	—
Литература	104
Атомная структура электричества	
Электрический эквивалент	105
Теория электролитической диссоциации	106
Теория электролиза	108
Вычисление заряда иона	109
Непосредственное измерение элементарного заряда электричества	110
Вычисление числа Лошмидта по элементарному электрическому за- ряду	111
Электроны, положительные лучи и лучи Рентгена	
Открытие электронов	111
Электроны	—
Положительные лучи	112
Лучи Рентгена	—
Литература	—
Новые методы определения атомных весов. Изотопия	
Метод положительных лучей	113
Обоснование метода парабол	115
Массоспектрограф Астона	117
Изотопы	—
Другие методы открытия изотопов. Метод Демпстера	119
Метод оптический	—
Магнитно-оптический метод	120
Явление изотопии как общее явление	—
Изотопы и закон Проута. Массовый номер	121
Изобары	—
Разделение изотопов	—
Литература	129
Порядковые числа типов элементов. Периодическая система типов Ю. Томсона и Бора	
Рентгеновские спектры	130
Закон Мозли	132
Значение закона Мозли	135
Порядковый номер и химический тип атомов	137
Периодическая система элементов Бора и Томсона	—
Литература	138
Радиоактивность	
Радиация радиоактивных атомов	139
α-лучи	
Природа α-лучей	139
Определение заряда и массы α-частиц	140
Свойства α-частиц	
Скорость	140
Пробег α-частиц в воздухе	—
Пробег α-частиц в других средах	141
Способность вызывать люминесценцию флуоресцирующих экранов	142
Ионизация воздуха α-частицами	—

Химическое действие α -лучей	143
Физиологическое действие α -лучей	144
Механическое действие α -частиц	—
Счет α -частиц	145
Фотографирование пробега α -лучей по методу Вильсона β -лучи	—
γ -лучи	146
Лучи отдачи	—
 Теория распада атома	
Основной закон радиоактивности и константа распада	147
Время полураспада	148
Средняя продолжительность жизни элемента	149
Вычисление числа Лошмидта	150
Радиоактивное равновесие	—
Энергия радиоактивного процесса	151
Правило Содди и Фаянса	152
Генезис радиоактивных элементов	—
Причины радиоактивности	156
Распространение радиоактивных элементов	—
Радиоактивность как свойство, общее всем атомам	159
Литература	—
 Строение атомов	
Модель атома водорода Резерфорда-Бора	160
Первый постулат Бора и выводы из него	161
Второй постулат Бора	163
Механизм образования спектра водорода с точки зрения теории Бора	165
Оптический спектр водорода как результат прямого опыта	169
Наглядная схема механизма образования серий в спектре водорода	173
Спектроскопические термы. Уровни энергии	—
Вычисление работы ионизации атома водорода	179
Ионизационный потенциал	180
Дальнейшее совершенствование боровской модели атома водорода	—
Недостатки модели водорода Бора-Зоммерфельда	182
Литература	183
 Атом водорода и волновая механика	
Волны де-Броиля	184
Дифракция волн материи	186
Волны материи де-Броиля и первый постулат Бора	187
Волновая механика Шредингера	189
Уравнение Шредингера	191
Уравнение Шредингера и модель атома водорода	193
Волновая механика Шредингера и явление Штарка	197
Физический смысл функции ψ	198
Модель сборного атома водорода	206
Излучение атома с точки зрения волновой механики	—
Квантовая механика Гейзенберга	207
Взгляды Дирака	—
Литература	209
 Атомы с многоэлектронными оболочками	
Влияние заряда ядра	210
Рентгеновские спектры атомов	211
Полная схема уровней энергии рентгеновских лучей	214
Механизм образования рентгеновского спектра	215
Энергетические термы рентгеновских лучей и порядковые номера	—
Оптические спектры многоэлектронных атомов	218
Новые квантовые числа	219

Принцип Паули	122
Внутреннее квантовое число	222
Векторная модель атома	224
Правила отбора	—
Строение планетарной оболочки атома	—
Периодическая система химических элементов Менделеева и строение электронной оболочки атомов	—
Первый период	227
Второй период	228
Третий период	230
Четвертый период	—
Состав четвертого электронного слоя	232
Пятый период	233
Шестой период	234
Седьмой период	237
Периодический закон	—
Периодическая система химических элементов Менделеева как классификация атомов по их электронной оболочке	240
Модернизированная кривая атомных объемов Лотара Мейера	246
Литература	—

Атомное ядро

Размеры атомных ядер	247
Характеристика атомного ядра	—
Измерение заряда ядра атома	—
Массовые номера	249
Новая символистика	250
Что такое химический элемент	—
Изобары	255
Первые представления о составе и классификации ядер	256
Массовый дефект	257
Эффект упаковки ядер	259
Вращение (спин) ядра	260
Магнитный момент вращения ядер	263

Искусственное превращение (трансмутация) ядер

Работы Рамзая	263
Опыты Резерфорда	264
Опыты Коррофта и Уолтона	268
Энергетический эффект трансмутации	270
Открытие нейтронов	271
Свойства нейтрона	273
Трансмутации, производимые нейтронами	—
Открытие позитронов	274
Космические лучи как источник позитронов	277
Теория позитрона Дирака	—

Самопроизвольное распадение ядер—естественное и вызванное искусственно

Потенциальный барьер ядра	279
Теория процесса α -распада	280
Процесс β -распада	282
Радиоактивный распад, вызванный искусственно	284

Химическое доказательство трансмутации ядер	285
Получение радиоактивных изотопов путем трансмутации ядер скорыми протонами, дейтонами и нейтронами	286
Состав и строение ядер	
Основные структурные единицы ядра	289
Новые классификации атомных ядер	290
Уравнения ядерных реакций	294
Строение ядра	295
Состав атомных ядер, наиболее встречающихся в составе земного шара	296
Литература	298
Именной и предметный указатель	299

СОДЕРЖАНИЕ	
Таблица 1. Классификация ядер по строению	1
Таблица 2. Атомные единицы ядра	2
Таблица 3. Стабильные изотопы ядер	3
Таблица 4. Уравнения ядерных реакций	294
Таблица 5. Состав ядер	295
Литература	298
Именной и предметный указатель	299

Список таблиц по порядку номеров

1. Название и символы химических типов элементов	32
2. Обзор некоторых физических свойств простых веществ	35
3. Содержание химических типов элементов в земной атмосфере	39
4. Содержание химических типов элементов в гидросфере	40
5. Содержание химических типов элементов в литосфере	41
6. Среднее содержание химических типов элементов во всех трех оболочках	42
7. Содержание химических типов элементов в земном шаре	44
8. Распределение химических типов элементов в космосе	47
9. Элементарный весовой состав некоторых сложных и простых химических веществ, выраженный в процентах	49
10. Элементарный состав веществ, если для анализа брать вес одного литра в состоянии газа или пара при нормальных условиях	50
11. Весовой состав некоторых сложных и простых веществ	52
12. Сравнение весового содержания элементов в соединениях	53
13. Весовой состав углеводородов ряда метана	59
14. Объем граммоиаев некоторых элементов в состоянии простых веществ	61
15. Сжатие, наблюдаемое при образовании окислов азота	64
16. Сравнение вычисленных по плотности пара химических паяв с действительными	67
17. Литрапай, граммоиа, минимальные пай и относительные пай элементов водорода, углерода, кислорода и хлора	71
18. Массы атомов, граммоатомов и относительные массы водорода, углерода, кислорода и хлора	—
19. Число Лошмидта, определенное различными методами	73
20. Символы атомов элементов и атомные веса по Дальтону	82
21. Удельные теплоемкости при температуре 0°C — 100°C; атомные теплоемкости; массы граммоатомов, вычисленные по закону Дюлонга и Пти и действительные	89
22. Атомные веса и порядковые числа элементов	91
23. Правило Абегга	94
24. Периодическая система химических элементов по группам и рядам	97
25. Сопоставление действительных и предсказанных Менделеевым свойств германия	100
26. Периоды химических элементов и веса их атомов	102
27. Массы атомов, включая изотопы	123
28. Ориентировочная таблица длины волн различных волнообразных колебаний	130
29. Серии K, L, M вольфрама	132
30. Значения λ и $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ линии α_1 серии K(K_{α_1}) для типов элементов K — Ni	135
31. Длина пробега, относительная скорость и начальная энергия α -частиц для радиа C	141

32. Вычисление константы распада	148
33. Постоянные распада различных радиоактивных веществ	150
34. Генетическая связь радиоактивных элементов	153
35. Эманация радиоактивных атомов	154
36. Распад радия	155
37. Постоянныe радиоактивных элементов	157
38. Частоты колебаний и длины волн монохроматического света, испускаемого атомом водорода при возвращении электрона на первую квантовую орбиту	166
39. Частоты колебаний и длины волн монохроматического света, испускаемого атомом водорода при возвращении электрона на вторую квантовую орбиту	167
40. Частоты колебаний и длины волн монохроматического света, испускаемого атомом водорода при возвращении электрона на третью квантовую орбиту	—
41. Значение светового кванта для лучей различной длины волны	168
42. Оптический спектр водорода	170
43. Проверка формулы Бальмера	171
44. Проверка формулы Ридберга для серий водородного спектра	174
45. Комбинации главного, побочного и магнитного квантовых чисел	221
46. Описание состояния электрона квантовыми числами	223
47. Электронные слои и их символы	224
48. Подсчет числа групп для пяти слоев	225
49. Максимальное число электронов в отдельных группах	226
50. Максимальное количество электронов в первых четырех квантовых слоях	227
51. Строение электронной оболочки у атомов первого периода	228
52. Строение электронной оболочки у атомов второго периода	229
53. Строение электронной оболочки у атомов третьего периода	231
54. Строение электронной оболочки у атомов четвертого периода	233
55. Строение электронной оболочки у атомов пятого периода	235
56. Строение электронной оболочки у атомов шестого периода	237
57. Строение электронной оболочки у атомов седьмого периода	238
58. Периодическая система химических элементов Менделеева в оформлении Бора и Ю. Томсона	241
59. Периодическая система Менделеева в исправленном виде	244
60. Обзор атомных ядер	251
61. Изобары	255
62. Энергия связи для некоторых ядер	259
63. Эффекты упаковки ядер	260
64. Квантовые числа механических моментов вращения различных ядер	261
65. Ядра, подвергающиеся трансмутации при бомбардировке α -частицами	267
66. Формулы ядер первых четырех периодов периодической системы Менделеева	292
67. Протонные и гелийонные модели изобаров	293
68. Таблица состава ядер, наибольше встречающихся в составе земного шара	297

ВНУТРЕННИЙ СОСТАВ

О Т А В Т О Р А

Предлагаемый труд представляет переработку книги того же автора „Краткий очерк эволюции наших представлений о химических элементах, атомах и молекулах“.

С 1913 г. (года открытия строения атомов) в классическую химию вошло столько нового, что наука эта стала совершенно непохожей на то, что она представляла собой до того времени.

Автор поставил себе задачей дать картину тех руководящих идей, на базе которых идет развитие химии настоящего времени.

В эту книгу вошла только первая часть труда: учение о химических элементах и атомах; учение о молекулах должно составить вторую часть.

Книга предназначена исключительно для химиков, причем автор имел ввиду как студентов, изучающих химию и желающих углубить и пополнить те сведения, которые они, часто в очень несовершенном виде, находят в своих учебниках, так и химиков, которые в свое время не могли ознакомиться с новыми достижениями в этой области.

Нет сомнения, что современная химия стоит на пороге нуклеарной химии, которую следует рассматривать как химию будущего, поэтому современному состоянию вопроса об атомном ядре удалено особое внимание.

Глава „Атом водорода и волновая механика“ просмотрена проф. А. К. Тимирязевым, за что выражаю ему глубокую благодарность.

Москва 26. VI. 1934 г.

Я. Михайленко

Вместо предисловия

I

Книга проф. Я. Михайленко имеет целью изложить современное состояние учения об атомах и элементах. Однако, освещение современных учений о строении атомов и об элементах не может ограничиться одним изложением фактов и теорий. Ибо эти учения непосредственно подводят к ряду вопросов, лежащих уже на грани естествознания и философии. Эти вопросы не получили в работе проф. Михайленко достаточного освещения. Более того, по некоторым вопросам даются туманные, а порой неверные оценки, могущие ввести читателя в заблуждение.

II

Одним из таких вопросов является вопрос о соотношении динамической и статистической закономерности, о понимании существа статистических законов, вернее вопрос о правомерности связывания статистических законов с акаузальностью.

Как известно, значительная часть современных ученых буржуазных стран, вследствие незнания диалектики и резкого усиления реакционности буржуазии в настоящую эпоху загнивания капитализма, стала именно на этот путь, путь отрицания наличия причинности в природе и понимания законов, как проявления лишь вероятности, в основе которой лежит случай. Этому способствовало то обстоятельство, что углубление изучения строения атома привело к наличию ряда „противоречий“, неясностей, трудностей, решение которых эта группа ученых пытается искать в отрицании „объективности“ и причинной необходимости изучаемых явлений природы. К этой группе особенно относятся творцы волновой механики и квантовой химии. Так как именно здесь с величайшей яркостью обнаружилась взаимосвязь всех явлений в природе, где каждое следствие является одновременно причиной и где это следствие влияет в свою очередь на породившую его причину.

Такая взаимосвязь существует везде в природе, но в области явлений, где действуют величины порядка электрона, она проявляется особенно резко, во много раз резче, чем для макромерных величин.

И вот ряд ученых, не зная диалектики, применяя ее лишь бессознательно, непоследовательно, там, где она вытекает из на-

блудаемых фактов, с тысячию отступлений и путаницы там, где речь идет о гносеологических установках, ряд буржуазных ученых стали говорить о невозможности отыскать причину в этом клубке из причин и следствий, выдвинули теорию отрицания причинности в природе или по крайней мере во внутриатомных явлениях.

Наблюдая в атомной системе взаимное притяжение и отталкивание мельчайших частиц материи, находящихся к тому же под могучим воздействием окружающей среды, отчаявшись при современном уровне знаний точно высчитать траекторию пути частицы, определить место ее в каждый данный момент, многие физики стали говорить о принципиальной неопределенности положения мельчайших частиц материи в пространстве, лишь о статистической вероятности того или иного явления, того или иного положения в пространстве.

Шредингер, например, считает совершенно неважным решение вопроса о том, детерминировано или не детерминировано то или иное явление. Более того, он заявляет, что едва ли мыслимо вообще окончательное решение вопроса о том, является ли происходящее в природе детерминированным или хотя бы частью неопределенным; что главное, что надо решить, это вопрос о том, „дает ли одно или другое понимание более простой взгляд на наблюдаемое“.¹ Дело, как видите, будто бы только об удобстве нашего выбора.

Гейзенберг выдвигает свою точку зрения о „соотношении неопределенности“, о невозможности в одно и то же время точной локализации частиц в пространстве и времени и определения их энергетического состояния, состояния движения. Отсюда делается вывод о том, что мы не можем больше говорить о существовании в природе строгого детерминизма. „Нет больше строгих законов, есть только законы вероятности“.² А раз невозможно точное описание атомных явлений, то „принцип причинности теряет свое значение в физике... Причинность с точки зрения квантовой механики нужно отрицать для элементарных процессов в физике; она имеет место лишь для вероятностей ...“.³ Согласно этой точке зрения индивидуальные, отдельные явления суть „совершенно неопределенные“, ⁴ ничем не обусловленные, случайные, совершающиеся по „своей свободной воле“ явления. Гейзенберг заявляет: „так как все опыты подвержены законам квантовой механики, то квантовая механика окончательно устанавливает недействительность закона причинности“.⁵ Он заявляет в разъяснение своей точки

¹ Шредингер, О причинности, „П. зн. м-ма“ № 1, 1930, стр. 174—175.

² Люи де-Брогль. Введение в волновую механику. ГНТИУ, 1934, стр. 13.

³ А. Гааз, Волны материи и квантовая механика. пер. с нем., 1933, стр. 86 и 14—155.

⁴ А. Гааз, Квантовая химия, 1931, перев. с нем., стр. 25.

⁵ Гейзенберг — по Кольмону. К вопросу о стат. и динам. закономерности, „П. зн. м-ма“ № 1—2, 1931.

зрения, что, напр., „окончательная форма (кристалла А. Л.) обуязана своим возникновением некоторому... элементу случая“.¹ Имейте так ставит вопрос Бор, который заявляет, что отказ от причинности „с точки зрения современного состояния атомистической теории мы должны приветствовать, как значительный шаг вперед в нашем познании“, что в новой физике „мы так далеки от причинного описания, что должны приписать атому в стационарном состоянии в общем свободный выбор между различными возможностями перехода к другим стационарным состояниям“.²

Таким образом, во всех этих теориях отрицания причинности, в „принципе неопределенности“ и т. д. мы видим проявление всех тех же, знакомых нам и раньше, со временем начала новейшей революции в естествознании, теории немецких перед проявлениями многообразия природы. Находим тут тот же ма-хизм, тот же Авенариусов „принцип экономии мышления“ (напр., у Шредингера) и т. д.

Тов. Ленин в своем гениальном труде „Материализм и эмпириокритицизм“ дал блестящую критику этого кризиса науки, указавши основную причину его: „Новая физика свихнулась в идеализм главным образом именно потому, что физики не знали диалектики. Они боролись с метафизическим (в энгельсовском, а не позитивистском, т. е. юристском, смысле этого слова) материализмом, с его односторонней „механичностью“, — и при этом выплескивали из ванны вместе с водой и ребенка. Отрицая неизменность известных с тех пор элементов и свойств материи, они скатывались к отрицанию материи, т. е. объективной реальности физического мира. Отрицая абсолютный характер важнейших и основных законов, они скатывались к отрицанию всякой объективной закономерности в природе, к объявлению закона природы простой условностью, „ограничением ожидания“, „логической необходимостью“ и т. п.“.

Наставая на приблизительном, относительном характере наших знаний, они скатывались к отрицанию независимого от познания объекта, приблизительно верно, относительно правильно отражаемого этим познанием. И т. д. и т. д. без конца“ (Ленин ХІІІ, 214).

Правомерны ли эти выводы об аказуальности из констатирования наличия статистических законов,—об этом в предлагаемой читателю книге проф. Михайленко, к сожалению, ничего не говорит. Он отказывается „углубляться“ в анализ излагаемых взглядов, основываясь на том, будто сейчас „детерминизм и индетерминизм слились“. Между тем диалектическое понимание закономерности предполагает, а не отрицает

¹ Гейзенберг, Шредингер, Дирак, Три нобелевских доклада, 1934, стр. 33.

² Бор, Атомистическая теория и принципы описания природы; по Максимову, Об отражении классовой борьбы в соврем. естеств., „П. зн. м-ма“ № 5—6, 1932, стр. 29—30.

наличие приближенных статистических законов, ибо всеобщее взаимодействие, переплетение причинных рядов, неизбежно свидет к тому, что большинство законов проявляется лишь как тенденция, направление сквозь массу второстепенных, «случайных», для данного причинного ряда, влияний.

Единственно правильным диалектическим пониманием статистической закономерности является понимание ее, как проявления необходимости через массу отдельных фактов, при постоянном взаимодействии материальных частиц, сквозь в массу влияний вторичных, побочных, случайных.

Следует также вспомнить трактовку Энгельсом проблемы случайности и необходимости: „Другая противоположность, в плену которой находится метафизика, это противоположность между случайностью и необходимостью. Есть ли что либо более противоречащее друг другу, чем эти логические категории? Как возможно, что обе они тождественны, что случайное необходимо, а необходимое точно так же случайно?“ Энгельс дальше рассматривает две, одинаково ошибочных точки зрения на этот вопрос. Согласно одной из них: „что можно подвести под всеобщие законы, то считается необходимым, а чего нельзя подвести, то считается случайным. Легко видеть, что это такого sorta наука, которая выдает за естественное то, что она может объяснить, сводя непонятное ей к сверхестественным причинам. При этом по существу дела безразлично, назову ли я причину непонятных явлений или случаем или богом. Оба эти названия являются лишь выражением моего незнания и поэтому не относятся к ведению науки. Наука перестает существовать там, где теряет силу необходимая связь. Противоположную позицию занимает детерминизм, перешедший в естествознание из французского материализма и расчитывающий покончить со случайностью тем, что он вообще отрицает ее. Согласно этому воззрению в природе существует лишь простая, непосредственная необходимость... С необходимостью этого рода мы все еще не выходим из границ теологического взгляда на природу. Для науки совершенно безразлично, назовем ли мы это, вместе с Августином и Кальвином, извечным решением божиим или, вместе с турками, кисметом, или же назовем необходимостью“.

„Ни в одном из этих случаев не может быть речи об изучении причинной цепи, ни в одном из этих случаев мы не двигаемся с места. Так называемая необходимость остается простой фразой, а благодаря этому и случай остается тем, чем он был.“

В противовес этим взглядам выступает Гегель с неслыханными до того утверждениями, что случайное имеет основание, ибо оно случайно, но точно так же оно не имеет никакого основания, ибо оно случайно, что случайное необходимо, что необходимость сама определяет себя, как случайность, и, что, с другой стороны, эта случайность есть скорее абсолютная необходимость (*Logik*, книга II).

Естествознание предпочло игнорировать эти положения, как парадоксальную игру слов, как противоречащую себе самой бессмыслицу, закоснев теоретически в бессодержательности вольфовской метафизики, согласно которой нечто либо случайно, либо необходимо, но ни в коем случае ни то, ни другое одновременно, или в столь же бессодержательном механическом детерминизме, который на словах отрицает случайность в общем, чтобы на практике признать ее в каждом отдельном случае" (Диалектика природы).

"Причина и следствие суть представления, которые имеют значение как таковые, только в применении к данному отдельному случаю, но как только мы будем рассматривать этот отдельный случай в его общей связи со всем мировым целым, эти представления сходятся и переплетаются в представления универсального взаимодействия, в котором причины и следствия постоянно меняются местами" (Анти-Дюринг).

"Следовательно", говорит тов. Ленин (т. XIII), "человеческое понятие причины и следствия всегда несколько упрощает объективную связь явлений природы, лишь приблизительно отражая ее, искусственно изолируя те или иные стороны одного единого мирового процесса" и дальше: "Что существует природная, объективная связь явлений мира, в этом нет и сомнения..." "Признание объективной закономерности природы и приблизительно верного отражения этой закономерности в голове человека есть материализм".

Мы еще раз убеждаемся в том, как необходим для понимания накопившихся сейчас в точных науках фактов диалектико-материалистический метод объяснения явлений природы, убеждаемся в том, что современная физика и химия все больше и больше вынуждена становиться на этот путь. Современная физика сумела отказаться от одностороннего понимания материи, как чего-то твердого, неизменного; сумела ввести понятие волны наряду с понятием частицы; сумела отказаться от полной самостоятельности, ограниченности, "индивидуальности" частиц, показав их постоянное взаимодействие, взаимосвязь; сумела отказаться от механистического понимания абсолютных однозначных законов, от метафизического детерминизма, убедивши в наличии "неточностей", являющихся результатом взаимодействия, "возмущений". И еще раз мы убеждаемся, как незнание диалектики и отход к идеализму приводят к метафизике, т. е. в своем продолжении к пропагандированию веры в бога.

III

Не менее важным является вопрос о правомерности формально-математического пути решения и трактовки проблем. Как известно, немалая часть современных буржуазных ученых стала именно на этот путь формально-математического построения теорий, путь, сопровождающийся отказом искать нечто

объективное за этими сугубо-математическими построениями. Кое-кто даже рассматривает весь прогресс физики, „как выполнение программы пифагорейской школы“, т. е. школы, считавшей первоосновой всех вещей не какую-либо реальность, а число. У значительной части этих ученых математика из вспомогательного средства стала чем-то самодовлеющим. И это течение тесно связано с попыткой освободиться от объективного и от наглядного (как выражения тенденции осмысливать истинную объективную суть и связь вещей).

Гейзенберг требует „принципиальной наблюдаемости“, „чистого описания“, т. е. становится на точку зрения Маха, Остwalda и др., точку зрения, давно разбитую Лениным, как идеалистическую. Он стремится доказать, что невозможность согласования старых теорий с новыми требует „далеко идущего отказа от наглядного описания“, что понимание явлений с точки зрения теории квант „возможно только при значительном отказе от наглядного описания этих явлений“.² Он заключает свою нобелевскую речь следующим характерным заявлением: „предыдущая история квантовой механики указывает на то, что понимание неясных еще сторон строения атома может быть достигнуто только путем дальнейшего отказа от наглядности и стремления к объективированию. У нас, пожалуй, нет оснований сожалеть об этом“.³

И рядом с этим он защищает формально-математический путь. Для Гейзенberга волна не есть физическое явление в пространстве, „она есть скорее простое символическое представление того, что мы знаем под именем частицы“.⁴ На этой же точке зрения стоит и Бор, который пишет прямо о том, что квантовая теория заставляет нас думать „о субъективном, существенно от точки зрения наблюдателя зависимом характере всех физических явлений...“.⁵ Гейзенберг утверждает, что в математической схеме квантовой механики „не идет речь об объективном установлении пространственно-временных событий. Напротив, здесь идет речь о возможности вычисления вероятности“.⁶ После этого становится ясным то, что поток волн превратился у него в „пакет вероятности“, что по Бору волна это „чисто символическое и аналитическое представление некоторых вероятностей и совсем не представляет собой физического явления в прежнем смысле слова“.⁷

Как мы видим, формально-математический путь стал одной из распространенных форм построения теории, неизбежно выте-

¹ Гааз, Квантовая химия, 1931, стр. 5.

² Гейзенберг, Шредингер и Дирак, Три нобелевских доклада, 1934, стр. 16 и 18.

³ Там же, стр. 35.

⁴ Люи де-Бройль, Введение ..., стр. 12.

⁵ По Максимову, Об отражении классовой борьбы..., „П. зн. м-ма“ № 5—6, 1933.

⁶ Три нобелевские речи, стр. 26—27.

⁷ Люи де-Бройль, Введение ..., стр. 14.



кающей из попытки отрицания внешнего, независимо от нашего сознания существующего мира или его познаваемости, отрицания необходимости объяснения последнего (причинность!). Формально-математический путь, отказ от наглядности стал, таким образом, одной из форм протаскивания разновидностей идеализма: pragmatism, agnostiцизма. Тесную связь их достаточно откровенно обнаружил Эдингтон, заявивший, что „в физике мы имеем дело с символическим миром и мы едва ли будем в состоянии отказаться от использования математики, которая является профессиональным управителем символов“.¹

Конечно, наука не собирается отказываться от математики, как метода углубления познания мира, но не потому, что мир состоит из символов, а математика *де есть* „управитель символов“, а потому, что математика в своем методе отражает объективно существующую закономерность в природе.

Проф. Михайленко не дает критики этого формально-математического пути решения вопросов физики и химии. Он констатирует лишь в ряде мест его наличие. Он констатирует то, что математиков, разрабатывающих современную квантовую теорию, мало интересует физический смысл периодически меняющейся величины в уравнении Шредингера, что физики с этим не мирятся. Но кто же из них прав—об этом проф. Михайленко не говорит.

IV

Есть еще одно серьезное положение в книге проф. Михайленко, с которым ни в коей мере нельзя согласиться. Автор разбирает различие между физическими и химическими явлениями с точки зрения выделения или поглощения энергии и приходит к выводу об отсутствии существенного различия между ними. Он утверждает, что все различие между механической смесью и химическим соединением сводится лишь к изменению запаса энергии тел и что уже одно это изменение запаса энергии обусловливает то коренное изменение свойств, которое имеет место при химической реакции. Исходя из этой точки зрения, проф. Михайленко приходит к отрицанию существенного различия между такими, например, процессами, как превращение воды в пар, и процессом соединения водорода и кислорода. Он не видит существенной разницы между образованием новых веществ и изменением агрегатного состояния.

Это неправильно. Ведь существо химической реакции заключается прежде всего в том, что вместо *одних* веществ появляются *другие*, или, говоря языком философии, одно качество переходит в другое. Суть—в изменении качества.

Подведение же химических явлений вместе с другими явлениями под одну рубрику „изменения запаса энергии“ представляет попытку трактовать вопрос лишь с количественной

¹ Эдингтон, Природа Физического мира, 1933.

(запас!) стороны. Химических явлений нельзя понять, если не признать качественного различия за химической формой движения материи.

...открытый Гегелем закон (перехода количества в качество А. Л.) празднует свои величайшие триумфы в химии" (Энгельс, Диалектика природы).

Конечно, формы движения материи—тепловая, механическая, электрическая, химическая—взаимно переходят друг в друга и при химических реакциях выделяется или поглощается эквивалентное количество тепла, электричества или иной, как принято говорить, "энергии". Но считать, что нет существенного, т. е. качественного различия между химическими превращениями и иными явлениями в веществе—значит совершать ошибку механистического порядка.

Мы не останавливались на прочих, менее существенных возможных ошибках читателя при чтении настоящей книги. Полагаем, что с вышеуказанными замечаниями книга проф. Я. Михайленко будет очень полезной прежде всего для начинающих химиков и преподавателей по богатству своего содержания и мастерству изложения.

А. Е. Луцкий

Бывший сотрудник Института химии Университета им. М. В. Ломоносова в г. Москве. В настоящее время работает в институте химической физики Академии наук СССР в г. Москве. Кандидат химических наук. Автор более 100 научных работ по химии и физике химии.

В 1928 г. окончил физико-математический факультет МГУ. В 1932 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Изучение взаимодействия азотистого газа с водородом в области температур 1000–1200°".

В 1934 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Изучение взаимодействия азотистого газа с водородом в области температур 1000–1200°".

В 1937 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Изучение взаимодействия азотистого газа с водородом в области температур 1000–1200°".

В 1940 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Изучение взаимодействия азотистого газа с водородом в области температур 1000–1200°".

В 1943 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему "Изучение взаимодействия азотистого газа с водородом в области температур 1000–1200°".

Химические элементы

Учение о химических элементах основывается на следующих данных анализа химического процесса.

Анализ химического процесса

Механическая смесь и химическое соединение. Чтобы ответить, какая разница между химическим соединением и механической смесью, проделаем следующие опыты и затем проанализируем их. Отвесим 5,584 г железных опилок и 3,207 г серы в порошке и тщательно их смешаем в ступке. Получается порошок, по внешнему виду однородный, цвета среднего между железом и серой. Под микроскопом мы увидим однако отдельные частицы железа и серы, лежащие рядом. И железо, и сера сохранили все свои характерные свойства: они легко могут быть разделены механическими приемами или путем обработки растворителями.

Так, железо притягивается магнитом; при взбалтывании с водой скоро оседает на дно (уд. в. железа 7,85); в сероуглероде и бензоле не растворяется. Сера же магнитом не притягивается; при взбалтывании с водой долго остается в воде в виде мути (уд. в. серы около 2,09); в сероуглероде и бензоле растворяется. Таким образом, если приблизить к смеси железа и серы магнит, то железо притянется к магниту, а сера останется; если смесь взболтать с водой, железо быстро осядет на дно, сера же останется в виде мути; если смесь взболтать с сероуглеродом или бензолом, сера перейдет в раствор, железо же останется.

Порошок, полученный при смешении железных опилок с серой, называется *механической смесью*.

Приготовим еще раз смесь из 5,584 г железных опилок и 3,207 г порошка серы и нагреем эту смесь в пробирном цилиндрике. Сначала прогреем слабо всю массу, затем сосредоточим нагревание на небольшом участке, прилегающем ко дну пробирки, пока он не накалится докрасна. Тогда отнимем горелку; пояс раскаливания сам по себе будет передвигаться по смеси снизу вверх, пока не пройдет весь столб порошка и пока вся смесь не раскалится докрасна. Затем наступит охлаждение.

В пробирке теперь находится сине-черная масса, в которой микроскопом невозможно обнаружить ни серы, ни железа; магнит из этой массы не извлекает железа; при взбалтывании

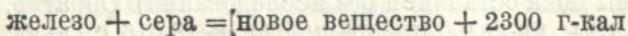
с водой масса эта целиком оседает на дно; ни сероуглерод, ни бензол не извлекают из нее серы. Получилось новое вещество с новыми свойствами, совершенно отличными от железа и серы. Это новое вещество есть химическое соединение железа и серы.

Итак, в механической смеси компоненты сохранили все свои свойства целиком; механическая смесь грубо неоднородна, в такой смеси микроскоп открывает оба компонента лежащими рядом.

В химическом соединении свойства компонентов исчезли; под микроскопом химическое соединение кажется однородным.

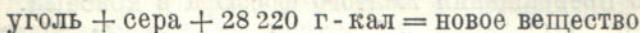
Куда же делись сера и железо? Что представляет собой это вещество?

Энергетическая сторона химического процесса. Повторим еще раз опыт соединения железа с серой и обратим внимание на то обстоятельство, что смесь, нагретая в одном месте, раскаляется и затем раскаливание это, уже без нагревания, распространяется на всю массу. Это значит, что при реакции железа с серой выделяется тепло. Если опыт произвести в калориметре, то можно точно измерить то количество тепла, которое при этом выделяется. Измерение дает 2300 грамм-калорий. Таким образом, наш опыт химического соединения серы с железом можно выразить уравнением:



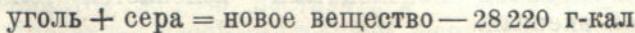
5,584 г 3,207 г m г

В нашем опыте при химическом взаимодействии выделяется тепло. Такие реакции называются *экзотермическими*. В других случаях при химическом взаимодействии тепло поглощается. Такие реакции называются *эндотермическими*. Например,



12 г 64 г m г

или



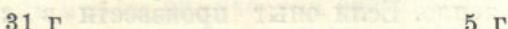
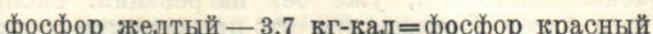
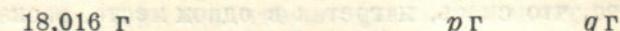
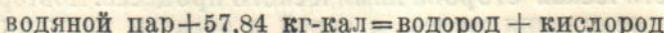
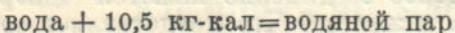
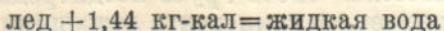
12 г 64 г m г

Нельзя указать ни одного химического процесса, при котором не происходило бы ни выделения, ни поглощения энергии. При образовании же механической смеси нельзя обнаружить абсолютно никакого выделения или поглощения энергии; иначе говоря, при образовании механической смеси запас энергии данной системы веществ остается неизменным.

Влияние на свойства вещества содержащегося в нем запаса внутренней энергии. Выделение энергии при образовании нового вещества из серы и железа, может быть, объяснит нам, почему в новом веществе, образовавшемся из серы и железа, мы не открываем свойств ни серы, ни железа. Действительно, в новом веществе запас энергии не такой (меньше), как в смеси серы

и железа до образования из них нового вещества, а непосредственный опыт говорит нам, что увеличение или уменьшение запаса внутренней энергии вещества или системы веществ очень сильно отражается на их свойствах.

Чтобы осветить эту сторону вопроса, разберем следующий пример:



Эти уравнения читаются так: 18 г льда, поглотив 1,44 кг-кал, дают t г жидкой воды. (Что делается при этом с массой вещества, когда оно увеличивает или уменьшает запас своей внутренней энергии, мы пока оставляем без исследования). Обратно, t г воды, выделив 1,44 кг-кал, превращается в 18,016 г льда; 18,016 г воды, поглотив 10,5 кг-кал, превращается в n г водяного пара и обратно: n г водяного пара, потеряв 10,5 кг-кал, превращается в 18,016 г воды. Наконец, 18,016 г водяного пара, поглотив 57,84 кг-кал, превращается в смесь r г водорода и q г кислорода; и, обратно: смесь из r г водорода и q г кислорода, поглотив 57,84 кг-кал, превращается в 18,016 г водяного пара. То же самое можно сказать о превращении желтого фосфора в красный. При этом происходит выделение 3,7 кг-кал на каждые 31 г желтого фосфора.

Следует отметить, что температура и давление остаются при этих превращениях неизменными — изменяется только запас внутренней энергии.

Разница между льдом и жидким водой, между жидким водой и водяным паром, между водяным паром и смесью водорода и кислорода заключается только в запасе энергии, так как ни температура, ни давление не меняются. Поэтому мы имеем право определить лед (18,016 г) как жидкую воду (t г), потерявшую 1,44 кг-кал внутренней энергии; смесь водорода (r г) и кислорода (q г) — как водяной пар (18,016 г), увеличивший свой запас внутренней энергией на 57,84 кг-кал. И обратно: водяной пар (18,016 г) мы можем определить как смесь кислорода (q г) и водорода (r г), потерявшую 57,84 кг-кал; лед — как смесь водорода и кислорода, потерявшую определенное количество энергии и т. д.

Лед не похож на жидкую воду, жидкая вода не похожа на водяной пар, водяной пар совершенно не похож на смесь водорода и кислорода. Желтый фосфор совершенно не похож на

красный — они резко отличаются один от другого не только цветом, но и всеми своими физико-химическими свойствами. Так, желтый фосфор — сильный яд, красный фосфор — вещество индифферентное; первый чрезвычайно легко воспламеняется, второй — нет и т. д.

Эти примеры говорят о том, что запас внутренней энергии чрезвычайно сильно влияет на свойства вещества: одно и то же вещество, в зависимости от запаса его внутренней энергии, может быть или твердым телом, или жидким, или паром, или, наконец, смесью новых веществ. Кроме того эти примеры указывают на то, что с точки зрения энергетики между явлениями образования новых веществ (явлениями чисто химическими) и явлениями *перехода из одного состояния в другое без изменения состава* (твердое — жидкое, жидкое — пар, твердое — пар, красный фосфор — желтый фосфор) нет существенной разницы.

Явления физические и химические. Превращение льда в жидкую воду и водяной пар называется *физическими явлениями*; превращение водяного пара в смесь водорода и кислорода называется *химическим явлением* или *химическим процессом* — здесь появляются два новых вещества. Обобщив рассмотренный пример, мы можем условно разграничить физические и химические явления таким образом: если *вещество, меняя запас своей внутренней энергии, не меняет своего состава (не превращается в смесь новых веществ)*, то это явление *физическое*; если же *вещество, увеличивая или уменьшая запас своей внутренней энергии, превращается в смесь новых веществ и обратно, то это явление химическое*. В первом случае мы имеем переход из одного физического состояния в другое, нагревание, электризация и т. д.; во втором — в результате химического процесса перестают существовать одни вещества и появляются новые, с новыми свойствами.

Получение из сернистого железа обратно серы и железа.

Если сернистое железо поставить в такие условия, чтобы оно увеличило запас своей внутренней энергии на определенную величину, то сернистое железо исчезнет, а вместо него появится механическая смесь серы и железа. Действительно, если *тг сернистого железа нагреть до температуры более двух тысяч градусов, то оно поглотит 2300 г-кал энергии и превратится в смесь паров серы и железа*.

Из сернистого железа можно получить обратно серу и железо и при обыкновенной температуре, только более длинным путем. Если отвесим *тг сернистого железа* и в колбочке, закрытой пробкой с отверстием трубкой (см. рис. 1), обольем его 200 см^3 разбавленной серной кислоты, то заметим, что сернистое железо мало-мало будет исчезать и в то же время будет выделяться газ с запахом тухлых яиц, который может быть получен из водорода и серы и разложен на водород и серу, почему и называется *сероводородом*.

Итак, при этой операции *сернистое железо* исчезает, а вместо него выделяется газ—сероводород; в колбочке же остается водный раствор, состав которого мы пока не знаем.

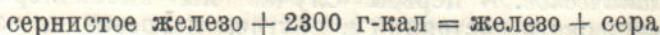
Продолжим опыт до тех пор, пока все сернистое железо исчезнет. Сероводород будем отводить все время через трубку *B* (рис. 1) в водный раствор брома (стакан *C*). В стакане *C* появится желтый порошок. Это — сильно измельченная сера. Если

этот порошок собрать, высушить и взвесить, мы получим 3,207 г. Таким образом, вся сера, которая была взята для образования сернистого железа, получена нами обратно. Остается получить железо.

Разберем прибор (рис. 1) и к раствору, находящемуся в колбе *A*, прибавим несколько кусочков ленты металла магния. Скоро заметим, что лента магния начинает покрываться черным порошком. Продолжим опыт до тех пор, пока черный порошок перестанет выделяться; тогда соберем этот порошок и высушим его. Он окажется железом. Взвесив его, получим 5,584 г.

Рис. 1. Обратное получение из сернистого железа железа и серы.

Итак, *m* г сернистого железа мы разделили на 3,207 г серы и 5,584 г железа, т. е. мы провели процесс образования сернистого железа в обратном направлении:



m г

5,584 г 3,207 г

Действительно, если подвести баланс выделившейся и поглощенной в разных стадиях нашего опыта энергии, то увидим, что ее поглощено ровно 2300 г-кал.

Но на практике осуществить такую обратимость химического процесса мы далеко не всегда можем. Так, система из углерода (144 г), водорода (22 г) и кислорода (176 г), если ее поставить в такие условия, чтобы общий запас ее внутренней энергии увеличился на 531,1 кг-кал, превратится в т. н. *тростниковый или свекловичный сахар* (*A* г). Если, обратно, к полученному тростниковому сахару (*A* г) прибавить 531,1 кг-кал, то должна получиться исходная смесь из углерода, водорода и кислорода. Второй процесс (*разложение или анализ*) мы можем осуществить, а первый (*синтез*) — нет.

Это, однако, объясняется только тем, что мы не умеем еще подобрать тех условий или того ряда процессов, которые необходимы, чтобы система из углерода, водорода и кислорода увеличила запас своей внутренней энергии до потребной величины; в природе однако такие условия существуют и мы знаем, что на свекловичных полях этот синтез осуществляется.

Химический процесс и первый закон термодинамики. Проведенный прием исследования химического процесса называется термодинамическим. В наших примерах показано применение к химическому процессу т. н. *первого закона термодинамики* или, иначе, *закона сохранения энергии*, причем формулируется закон этот следующим образом:

Если какая-либо система веществ $A+B+C+\dots$, увеличивая или уменьшая запас своей внутренней энергии на величину Q , переходит в систему новых веществ $A'+B'+C'+\dots$, то и, обратно, система веществ $A'+B'+C'+\dots$, уменьшая или увеличивая запас своей внутренней энергии на ту же величину Q , переходит в систему веществ $A+B+C+\dots$.

Термодинамический прием исследования химического процесса трактует только об энергетической стороне химического процесса, т. е. о том, поглощается ли или выделяется энергия в данном процессе и в каком именно количестве, но он оставляет совершенно открытым вопрос о том, что собственно делается с самим веществом, когда оно теряет или поглощает энергию. Так, этот прием ничего не говорит о том, что сделалось с серой и с железом, когда они, выделив энергию, образовали новое вещество — *сернистое железо* — и что такое сернистое железо. Существует ли в сернистом железе сера и железо или же сера и железо послужили только материалом для образования чего-то нового? Ответ на эти вопросы можно получить применением другого приема, с которым мы познакомимся ниже.

Закон сохранения массы. Вопрос о том, что делается с массой тел, вступивших в химическую реакцию, до сих пор оставался открытым. Исследуем его.

Смешаем еще раз 5,584 г железных опилок и 3,207 г серы и проведем реакцию образования сернистого железа. Примем все возможные предосторожности, чтобы не было потерь. Взвесим образовавшееся сернистое железо. Получим число очень близкое к 8,791 г. При повторении опытов отступления от числа 8,791 будут колебаться в ту или другую сторону, но всегда будут лежать в пределах неустранимых ошибок опыта.

Проделаем не один, а очень большое количество подобных опытов с самыми разнообразными химическими процессами, при применении наиболее точных весов, какие только мы можем построить, и при всех предосторожностях против возможных ошибок и потерь. Во всех случаях мы придем к заключению, что *при химическом взаимодействии нет ни потерь в весе, ни привеса*.

Отсюда, если оставаться на почве прямого эксперимента, вытекает следующий эмпирический закон: *система тел, в которой произошло химическое взаимодействие, сохраняет свою массу неизменной*. Это и есть *закон сохранения массы*.

Закон этот, очевидно, чисто эмпирический, и было бы правильнее, если бы, пожелав быть более осторожными, мы формулировали его так: *при той ступени точности, на которой*

находится наш физико-химический эксперимент, мы не в состоянии при химическом взаимодействии обнаружить изменения в массе химически реагирующих веществ.

И действительно, в 1905 г. Эйнштейн (Einstein) доказал, что *энергия эквивалентна массе, и что коэффициент пропорциональности есть квадрат скорости света.*

Он вывел уравнение:

$$U = c^2 m \text{ эрг}, \quad (1)$$

откуда

$$m = \frac{U}{c^2} \text{ г}, \quad (1\text{bis})$$

где U — энергия, выраженная в эргах, m — масса, выраженная в граммах, c — скорость света в сантиметрах, т. е. $3 \cdot 10^{10}$ см. Отсюда следует, что энергия обладает массой и что, если запас энергии данной массы вещества (или системы веществ) уменьшается, то уменьшается и масса вещества или системы веществ; если же запас энергии увеличивается, то и масса (а следовательно и вес) тоже увеличивается.

Таким образом, при реакции *экзотермической* должно наблюдать *потерю в массе*, при реакции же *эндотермической* должно наблюдать *увеличение массы*.

Однако эти потери и привес, если вести опыт с теми количествами, с которыми он обычно ведется, совершенно *ничтожны* и средствами, которыми мы располагаем, мы не в состоянии их обнаружить.

Так, потеря в массе, равная одному грамму, соответствует потере энергии:

$$\begin{aligned} U = c^2 \cdot 1 \text{ эрг} &= 9 \cdot 10^{20} \text{ эрг} = \frac{9 \cdot 10^{20}}{41,84 \cdot 10^6} = 0,21 \cdot 10^{14} \text{ г·кал} = \\ &= 21 000 \cdot 10^6 \text{ кг·кал}, \end{aligned}$$

где $41,84 \cdot 10^6$ есть коэффициент для перехода от эргов к грамм-калориям.

Обратно, потеря энергии, напр. 100 000 г·кал соответствует потере в массе:

$$21 000 \cdot 10^9 \text{ г·кал} = 1 \text{ г}$$

$$100 000 \text{ г·кал} = x \text{ г}$$

$$x = \frac{1 \cdot 100 000}{21 000 \cdot 10^9} = \frac{100}{21 \cdot 10^9} = \frac{1}{0,21 \cdot 10^9} \text{ г.}$$

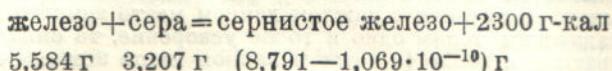
Вычислим потерю в массе в нашем опыте образования сернистого железа.

В результате непосредственного опыта мы видим, что при соединении 5,584 г железа и 3,207 г серы выделяется 2300 г·кал. Следовательно, потеря в массе Δm , согласно уравнению (1bis), равна:

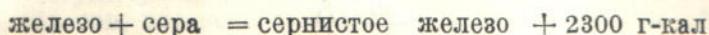
$$\Delta m = \frac{2300 \cdot 42 \cdot 10}{9 \cdot 10^{20}} = 1,069 \cdot 10^{-10} \text{ г},$$

т. е. потеря массы при образовании сернистого железа в нашем опыте равна приблизительно одной десятимиллиардной доли грамма. Так как наши наиболее чувствительные весы могут отметить потерю не более 0,00005 г, то вполне понятно, почему в наших обычных опытах мы до сих пор не могли заметить при химических реакциях ни привеса, ни убыли.

Теперь мы можем составить полное уравнение реакции образования сернистого железа из серы и железа:



Иначе:



$$5,584 \text{ г} + 3,207 \text{ г} = (8,791 - 1,069 \cdot 10^{-10}) \text{ г} + 1,069 \cdot 10^{-10} \text{ г-кал.}$$

Итак, при образовании сернистого железа из серы и железа происходит потеря в массе, а, следовательно, и в весе, так как вес пропорционален массе. Однако потеря так ничтожна, что ее можно пренебречь. Чтобы заметить эту потерю, мы должны были бы ввести в реакцию значительные количества серы и железа.

При обычных же наших расчетах (лабораторных и заводских) мы принимаем, что при химическом взаимодействии *ни потери, ни прибыли в массе нет, что масса системы прореагировавшей равна массе системы до реакции*. Если же дело касается процессов, совершающихся в масштабе вселенной, то потерями или приращениями в массе пренебрегать уже нельзя. Так, например, солнце через лучеиспускание в минуту теряет в своей массе 250 000 000 тонн.

Очевидно, закон сохранения массы нужно формулировать так: *замкнутая система тел, в которой происходит химическое взаимодействие, сохраняет свою массу неизменной*. Замкнутой же системой мы называем такую, которая не обменивается энергией с какой-либо соседней системой. Вселенная, как это доказал Эйнштейн, представляет собой именно замкнутую систему. Очевидно, с установлением эквивалентности между массой и энергией, законы сохранения массы и сохранения энергии совпадают и являются лишь иной формулировкой закона сохранения и превращения материи.

Понятие о массе введено в науку Ньютона (Newton, 1648—1727 г.). Каждое тело, каждое количество вещества, когда желают изменить его движение, обладает сопротивлением. Это сопротивление изменению движения Ньютон назвал „инерцией“ или „массой“.

Если на массу m , действует сила f , сообщая ей ускорение g , а массе m_2 та же сила f сообщает ускорение $2g$, то масса m_1 в два раза больше массы m_2 . Если сила f_1 , действуя на массу m , сообщает ей ускорение g , а сила f_2 , действуя на ту же массу m , сообщает ей ускорение $2g$, то сила f_2 в два раза больше силы f_1 .

Следовательно

$$g = \frac{f}{m},$$

откуда

$$f = mg \quad (2)$$

$$m = \frac{f}{g}. \quad (3)$$

Весом называется сила, с которой тела притягиваются к земле. Так как сила земного тяготения в каждом данном месте земного шара сообщает всем падающим телам одно и то же ускорение, то сила, с которой тела притягиваются к земле (в каждом данном месте земного шара), т. е. вес тела прямо пропорционален его массе:

или

$$\begin{aligned} \frac{m_1}{m_2} &= \frac{f_1}{f_2} \\ m &= kf. \end{aligned} \quad (4)$$

где k —коэффициент пропорциональности, зависящей от выбранных единиц. Взвешивание, таким образом, есть наиболее простой способ определения массы.

Закон сохранения массы в той форме, в какой он принимался до 1905 года, был установлен французским ученым Лавуазье (его работами периода 1770—1789 г.). Правда, и в сочинениях отдельных авторов периода „до Лавуазье“ мы находим доказательства того, что закон о несозидаемости и неразрушимости материи был им известен и применен к химическим процессам. Так, напр., в 1760 г. Ломоносов писал: „но как перемены, в натуре случившиеся, такого суть состояния, что сколько у одного тела отнимается, столько присовокупляется к другому...“. Однако, экспериментальное установление этого закона, выявление всего его значения для химии несомненно есть заслуга Лавуазье.

В новейшее время (до 1905 г.) закон сохранения массы был подвергнут экспериментальной проверке рядом исследователей (Ландольт, Гейдвеллер, Жоли, ле-Сардо, Мартинелли и др.). Наиболее обширны работы Ландольта (1890—1907 г.). Взвешивания производились им с точностью до 0,003 мг. В результате он нашел, что при всех произведенных им 15 разнородных химических реакциях изменение масс реагирующих веществ оставалось в пределах ошибок взвешивания.

Закон сохранения энергии был установлен сравнительно недавно (Роберт Майер 1842 г., Джоуль 1843 г., Гельмгольц 1847 г.).

ЛИТЕРАТУРА

М. В. Ломоносов, Физико-химические работы, под редакцией и с примечаниями Меншуткина. „Классики естествознания“, 1923.

Антуан-Лоран Лавуазье, Избранные места в переводе Троповских, с биографией Лавуазье, под редакцией М. Блох, издание „Классики мировой науки“, 1931.

Вальден, „Наука и жизнь“, ч. III, О законе постоянства веса.

Чугаев, Открытие кислорода и теория горения в связи с философскими учениями древнего мира, 1919.

Ф. Энгельс, Диалектика природы.

Райс, Принцип относительности.

Г. Гельмгольц, О законе сохранения силы.

О. Хвольсон, Теория относительности Эйнштейна.

Э. Фрейдлих, Основы теории тяготения Эйнштейна, 1924.

Герц, Эфир и теория относительности, перевод с немецкого, 1925.

Роберт Майер, Закон сохранения и превращения энергии, издание „Классики естествознания“, 1933.

Учение о химических элементах. Первое знакомство с химическими элементами

Вещества простые и сложные. Мы видели, что сернистое железо может быть сложено из серы и железа, вода — из кислорода и водорода, сахар — из углерода, водорода и кислорода и, обратно, сернистое железо может быть разложено на серу и железо, вода — на кислород и водород, сахар — на углерод, водород и кислород. Вещества: сернистое железо, воду, сахар называют *сложными веществами*. Они „сложены“ из серы, железа, водорода, кислорода и углерода „по химическому типу“.

Все попытки разложить железо, серу, кислород, водород и углерод на более простые вещества до самого последнего времени терпели неудачу. Такие вещества называли поэтому *простыми*. Таким образом, все вещества делились на две группы: *вещества простые и вещества сложные*.

Понятие о простых и сложных веществах базировалось исключительно:

- 1) на неудачах разложения простых веществ;
- 2) на неудачах попыток получения их путем соединения других веществ;
- 3) на неудачах превращения простых веществ одно в другое.

В настоящее время доказано, что „*простые*“ вещества представляют особый класс чрезвычайно прочных *сложных веществ*, а именно, все простые вещества сложены из т. н. *протонов, нейтронов и электронов* в различных количественных отношениях. Несмотря на это, все же сложные вещества удобнее представлять *сложенными не из протонов, нейтронов и электронов, а из „простых“ веществ*, и понятие „*простое вещество*“ удерживается, конечно с выше приведенной оговоркой, и в настоящее время.

Химический элемент и простое вещество. Железо и сера, с которыми мы производили опыты, суть простые тела. Они занимают определенный объем, имеют определенную форму, образуют определенные кристаллические решетки и т. д., но в сернистом железе нет того железа и той серы, которые мы брали для опыта.

Мы можем только утверждать, что сернистое железо образовалось путем сочетания серы и железа по какому-то особенному типу, который мы называем *химическим*, и, обратно, из сернистого железа мы можем получить обратно серу и железо.

Воде мы получаем соединением простых веществ — водорода и кислорода — и из воды мы можем получить водород и кислород, между тем в воде нет ни водорода, ни кислорода как таких, т. е. с совокупностью присущих им свойств. Однако в сернистом железе есть нечто и от серы, и от железа, как простых веществ; в воде есть нечто и от кислорода, и от водорода. Поэтому мы говорим, что в сернистом железе находится *химический элемент — железо* и *химический элемент — сера*, в воде — *химический элемент — водород* и *химический элемент — кислород*.

Итак, химическим элементом мы называем то, что находится в сложных веществах и при обычных превращениях сложных веществ не разрушается.

Понятие химический элемент есть, следовательно, абстракция. Мы не знаем какую форму имеет химической элемент, не знаем его удельного веса, цвета и т. д.

Простым веществом мы называем химический элемент, выделенный из сложного вещества в свободном состоянии в виде определенного вещества, обладающего комплексом определенных свойств.

Элементом железо мы называем то, что находится в сернистом железе, окиси железа, железном купоросе и других химических соединениях, содержащих железо. Простым веществом — железом мы называем металл, выделенный из разнообразных химических соединений железа, обладающий совокупностью определенных свойств, напр., цветом, уд. в., теплопроводностью, определенной температурой плавления, способностью растворяться в кислотах с выделением газа водорода и т. д.

Химические элементы и соответствующие им простые вещества возбуждают особый интерес, так как все окружающие нас тела, вся вселенная сложены из них, подобно тому, как слова сложены из букв. Думают даже, что название „элемент“ получено из названий букв латинского алфавита: L(эл) — M(эм) — N(эн) — El - em - en - tum.

Число химических элементов.¹ В самое последнее время выяснилось, что то, что мы можем выделить из соединений и что мы раньше принимали за определенные химические элементы, в действительности представляет собой смесь химических элементов, обладающих *идентичными химическими свойствами* и очень близкими физическими свойствами. Эту смесь, несмотря на все усилия, в сколько-нибудь значительных количествах не удается разделить. Группа (плеяда) химических элементов, обладающих идентичными химическими свойствами, составляет группу или серию определенного *химического типа*. Таким образом, в дальнейшем мы будем говорить не об отдельных химических элементах, а о смесях плеяд или серий элементов определенного химического типа.

До 1934 г. было известно 92 химических типа элементов. В 1934 г. известным итальянским физиком Ферми было высказано предположение о существовании 93 и 94 типа. В 1935 году это предположение подтверждено немецким химиком Ганом и немецким физиком Лизой Мейтнер.

Каждый химический тип обнимает один, два, три и более элементов. Напр., тип железа обнимает серию из двух элементов, тип кислорода — 3, тип пинка — 7, тип олова — 11 (максимальное количество); химические типы серы, азота, натрия и некоторых других других обнимают только по одному элементу. Они называются чистыми элементами.

¹ В дальнейшем термин „химический элемент“ мы будем заменять термином „элемент“.

Элементы, объединяемые одним химическим типом и одним названием называются *изотопами*. Химические свойства элементов, объединяемых в одном химическом типе (изотопов данного типа) идентичны или почти идентичны; физические свойства их очень мало отличаются. Разделить смесь изотопов данного типа в заметных количествах, за исключением одного случая, — не удается. В природе изотопы (за небольшим исключением) смешаны всегда в одном и том же отношении. Поэтому *железо*, напр., выделенное из какого угодно природного соединения, содержащего железо, всегда есть смесь двух изотопов железа, смешанных всегда *в одном и том же отношении*.

Итак, то, что мы раньше называли химическим элементом, очень часто, как это выяснилось недавно (1920 г.), есть смесь двух или нескольких химических элементов с идентичными химическими свойствами и очень близкими физическими свойствами — смесь, которую мы не умеем разделить. Такая смесь принималась как *один определенный химический элемент*. Наши *названия* и *символы* относятся не к определенным химическим элементам — индивидуумам, а к *смеси изотопов*, составленной всегда в одном и том же отношении, т. е. наши *названия химических элементов* и *их символы* представляют собой *названия и символы химических типов*. Более детальные сведения об изотопах даны в главе *„Изотопия“*.

Названия. Названия химических типов элементов составлялись без системы, по разным признакам. *Гелий*, напр., назван так потому, что впервые был открыт на солнце — *ἥλιος* (Гелиос) по гречески означает солнце. *Хлор* и *иод* были названы так потому, что хлор в состоянии хлор-газа желто-зеленого цвета — *χλωρός* (хлорос) по гречески зеленый, — а иод в состоянии пара фиолетового цвета — *ἰοειδής* (иодес) фиолетовый. *Индий* назван так потому, что его соединения окрашивают пламя бунзеновской горелки в индигово-синий цвет, а в спектре дают интенсивную синюю линию. *Аргон* получил название от греческого слова *ἀργός* или *ἀ-έρ-ός* (*ἀ*—отрижение), что означает недеятельный. *Водород* был назван так, потому что в соединении с кислородом образует воду. *Бериллий*, *стронций*, *барий*, *алюминий* получили название от минералов: берилла, стронцианита, барита, квасцов (*alumen*), из которых они впервые были выделены. *Кадмий*, *ниобий*, *тантал*, *титан* названы в честь мифических греческих героев, *торий* — в честь германского бога Тора (*Thor*). *Теллур* (*tellur* — земля), *селен* (*σελήνη* — луна) и *уран* получили свое название от планет. *Скандиний* (Скандинавия), *галий* (Галлия — латинское название Франции), *рутений* (*Ruthenium* — Россия), *германий* (Германия), *гафний* (*Hafniae* — латинская колония, на месте которой теперь стоит Копенгаген), *полоний* (*Polon a* — Польша), *мазурний* (Мазурия — провинция в Польше), *иллинний* (Иллинойс — название штата в США), *виргиний* (Виргиния — штат в США), *алабамий* (Алабама — город в США) названы так в честь родины учёных, открывших эти элементы. Наконец, названия: *серебро*, *золото*,

Таблица 1

Названия и символы химических типов элементов, расположенные в алфавитном порядке. Каждое название охватывает 1—11 элементов-изотопов, составляющих плеяду (серию) данного химического типа

Название рус- ское	Название латинское	Символ	Название рус- ское	Название латинское	Символ
1. Азот	Nitrogenium	N	47. Мышьяк	Arsenicum	As
2. Алабамий	Alabamium	Am	48. Натрий	Natrium	Na
3. Актиний	Aktinium	Ac	49. Неодимий	Neodymium	Nd
4. Алюминий	Aluminium	Al	50. Неон	Neon	Ne
5. Аргон	Argon	A	51. Ниобий	Niobium	Nb
6. Барий	Barium	Ba	52. Никель	Niccollum	Ni
7. Бериллий	Beryllium	Be	53. Эманация	Emanatium	Em
8. Бор	Boron	B	54. Олово	Stannum	Sn
9. Бром	Bromum	Br	55. Осмий	Osmium	Os
10. Ванадий	Vanadium	V	56. Палладий	Palladium	Pd
11. Виргиний	Virginium	Vi	57. Платина	Platinum	Pt
12. Висмут	Bismutum	Bi	58. Полоний	Polonium	Po
13. Водород	Hydrogenium	H	59. Прасеодимий	Prasaeody- mum	Pr
14. Вольфрам	Wolframium	W	60. Протактиний	Protactinium	Pa
15. Гадолиний	Gadolinium	Gd	61. Радий	Radium	Ra
16. Галлий	Gallium	Ga	62. Рений	Rhenium	Re
17. Гафний	Hafnium	Hf	63. Ртуть	Hydrargyrum	Hg
18. Гелий	Helium	He	64. Родий	Rhodium	Rh
19. Гольмий	Holmium	Ho	65. Рубидий	Rubidium	Rb
20. Германий	Germanium	Ge	66. Рутений	Ruthenium	Ru
21. Диспрозий	Dysprosium	Dy	67. Самарий	Samarium	Sm
22. Европий	Europium	Eu	68. Свинец	Plumbum	Pb
23. Железо	Ferrum	Fe	69. Селен	Selenium	Se
24. Золото	Aurum	Au	70. Сера	Sulfur	S
25. Иллиний	Illinium	Il	71. Серебро	Argentum	Ag
26. Индий	Indium	In	72. Скандий	Scandium	Sc
27. Иод	Jodum	J	73. Сурьма	Stibium	Sb
28. Иттербий	Ytterbium	Yb	74. Стронций	Strontium	Sr
29. Иттрий	Yttrium	Y	75. Таллий	Thallium	Tl
30. Иридий	Iridium	Ir	76. Таантал	Tantalum	Ta
31. Кадмий	Cadmium	Cd	77. Теллур	Tellurium	Te
32. Калий	Kalium	K	78. Тербий	Terbium	Tb
33. Кальций	Calcium	Ca	79. Титан	Titanium	Ti
34. Кассиопеум или (Лютеций)	Cassiopaeum (Lutetium)	Cp (Lu)	80. Торий	Thorium	Th
35. Кислород	Oxygenium	O	81. Туллий	Thullium	Tu
36. Кобальт	Cobaltum	Co	82. Углерод	Carbonium	C
37. Кремний	Silicium	Si	83. Уран	Uranium	U
38. Криптон	Kryptonum	Kr	84. Фосфор	Phosphorum	P
39. Ксенон	Xenonum	X	85. Фтор	Fluor	F
40. Лантан	Lantanum	La	86. Хлор	Chlorum	Cl
41. Литий	Lithium	Li	87. Хром	Chromium	Cr
42. Магний	Magnium	Mg	88. Цинк	Zincum	Zn
43. Мазурий	Masurium	Ma	89. Цезий	Caesium	Cs
44. Марганец	Manganum	Mn	90. Церий	Cerium	Ce
45. Медь	Cuprum	Cu	91. Цирконий	Zirconium	Zr
46. Молибден	Molybdaenum	Mo	92. Эрбий	Erbium	Er

медь, свинец, олово—старинные названия металлов. Отметим, что громадное большинство названий элементов интернационально. Корни названий взяты из языков латинского и греческого.

Символы. Символы химических типов элементов интернациональны и представляют собой первую букву латинского названия элемента. Если же два названия начинаются с одной и той же буквы, то для того, чтобы их различить, рядом ставится еще вторая, строчная буква из данного слова. Напр., *водород* по латыни Hydrogenium, поэтому буква H означает элемент водород, K (Kalium)—*калий*, O (Oxygenium) *кислород* и т. д. Названия, напр., *железа* (Ferrum) и *фтора* (Fluor) начинаются с одной и той же буквы; поэтому F означает *фтор*, а Fe—*железо*; A—*аргон* (Argon), Au—*золото* (Aurum); N—*азот* (Nitrogenium), Na—*натрий* (Natrium), Ne—*неон* (Neon), Nb—*ниобий* (Niobium), Ni—*никель* (Niccolum) и т. д.

Простые вещества. Если элемент выделить из соединения, получается элемент в т. н. свободном состоянии, т. е. то, что мы называем простым веществом. Очевидно, „простое“ вещество в действительности есть смесь простых веществ—изотопов. Каждому элементу соответствует одно простое вещество, но очень часто один и тот же элемент при выделении его из соединений образует несколько модификаций. Так, при выделении серы из сернистого железа, в зависимости от условий, мы можем получить серу октаедрическую, моноклиническую или аморфную. Таким образом, известны: сера октаедрическая, сера моноклиническая, сера аморфная; фосфор белый и фосфор фиолетовый; углерод—алмаз и углерод—графит; олово белое и олово серое; железо α , железо β , железо γ и железо δ и т. д.

Эти модификации часто резко отличаются одна от другой своими физическими свойствами и химическими отношениями (напр., фосфор белый и фосфор фиолетовый), но в соединениях всегда находится один и тот же элемент: сера, фосфор, углерод, железо. Так мы получим одно и то же сернистое железо: будем ли мы вводить в реакцию серу октаедрическую, моноклиническую или аморфную, железо α , железо β , железо γ или железо δ .

Обычно одна из модификаций в нормальных условиях является наиболее устойчивой. Когда говорят о физических свойствах простого вещества, соответствующего данному химическому типу, обычно подразумевается эта, наиболее устойчивая, модификация.

Физические свойства простых веществ. Среди простых веществ в обычных условиях температуры и давления мы находим: газы, жидкости и твердые тела.

Газообразны: азот, водород, кислород, фтор, хлор, а также т. н. инертные газы—гелий, неон, аргон, криpton, ксенон, эманация.

Жидки: бром, ртуть и виргиний (открыт в 1931 г. и еще недостаточно исследован).

Остальные простые вещества тверды.

Все металлы—алюминий, висмут, железо, золото, медь, никель, олово, платина, ртуть, свинец, серебро и др.—находятся в числе элементов.

Первая классификация элементов, основанная на физических свойствах соответствующих им простых веществ. Первое знакомство с физическими свойствами простых веществ привело к делению их на следующие две большие группы: *на металлы и неметаллы*.

Металлы характеризуются следующими свойствами: они хорошие проводники электричества (проводники первого рода), хорошо проводят тепло, обладают характерным металлическим блеском (высокой способностью отражать свет), непрозрачны, вязки, ковки, тягучи, способны плющиться в очень тонкие листочки. Металлические свойства сохраняются только в твердом и жидком состоянии; в парах они исчезают.

Неметаллы не проводят (или слабо проводят) электрический ток, плохие проводники тепла, не обладают металлическим блеском, прозрачны, хрупки; не способны коваться, плющиться и тянуться в проволоку; под молотом они рассыпаются в порошок.

Примеры типичных металлов: *натрий, калий, железо, медь, ртуть*.

Примеры типичных неметаллов: *сера, фосфор, хлор, бром*.

Ряд элементов образуют простые вещества с промежуточными свойствами, таковы: *сурьма, мышьяк, олово и др.* Так, напр., сурьма обладает металлическим блеском, но хрупка и плохо проводит тепло и электричество. Отсюда следует, что резкой границы между металлами и неметаллами провести невозможно.

Деление элементов на металлы и неметаллы проявляется и в их химических свойствах. Металлы в целом ряде химических превращений относятся иначе, чем неметаллы.

Тот факт, что между металлами и неметаллами существуют переходные ступени, дало повод к следующему воззрению, которое наиболее ясно выражено в сочинениях арабского алхимика Гебера, жившего в IX веке, и заключается в том, что металлы сложены из серы и ртути, взятых в различных отношениях. Сера и ртуть будто не подлинные сера и ртуть, но „начала“, иначе говоря, носители свойств неметалла (серы) и металла (ртути). Отсюда, отнятыем от металла начала серы, мы облагораживаем металл, т. е. усиливаем в нем его металлические свойства; прибавлением же к металлу серы, мы ослабляем его металлические свойства, усиливая неметаллические.

Вера в превращаемость металлов, а, следовательно, и в возможность получить из малоценных металлов в высшей мере ценное золото, служила двигателем работ алхимиков в течение всего т. н. алхимического периода (от начала нашей эры до XVII века).

Таблица 2

Обзор некоторых физических свойств простых веществ

№ по пор.	Название	Итогиациональный символ	Физ. состояние при обычновенной температуре	Цвет	Температура плавления °C	Температура кипения °C при 760 мм давления	Уд. в. в твердом состоянии	Примечания
A. Металлы								
I. Щелочные металлы								
1	Литий	Li	тв.	серебристо-белый	180	1400	0,534	
2	Натрий	Na	"	"	97,7	880	0,97	
3	Калий	K	"	"	63,5	762,2	0,86	
4	Рубидий	Rb	"	"	39	696	1,52	
5	Цезий	Cs	"	серый	28,5	670	1,87	
6	Виргиний	Vi	—	—	(23)	(620)	—	радиоактивен
II. Щелочноземельные металлы								
1	Бериллий	Be	тв.	белый	1280	—	1,84	
2	Магний	Mg	"	серебристо-белый	650	1120	1,74	
3	Кальций	Ca	"	белый	800	1240	1,55	
4	Стронций	Sr	"	серебристо-белый	ок. 800	1150	2,54	
5	Барий	Ba	"	белый	850	—	3,6	
6	Радий	Ra	"	серебристо-белый	(960)	(1440)	(5)	радиоактивен
III. Группа алюминия								
1	Алюминий	Al	тв.	голубовато-белый	650	2000	2,70	
2	Галлий	Ga	"	серовато-белый	29,75	—	5,91	
3	Индий	In	"	серебристо-белый	154	1600	7,25	
4	Таллий	Ta	"	серый	302	1306	11,85	радиоактивен
IV. Группа тяжелых металлов								
1	Медь	Cu	тв.	красный	1083	2360	8,93	благородн. металл
2	Серебро	Ag	"	белый	960,5	ок. 2000	10,5	"
3	Золото	Au	"	желтый	1063	2677	19,35	"

№ по пор.	Название	Интернацио- нальный символ		Цвет	Температура плавления °С	Температура кипения °С при 760 мм давления	Уд. в. в твер- дом состоянии	Приме- чания
		Физ. состояние	при обыкновен- ной температуре					
4	Цинк	Zn	тв.	голубовато- белый	419,44	— 907	7,1	
5	Кадмий	Cd	"	серый	321	770	8,65	
6	Ртуть	Hg	жидк.	серебристо- белый	38,89	357	13,551	
V. Тяжелые редкие ме- таллы								
1	Скандий	Sc	тв.	—	1200	2400	2,5	
2	Иттрий	Y	"	—	1490	(2500)	5,5	
3	Лантан	La	"	—	826	1800	—	
4	Лютесций	Lu	"	—	—	—	—	
5	Актиний	Ac	"	—	(1800)	—	—	
6	Титан	Ti	"	серый	ок. 1800	(3000)	4,50	
7	Цирконий	Zr	"	серебристо- белый	1530	(2900)	6,40	
8	Гафний	Hf	"	—	(1700)	(3200)	—	
9	Торий	Th	"	темносе- рый	1690	(3000)	11,00	
10	Ванадий	V	"	серебристо- белый	1715	(3000)	5,69	
11	Ниобий	Nb	"	бело-серый	1950	—	12,7	
12	Тантал	Ta	"	серый	3030	(4100)	16,6	
13	Протоактиний .	Pa	"	—	—	—	—	благородный металл
14	Хром	Cr	"	серый	1520	ок. 2200	6,7	
15	Молибден	Mo	"	серебристо- белый	2500	ок. 3560	10,2	
16	Вольфрам	W	"	серый	3370	4830	19,1	
17	Уран	U	"	серебристо- белый	ок. 1300	—	18,7	
18	Марганец	Mn	"	светлосе- рый	ок. 1250	1900	7,3	
19	Мазурий	Ma	"	—	(2300)	—	—	
20	Рений	Re	"	—	(3000)	—	—	
VI. Группа железа								
1	Железо	Fe	тв.	серый	1525	2450	7,86	
2	Рутений	Ru	"	—	1950	(2700)	12,26	благородный металл

№ по пор.	Название	Интернациональный символ		Цвет	Температура плавления °C	Температура кипения °C при 760 мм давления	Уд. в. в твердом состоянии	Примечания
			Физ. состояние при обыкновенной температуре					
3	Осьмий	Os	тв.	светлосерый	2500	(5300)	22,48	благородный металл
4	Кобальт	Co	"	серый	1490	ок. 2375	8,8	
5	Родий	Rh	"	серебристо-белый	1970	(2500)	12,1	благородный металл
6	Иридий	Ir	"	белый	2350	(4800)	22,4	
7	Никель	Ni	"	серый	1452	2340	8,8	
8	Палладий	Pd	"	белый	1557	2200	11,5	благородный металл
9	Платина	Pt	"	светлосерый	1771	4300	,4	
	VII. Группа металлов редких земель							
1	Церий	Ce	тв.	—	—	—	—	
2	Празеодимий	Pr	"	—	—	940	6,5	
3	Неодим	Nd	"	—	—	840	—	
4	Иллиний	Il	"	—	—	—	—	
5	Самарий	Sm	"	—	—	1300	7,7	
6	Европий	Eu	"	—	—	—	—	
7	Гадолиний	Gd	"	—	—	—	—	
8	Тербий	Tb	"	—	—	—	—	
9	Диспрозий	Dy	"	—	—	—	—	
10	Гольмий	Ho	"	—	—	—	—	
11	Эрбий	Er	"	—	—	—	—	
12	Туллий	Tu	"	—	—	—	—	
13	Иттербий	Yb	"	—	—	—	—	

В. Неметаллы

	VIII. Водород							
1	Водород	H	газ	бесцветен	-254,14	-252,79	0,07 (жидк.)	
	IX. Бор							
1	Бор	B	тв.	бурый	2300	—	1,73	
	X. Группа углерода							
1	Углерод (алмаз)	C	тв.	бесцветен	—	—	3,51	
2	Кремний	Si	"	серый	1414	2400	2,35	
3	Германий	Ge	"	серовато-белый	958	(2700)	5,46	

№ по пор.	Название	Интернацио-нальный символ	Физ. состояние при обычновен-ной температуре	Цвет	Температура плавления °C	Температура кипения °C при 760 мм давления	Уд. в. в твер-дом состояния	Приме-чания
4	Олово (белое)	Sn	тв.	серебристо-белый	231,84	2275	7,28	
	Свинец	Pb	"	серый	327	1540	11,34	
	XI. Группа азота							
1	Азот	N	газ	бесцветен	-210,52	-195,67	—	
2	Фосфор (бел.)	P	тв.	белый	44	280,5	1—1,83	
4	Мышьяк	As	"	серый	817	630	5,72	
5	Сурьма	Sb	"		630	1440	6,69	
	Висмут	Bi	"	красно-бе-лый	271	ок. 1500	9,80	радиоактивен
	XII. Группа кислорода							
1	Кислород	O	газ	бесцветен	-218,4	-183	1,12 (жидк.)	
	Сера (ромбичес-кая)	S	тв.	желтый	112,8	444,55	2,07	
	Селен	Se	"	серый	220,2	688	4,80	
	Теллур	Te	"	белый	452,5	1390	6,24	
	Полоний	Po	—	—	(1800)	—	—	радиоактивен
	XIII. Группа фтора (гало-гены)							
	Фтор	F	газ	желто-зелен	-223	-187	1,11 (жидк.)	
1	Хлор	Cl	"	"	-101	-33,6	2,49 (жидк.)	
2	Бром	Br	жидк.	красно-бу-рый	— 7,3	58,7	3,14	
2	Иод	I	тв.	черно-се-рый	113,5	184,35	4,942	
	Алабамий . . .	Am	—	—	470	520	—	радиоактивен
5	С. Инертные газы							
1	Гелий	He	газ	бесцветен	-272	-268,9	0,122	
2	Неон	Ne	"	"	-248,7	-245,9	—	
	Аргон	A	"	"	-190	-185,8	—	
4	Криптон	K	"	"	-162	-151,7	2,155 (жидк.)	
5	Ксенон	X	"	"	-140	-106,9	3,06 (жидк.)	
6	Эманация радия (радон)	Nt	"	"	— 71	— 62	ок. 5,5 (жидк.)	радиоактивен

Примечание. 1. В таблицу вошли все элементы, но у многих из них оставлены пустые места (в графах 5, 6, 7 и 8), что означает, что данный элемент еще не выделен или мало исследован. 2. Что значит "радиоактивен" — будет выяснено ниже. 3. Благородными металлами называются металлы, которые более других противостоят действию воздуха и различных реагентов.

Распространение химических типов элементов

Химия и физика обладают совершенным и вполне действительным методом анализа сложных и простых веществ, находящихся на земле, звездах и в туманностях (спектральный анализ).

Эти анализы показали, что вся вселенная сложена из одних и тех же 92 типов элементов. До сих пор на земле не найден только *короний*, присутствие которого наблюдается в солнечной короне во время солнечных затмений. *Небуний*, который наблюдается в туманностях и который также не найден на земле, по недавним исследованиям Боуэна (Bowen, 1927) оказался смесью кислорода и азота в особом состоянии, именно, в состоянии т. н. *ионов*.

Едва ли может быть сомнение в том, что короний также представляет уже известный, находящийся на земле элемент и тоже в особом состоянии.

Распределение химических типов элементов на земле

Распространение химических элементов на земле имеет особое значение. Хотя химические элементы и составляют особый класс сложных веществ, тем не менее превратить один элемент в другой, сложить элементы из других или разложить их на другие в более или менее значительном масштабе мы пока не в состоянии. Поэтому единственным источником получения соединений какого-либо типа элементов являются запасы его в природе. Составить общее представление о распространении типов элементов на земле является очень важным.

Для более удобного описания состава земного шара геологи его разделяют на следующие слои: *атмосфера* (газовая оболочка), *гидросфера* (водная оболочка), *литосфера* (земная кора) и *ядро*. Опишем распространение типов элементов на земле применительно к этому делению.

Примечание. Во всех случаях, где употребляется термин „элемент“, нужно подразумевать смесь изотопов данного типа, объединяемых тем или другим названием.

Земная атмосфера. Состав земной атмосферы (газовой оболочки), окружающей земной шар, приведен в таблице 3.

Таблица 3

Содержание химических типов элементов в земной атмосфере
(Ферсман, Химические элементы земли и космоса, 1923 г.)

Наименование типов элементов	Символ	Содержание в весовых процентах	В виде каких соединений
1. Азот	N	75,47470	Азот-газ (N_2)
2. Кислород	O	23,19153	Кислород-газ (O_2)
3. Аргон	A	1,29985	Аргон-газ (A)
4. Криптон	Kr	0,02800	Криптон-газ (Kr)
5. Ксенон	X	0,00500	Ксенон-газ (X)
6. Неон	Ne	0,00086	Неон-газ (Ne)
7. Гелий	He	0,00006	Гелий-газ (He)
Всего	—	100,00000	

Числа таблицы относятся к нижним слоям атмосферы; с высотою состав атмосферы сильно меняется. Поэтому состав атмосферы, приведенный в таблице 3, не есть средний состав для всей атмосферы. Некоторые авторы (напр., Арман Готье, Вегенер и др.) указывают, что в атмосфере всегда содержится еще водород-газ, количества которого они определяют в 0,0033%.

Из таблицы 3 следует, что земная атмосфера, если не принимать во внимание пары воды и углекислый газ, содержание которых в атмосфере колеблется, а также случайные примеси, напр., сероводород, сернистый газ и др.—в главной своей массе состоит из смеси азот-газа и кислород-газа (98,66623%). Остальные (1,33377%) суть инертные газы, т. е. газообразные простые вещества, не образующие соединений с другими элементами.

Таблица 4

Содержание химических типов элементов в гидросфере
(вычислено Вернадским)

Наименование типов элементов	Символ	Содержание в весовых проц.	В виде каких соединений
1. Кислород	O	85,80	
2. Водород	H	10,67	Вода
		Итого . . . 96,47	
3. Хлор	Cl	2,07	
4. Натрий	Na	. 1,14	Поваренная соль
		Итого . . . 3,21	
5. Магний	Mg	0,14	
6. Сера	S	0,09	
7. Кальций	Ca	0,05	
8. Калий	K	0,04	
9. Углерод	C	$3,5 \cdot 10^{-3}$	
10. Бром	Br	$2,0 \cdot 10^{-3}$	
11. Иод	J	$3 \cdot 10^{-5}$	
12. Золото	Au	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
13. Радий	Ra	$1,4 \cdot 10^{-12}$	
		Итого прибл. . . 0,32	
		Всего прибл. . . 100	

В таблицу 4 вошли только 13 из 81 открытых в земной гидросфере типов элементов. 18 элементов, в том числе азот, кремний и железо, находятся в еще более незначительных количествах, чем те, которые приведены в таблице.

Выводы из таблицы 4. 1. Главная масса гидросферы (96,47%) состоит из воды.

2. Остальное (3,53%) составляют хлористые (главным образом), сернокислые, углекислые, бромистые и иодистые соли металлов: натрия, магния, кальция, калия, золота и радия. Они растворены в воде и находятся в состоянии ионов (см. главу „Растворы“).

Литосфера. В таблице 5 приведен средний элементарный состав литосферы, именно той части земной коры, которая доступна нашим исследованиям, в таблице 6 средний состав всех трех оболочек.

Таблица 5

Содержание химических типов элементов в литосфере

Наименование типов элементов	Символ	Содержание в весовых проц.	Наиболее важные соединения (минералы), в виде которых они находятся
1. Кислород	O	49,50	
2. Кремний	Si	25,30	
		Итого . . 74,80	Горные породы: гранит, порфир, сиенит, трахиты и т. д.; кварц, песок, минералы
3. Алюминий	Al	7,50	Глины, каолин
4. Железо	Fe	5,08	Магнитный железняк, красный железняк и др.
5. Кальций	Ca	3,39	Мрамор мел, известняк.
6. Натрий	Na	2,63	Поваренная соль.
7. Калий	K	2,40	Сильвин, карналит, калинит
8. Магний	Mg	1,93	Доломит
		Итого . . 22,93	
9. Водород	H	0,87	Вода
10. Титан	Ti	0,63	Рутил, брукит, анатаз
11. Хлор	Cl	0,19	Поваренная соль
12. Фосфор	P	0,12	Фосфориты, аппатиты
13. Марганец	Mn	0,09	Пиролюзит
14. Углерод	C	0,08	Каменный уголь; известняк, мел, мрамор
15. Сера	S	0,06	Самородная сера; блески, обманки, колчеданы
16. Азот	N	0,03	Селитра
17. Цинк	Zn	0,01	Цинковый блеск, гальмит
18. Медь	Cu	0,01	Малахит, медный блеск
19. Остальные		0,18	
		Итого . . . 2,27	
		Всего . . . 100	

Среднее содержание химических типов элементов во всех трех оболочках
(1920 г.) с дополнениями Ферсмана (1922 г.)

Наименование типов элементов	Символ	Содержание в весовых проц.
1. Кислород	O	50,02
2. Кремний	Si	25,80
		Итого . 75,82
3. Алюминий	Al	7,30
4. Железо	Fe	4,18
		Итого . 11,48
5. Кальций	Ca	3,22
6. Натрий	Na	2,36
7. Калий	K	2,23
8. Магний	Mg	2,08
		Итого . 9,94
9. Водород	H	0,95
10. Углерод	C	0,18
11. Титан	Ti	0,43
12. Хлор	Cl	0,20
13. Фосфор	P	0,11
14. Сера	S	0,11
15. Фтор	F	0,10
		Итого . 2,08
16. Барий	Ba	0,08
17. Марганец	Mn	0,08
18. Азот	N	0,03
19. Цирконий	Zn	0,03
20. Стронций	Sr	0,03
21. Ванадий	V	0,02
22. Хром	Cr	0,02
23. Никель	Ni	0,02
24. Бром	Br	0,01
		Итого . 0,32
25. Литий	Li	0,005
26. Бериллий	Be	0,005
27. Медь	Cu	0,005
28. Бор	B	0,001
Остальные		0,344
		Итого . . 0,36
		Всего . . 100

Выводы из таблицы 6. 1. Наиболее распространенными в трех оболочках оказываются *кислород* и *крёмний* ($75,82\%$ по весу).

2. Металлы алюминий и железо занимают второе место ($11,48\%$)

3. Третье место занимают металлы: *кальций*, *натрий*, *калий*, *магний* ($9,94\%$).

4. *Водород*, *углерод*, *титан*, *хлор*, *фосфор*, *сера* и *фтор* содержатся лишь в десятых долях процента.

5. Остальные 78 элементов содержатся в количестве сотых, тысячных и еще меньших долях процента.

6. Технически важные металлы алюминий и железо (мы живем в железо-алюминиевом веке) находятся в значительном количестве. Из других технически важных металлов: барий, марганец, ванадий, хром, никель находятся только в количестве сотых долей процента; медь — в количестве $0,005\%$; олово, свинец, серебро, золото, цинк, ртуть — в количествах менее, чем тысячных долей процента. Элементы, входящие в состав удобрений, находятся в сравнительно небольших количествах: фосфор — $0,11\%$, калий — $2,28\%$, азот — $0,03\%$.

Углерод и азот, обязательные составные части органических веществ, находятся также в сравнительно очень незначительных количествах: углерод — в количестве $0,18\%$, и азот в количестве $0,03\%$. А это говорит о том, что процессы органической жизни занимают на земле сравнительно очень скромное место.

Элементарный химический состав земного шара. Для нашего прямого исследования доступны только три внешних оболочки земного шара — атмосфера, гидросфера и литосфера. Чтобы составить представление об элементарном составе всего земного шара, нужно знать состав ядра земли, но наши сведения о внутреннем строении ядра и его химическом составе очень несовершены и проблематичны. Решение вопроса прямым опытом здесь недоступно — приходится идти обходным путем, а именно: известно, что удельный вес всего земного шара в среднем 5,53, между тем удельный вес земной коры около 2,8. Отсюда прежде всего следует, что ядро земли должно состоять из тяжелых металлов. С другой стороны, магнитные свойства земного шара (не отвечающие свойствам пород земной коры) заставляют предполагать, что эти тяжелые металлы, вероятно, *железо* и *никель*. Изменение состава земной коры в зависимости от глубины слоя также приводит к предположению, что в глубинах земли преобладают железо, магний и никель. Наконец, еще один аргумент в пользу состава земного ядра из железа и никеля дает состав *метеоритов*. Метеориты, которые по всему вероятию представляют осколки таких же планет, как наша земля, по своему составу или *идентичны по составу с земной корой* (каменные метеориты) или почти целиком состоят из *железа* ($90,5\%$) и *никеля* (9%) с очень небольшой примесью — Co, P, S, C, Cu, Cr и др. элементов (железные метеориты). Первые, повидимому, представляют осколки литосферы планет, вторые — осколки ядра планет. Итак, принимая, что ядро земли состоит главным образом из железа и никеля, получим следующие средние цифры для распространения химических типов элементов в земном шаре (таблица 7).

Таблица 7

Содержание химических типов элементов

в земном шаре

(средние цифры по данным Ниггли,
Вашингтона и Линка)

Наименование типов элементов	Символ	Содержание в весовых проц.
1. Железо	Fe	36,9
2. Кислород	O	29,3
3. Кремний	Si	14,9
		Итого 81,1
4. Магний	Mg	7,4
5. Кальций	Ca	3,0
6. Никель	Ni	3,0
7. Алюминий	Al	2,4
		Итого 15,8
8. Сера	S	0,9
9. Натрий	Na	0,6
10. Титан	Ti	0,6
11. Калий	K	0,2
12. Кобальт	Co	0,2
13. Водород	H	0,1
14. Фосфор	P	0,1
15. Хлор	Cl	0,1
16. Марганец	Mn	0,1
17. Хром	Cr	0,1
		Итого . 3,0
Остальные		0,1
		Всего 100

Выводы из таблицы. Картина распространения элементов на земном шаре в общем мало меняется сравнительно с картиной распространения химических элементов в трех наружных оболочках (таблица 6). На первом месте, вместо кислорода, стоит железо. Главная масса земного шара состоит из трех элементов — железа, кислорода и кремния (81%). Из остальных элементов только четыре (магний, кальций, никель и алюминий) находятся на земном шаре в количестве более одного процента (общее их содержание $15,8\%$) и десять элементов (серы, натрия, титана, калия, кобальта, водорода, фосфора, хлора, марганца и хрома) в количестве только десятых долей процента. Остальные 75 элементов составляют все вместе только $0,1\%$.

Распределение химических типов элементов во вселенной

Вселенную (космос) составляют туманности, звезды — в том числе и солнце — планеты, кометы, космическая пыль и метеориты. В спектральном анализе мы имеем прекрасный метод определения тех химических типов элементов, из которых состоит данное небесное светило. Химический анализ метеоритов дает представление о химическом составе планет и космической

пыли. Таким образом, мы можем составить достаточно достоверную картину распространения типов химических элементов в космосе. Картина эта нам необходима для составления суждения об эволюции вселенной, а, следовательно, и эволюции химических элементов.

Туманности. Туманностями называются грандиозные скопления материи в области млечного пути (галактические туманности) и далеко за млечным путем (загалактические туманности). Они представляют собой или бесформенные массы (напр., известная туманность в созвездии Ориона) или массы спиральной, кольцеобразной и планетообразной формы.

Температура туманности колеблется в очень широких пределах—от 50° абс. до 15 000° и более. Ширина спектральных линий есть функция температуры и массы атомов, испускающих данный свет. Так как масса атома водорода известна, то по ширине спектральных линий водорода определяют температуру туманности или звезды.

Спектр и природа туманностей пока не могут еще считаться окончательно выясненными. Насколько мы знаем о них, они состоят почти исключительно из водорода, гелия и небулии (смеси кислорода и азота в состоянии ионов). Последние исследования отмечают в их спектрах еще присутствие линий углерода, а также нескольких линий неизвестных нам элементов. По всей вероятности, это линии уже известных элементов в состоянии ионов. В общем, нет никаких оснований думать, что в туманностях будут открыты какие-либо новые, неизвестные на земле элементы.

Звезды. Звезды в количестве трех-четырех миллиардов составляют главную массу космоса. По своим физическим свойствам, а весьма вероятно, и по своему химическому составу они очень разнообразны.

Так, по размерам их делят на две больших группы: звезды-гиганты громадных размеров и очень малой плотности (0,00001—0,05), и звезды-карлики—сравнительно малых размеров и большой плотности (1,3—5,4).

По цвету, связанному с температурой, их делят на звезды белые (температура до 18 000° абс. и более), желтые (5000—7000° абс.) и красные (3000—5000° абс.).

Судить мы можем только о температурах поверхностных слоев, внутри же звезд температура, по мнению астрофизиков, достигает десятков миллионов градусов.

Раньше, на основании данных спектрального анализа, считали, что состав звезд тесно связан с их возрастом. Так, наиболее молодые звезды (белые гиганты) состоят почти исключительно из водорода и гелия; в составе же карликовых звезд угасающих, желтого цвета, находятся уже кальций, магний, железо и др. тяжелые металлы.

Как выяснилось, при тех температурах, которые господствуют на звездах, химические элементы переходят в состояние

ионов, спектр которых отличается от обычного спектра химических элементов, а потому и старые выводы из данных спектрального анализа должны быть исправлены. В связи с этими открытиями в последнее время была высказана мысль, что все звезды имеют одинаковый состав (Megh Nad Sahu); однако согласиться с этим трудно. Так или иначе можно считать твердо установленным, что звезды, не считая солнца, содержат в своем составе следующие элементы, играющие в них преобладающую роль: водород (H), гелий (He), магний (Mg), кремний (Si), кальций (Ca), титан (Ti), хром (Cr), железо (Fe). Кроме того в звездах находятся элементы меньшего значения: углерод (C), азот (N), кислород (O), натрий (Na), калий (K), скандий (Sc), ванадий (V), марганец (Mn), кобальт (Co), никель (Ni), стронций (Sr).

Солнце. Солнце относится к карликовым угасающим звездам. В фотосфере солнца, представляющей собой раскаленный сфероид желтого цвета, плотности 1,38, с температурой наружных частей около 7000° абс., следующие элементы (22) дают резкие спектральные линии, ставящие присутствие этих элементов вне сомнения: водород (H), гелий (He), углерод (C), магний (Mg), алюминий (Al), кремний (Si), кальций (Ca), скандий (Sc), титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), стронций (Sr), иттрий (Y), циркон (Zr), ниобий (Nb), молибден (Mo), палладий (Pd), барий (Ba). Более слабые линии дают: литий (Li), бериллий (Be), кислород (O), натрий (Na), калий (K), медь (Cu), цинк (Zn), галлий (Ga), германий (Ge), рубидий (Rb), рутений (Ru), родий (Rh), серебро (Ag), кадмий (Cd), олово (Sn), tantal (Ta), вольфрам (W), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt), свинец (Pb), торий (Th), уран (U).

О нахождении радия на солнце существует целая литература. Одни (Нернст, Ленар) допускают его присутствие, другие (Перрен) считают, что его не может быть. Гессельберг (Hesselberg) не нашел радия; но Дайсон (Dyson) утверждает, что ему удалось его открыть.

Де-Лоней (De-Launey) пытается набросать следующую картину количественного распределения химических элементов на солнце (в проц.): Fe — 65, Mg — 8, Ni — 6, Ca — 3,5, Al — 1, Na — 0,5, H — 0,5, He — 0,5, остальные — 15.

Из приведенных выше данных можно вывести заключение, что состав солнца в общем совпадает со средним составом земной коры.

Примечание. Приведенные данные относятся к хромосфере, т. е. к наружной оболочке солнца; из каких же элементов состоит ядро, мы не знаем. В солнечной короне открыты линии, не соответствующие ни одному из известных на земле элементов. Предположим, что это линии нового, неизвестного еще элемента (и назовем его коронием). Но можно думать, что эти линии принадлежат какому-либо из известных уже элементов, но только в ионизированном состоянии.

Метеориты. Метеоритами называются твердые тела, падающие на землю из междупланетного пространства. Космическое происхождение метеоритов несомненно, хотя до сих пор нельзя

считать окончательно выясненной их связь с известными космическими телами. Следует полагать, что это — осколки планет и астероидов или, еще вероятнее, осколки комет.

Метеориты делят на две группы — железные и каменные. Железные метеориты состоят в главной своей массе из железа и никеля, напр., железа (90,57%), никеля (8,71%), остальное (Cu, P, S, Ca, Cr) — 0,92%. Состав каменных метеоритов тождествен с составом наиболее глубоких зон земной коры. Общность происхождения железных и каменных метеоритов можно считать доказанной. Никаких чуждых земле элементов в метеоритах не найдено.

Планеты. Планетами называются остывшие звезды, имеющие атмосферу из газов (напр., Земля, Венера, Марс, Сатурн, Уран, Нептун), или не имеющие ее (напр., Луна, Меркурий). Хотя прямых данных и нет, но косвенных доказательств накоплено столько, что никто из астрофизиков не сомневается в том, что состав планет идентичен с составом земли.

Кометы. Кометы в главной массе состоят из твердой космической пыли, в меньшей мере — из газообразных частиц и обладают низкой температурой. Хвост планет состоит из космической пыли, газов (напр., CO, [CN]₂, CO₂, N₂) и паров металлов Na и Mg. Химический состав комет чрезвычайно близок, вероятно (идентичен) составу метеоритов.

Таблица 8

Распределение химических типов элементов в космосе

Символ химического типа элементов	Земля	Метеориты	Солнце	Звезды	Туманности	Кометы	Планеты	Сумма
H	2	1	2	3	3	2	1	14
Fe	3	3	1	2	1	1	—	14
O	3	3	3	2	2	2	2	13
Mg	2	2	3	3	2	1	2	13
Ca	3	2	2	2	2	1	1	13
Si	3	2	3	2	2	1	1	11
Ni	3	2	3	2	2	1	1	10
Na	2	2	2	1	1	1	1	9
Al	3	2	2	2	1	1	—	7
Ti	2	1	2	2	1	1	—	8
He	1	—	2	2	3	1	1	9
K	2	2	1	1	—	1	—	6
S	2	2	—	—	—	—	—	4
	32	25	26	25	9	8	6	—

В таблице 8 дана сводка распространения химических элементов в космосе. Таблица составлена на основании подсчетов Ферсмана. Количественные отношения элементов (не по весу, а по

объему) оценены баллами 3, 2, 1. Тире обозначает или отсутствие элемента, или очень малое его количество.

Сумма баллов по горизонталям дает показатель распространения данного химического типа во вселенной. Так, из таблицы следует, что в главной своей массе вселенная состоит только из 13 элементов. Из них первые места принадлежат: *водороду, железу кислороду, магнию, кальцию и кремнию*. Сумма баллов по вертикали дает показатель о составе отдельных компонентов вселенной и вместе с тем и оценку наших сведений о данном компоненте. Как видим, наиболее детально обследована *земля*, затем идут *метеориты, солнце и звезды*. Водород и гелий преимущественно распространены в туманностях.

В общем космос составлен из одних и тех же 92 химических типов элементов, причем из них первенствующую роль играют только 13 типов.

ЛИТЕРАТУРА

Ферсман А. Е., Химические элементы земли и космоса, 1923.

Ферсман А. Е., Химия мироздания, 1923.

Заславский, Химический состав метеоритов, „Природа“ № 3, 1931,

Бронштейн М. П., Основные проблемы космической физики, 1933.

Берг, Геохимия месторождений полезных ископаемых, 1933.

Ферсман А. Е., Геохимия, т. I, 1933.

Имя	Вид	Несколько других	Водород	Кислород	Серебро	Серебро	Гелий	Гелий	Любой	Любой
Водород	Водород	—	100	100	100	100	100	100	100	100
Кислород	Кислород	—	100	100	100	100	100	100	100	100
Серебро	Серебро	—	100	100	100	100	100	100	100	100
Гелий	Гелий	—	100	100	100	100	100	100	100	100
Любой	Любой	—	100	100	100	100	100	100	100	100

Эти таблицы не являются окончательными, ибо впереди еще много работы по изучению различных типов звезд и планет, а также по изучению земли и ее различных частей. Итак, эти таблицы дают лишь общее представление о химическом составе вселенной.

Сложные химические соединения химией в целях изучения Пицци и его коллегами в 1930 г. было выделено из смеси изотопов углерода (12⁶ и 13⁶) и изотопов кислорода (16⁸ и 18⁸). В 1931 г. было установлено, что изотопы углерода и кислорода, имеющие одинаковую массу, отличаются по своим химическим свойствам. Изотоп углерода с массой 12⁶ называется углеродом-12, а изотопа кислорода с массой 16⁸ — кислородом-16. Изотоп углерода с массой 13⁶ называется углеродом-13, а изотопа кислорода с массой 18⁸ — кислородом-18. Изотоп углерода с массой 14⁶ называется углеродом-14.

Атомномолекулярная теория

Закон химических паев

Весовые отношения, в которых соединяются друг с другом химические элементы.¹ Определим элементарный весовой состав следующих сложных и простых веществ в проц.: хлороводорода, ацетилена, хлористого метила, болотного газа, пропана, сероокиси углерода, двуокиси углерода, хлористого кремния, водорода, кислорода, азота и хлора. Результаты анализа сведем в таблицу.

Таблица 9

Элементарный весовой состав некоторых сложных и простых химических веществ, выраженный в процентах

Название	H	C	O	Cl	Si	S
Хлороводород	2,76	—	—	97,24	—	—
Ацетилен	7,75	92,25	—	—	—	—
Хлористый метил . . .	5,99	23,77	—	70,24	—	—
Болотный газ	25,15	74,85	—	—	—	—
Пропан	18,30	81,70	—	—	—	—
Сероокись углерода . .	—	19,97	26,64	—	—	53,39
Двуокись углерода . .	—	27,27	72,73	—	—	—
Хлористый кремний . .	—	—	—	83,37	16,63	—
Водород	100	—	—	—	—	—
Кислород	—	—	100	—	—	—
Озон	—	—	100	—	—	—
Хлор	—	—	—	100	—	—

¹ Здесь, как и дальше, под термином „химический элемент“ мы подразумеваем смесь химических элементов данного химического типа — изотопов. Напр., под элементом углерод (C) мы подразумеваем смесь двух изотопов с идентичными химическими свойствами; под элементом хлор — смесь трех изотопов с идентичными химическими свойствами и т. д.

Попытаемся найти в данных анализа какую-либо закономерность. Ее не видно. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что **кислород-газ** и **озон**, которые по своим физическим и химическим свойствам резко отличаются один от другого, имеют один и тот же весовой состав (100% кислорода). Изменим прием анализа. Именно, будем брать для анализа каждый раз не одинаковые весовые количества, а одинаковые объемные, напр., по 1 литру вещества в состоянии пара или газа при температуре 0° и 760 мм давления. Разница в приеме состоит в том, что теперь будем анализировать не одинаковые весовые количества, а одинаковые объемы в состоянии газа или пара при одинаковых условиях давления и температуры.

Таблица 10

Элементарный состав веществ (в граммах), если для анализа брать вес одного литра в состоянии газа или пара при нормальных условиях

Название	Вес литра газа при 0° и 760 мм давления (в г)	H (в г)	C (в г)	O (в г)	Cl (в г)
Хлороводород	1,6392	0,04524	—	—	1,5939
Ацетилен	1,1791	0,0915	1,0876	—	—
Хлористый метил	2,3084	0,13827	0,54877	—	1,6214
Болотный газ	0,7168	0,1802	0,5366	—	—
Пропан	3,0196	0,3696	1,6500	—	—
Водород	0,08987	0,08987	—	—	—
Сероокись углерода	2,7208	—	0,54352	0,72470	—
Двуокись углерода	1,9769	—	0,53916	1,4377	—
Озон	2,139	—	—	2,139	—
Кислород	1,4289	—	—	1,4389	—
Хлористый кремний	7,582	—	—	—	6,3298
Хлор	3,214	—	—	—	3,214

Сравним содержание водорода в тех соединениях (таб. 10), которые его содержат. Для этого наименьшее содержание водорода примем за единицу. Получим следующие результаты:

Название	Содерж. (в г)	Отношение
Хлороводород	0,04524	1
Ацетилен	0,09150	2,023
Хлористый метил	0,13827	3,056
Болотный газ	0,18020	3,983
Пропан	0,36960	8,170
Водород	0,08987	1,986

Аналогично сравним содержание углерода, кислорода и хлора.

Название	Содержание С (в г)	Отношение	Содержание О (в г)	Отношение	Содержание Cl (в г)	Отношение
Хлороводород	—	—	—	—	1,5939	1
Ацетилен	1,876	—	—	—	—	—
Хлористый метил . . .	0,54877	1,023	—	—	1,6214	1,017
Болотный газ	0,53660	1	—	—	—	—
Пропан	1,6500	3,075	—	—	—	—
Сероокись углерода .	0,54352	1,014	0,72470	1	—	—
Двуокись углерода .	0,53916	1,005	1,4377	1,985	—	—
Озон	—	—	2,139	2,952	—	—
Кислород	—	—	1,42892	1,971	—	—
Хлористый кремний .	—	—	—	—	6,3298	3,971
Хлор	—	—	—	—	3,214	2,016

В численных результатах сравнения явственно чувствуется законность. В 1 литре химических соединений в состоянии газа или пара, отличающихся одно от другого по своей плотности, по физическим свойствам и химическим отношениям, водорода содержится: или 0,04524 г, или приблизительно в 2, 3, 4, 8 раз больше; углерода — или 0,53660 г, или в 2, 3 раза больше; кислорода — или 0,72470 г, или в 2, 3 раза больше; хлора — или 1,5939 г, или в 4 раза больше.

Характерно, что закономерность распространяется и на простые вещества. Так, 1 литр газообразного хлора весит приблизительно в 2 раза больше, чем минимальное его количество, содержащееся в 1 литре соединения; 1 литр газообразного кислорода весит приблизительно в 2 раза более, а 1 литр озона приблизительно в 3 раза более, чем минимальное количество кислорода, содержащееся в 1 литре соединения.

Отступления от закона целых чисел однако слишком велики, чтобы их можно было объяснить неточностями экспериментальных данных. Причина — в другом, а именно в том, что газы и пары не подчиняются законам идеальных газов. Кинетическая теория газов уяснила причину отступления реальных газов и паров от законов идеальных газов и дала способ вычислить вес одного литра реального газа или пара в том случае, если бы он строго подчинялся законам идеальных газов.

Согласно кинетической теории газов, вес 1 л реального газа, приведенного к состоянию идеального газа ($D_{\text{прие}}$), вычисляется по формуле:

$$D_{\text{прие}} = \frac{D}{(1+a)(1-b)}, \quad (5)$$

где D — вес литра реального газа при нормальных условиях, найденный посредством прямого опыта, а величины a и b — поправочные члены в известном уравнении состояния ван-дер-Ваальса.

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT.$$

Например, вес литра двуокиси углерода при нормальных условиях:

$$D = 1,9769 \text{ г.}$$

Для двуокиси углерода опытным путем найдено:

$$a = 0,00683; b = 0,001813.$$

Отсюда:

$$D_{\text{приб}} = \frac{1,9769 \text{ г}}{(1 + 0,00683) (1 - 0,001813)} = 1,96306 \text{ г.}$$

Если произвести эти подсчеты для веществ таблицы 10, то для плотностей, в газообразном (парообразном) состоянии, при 0° и 760 мм давления и содержания отдельных элементов в литре газа (пара), получим числа несколько отличающиеся от чисел таблицы 10. Они приведены в таблице 11.

Таблица 11

Весовой состав некоторых сложных и простых веществ (в граммах), если для анализа брать вес литра в состоянии газа или пара, приведенного к состоянию идеального газа

Название	D (в г)	$D_{\text{приб}}$ (в г)	H (в г)	C (в г)	O (в г)	Cl (в г)
Хлороводород	1,6392	1,6270	0,04497	—	—	1,5820
Ацетилен	1,1791	1,1607	0,08994	1,07070	—	—
Хлористый метил	2,3084	2,2523	0,1349	0,5354	—	1,5820
Болотный газ	0,7168	0,7153	0,1799	0,5354	—	—
Пропан	2,0196	1,9659	0,3598	1,6062	—	—
Сероокись углерода .	2,7208	2,6800	—	0,5354	0,7138	—
Двуокись углерода .	1,9769	1,9631	—	0,5354	1,4277	—
Хлористый кремний .	7,582	7,5801	—	—	—	6,3284
Водород - газ	0,08987	0,08994	0,08994	—	—	—
Озон	2,139	2,1415	—	—	2,1415	—
Хлор - газ	3,214	3,1641	—	—	—	3,1641

Сравним содержание водорода, углерода, кислорода и хлора в тех соединениях таблицы 11, которые их содержат. Результаты сравнения приведены в таблице 12.

Таблица 12

Сравнение весового содержания элементов в соединениях, приведенных к состоянию идеальных газов, если для анализа брать одинаковые объемы при одинаковых давлениях и температуре

Название	Содержание водорода (в г)	Отношение	Содержание углерода (в г)	Отношение	Содержание кислорода (в г)	Отношение	Содержание хлора (в г)	Отношение
Хлороводород	0,04497	1,00	—	—	—	—	1,5820	1,00
Ацетилен	0,0899	2,00	1,0707	1,98	—	—	—	—
Хлористый метил . .	0,1349	3,00	0,5354	1,00	—	—	1,5820	1,00
Болотный газ	0,1799	4,000	0,5354	1,00	—	—	—	—
Пропан	0,3593	8,000	1,6062	2,98	—	—	—	—
Водород - газ	0,8994	2,000	—	—	—	—	—	—
Сероокись углерода .	—	—	0,5354	1,00	0,7138	1	—	—
Двуокись углерода .	—	—	0,5354	1,00	1,4277	2,00	—	—
Озон	—	—	—	—	2,1415	3,00	—	—
Кислород - газ	—	—	—	—	1,4277	2,00	—	—
Хлористый кремний .	—	—	—	—	—	—	6,3284	4,00
Хлор - газ	—	—	—	—	—	—	3,1641	2,00

В численных данных, приведенных в таблице 12, ясно видна закономерность. Так, если для анализа хлороводорода, ацетилена, хлористого метила, болотного газа, пропана, водород - газа брать такие весовые количества (разные для каждого индивидуума), которые в состоянии газа или пара, приведенных к состоянию идеального газа, занимают объем 1 л, то водорода мы найдем или 0,04497 г, или в 2, 3, 4, 8 раза больше; углерода — или 0,5354 г, или в 2, 3 раза больше; в соединениях сероокиси углерода, двуокиси углерода, озона, кислород-газа мы найдем кислорода или 0,7138 г, или в 2, 3 раза больше; в соединениях хлороводорода, хлористого метила, хлористого кремния, хлор-газа мы найдем хлора или 1,5820 г или в 2, 4 раза больше.

Проделав подобные анализы для всех, известных нам химических индивидуумов, мы найдем в них водорода ($0,04497 \cdot n$) г, углерода — ($0,7138 \cdot n$) г, хлора ($1,5820 \cdot n$) г, где n — целое число. То же самое мы найдем и для всех других известных нам химических элементов.

Это и есть закон химических паев (З. Х. П.).

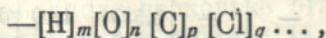
Очевидно ту же закономерность мы найдем, если для анализа будем брать не такие весовые количества, которые, при нормальных условиях в состоянии газа или пара, приведенных к состоянию идеального газа, занимают объем ровно в 1 л (один л взят нами произвольно), но и какой угодно другой объем. Химический пай будет иметь тогда только другое численное значение.

Так как идеальные газы при каких угодно температурах и давлениях расширяются и сжимаются одинаково, то соблюдение закона химических паев мы, очевидно, найдем и при других температурах и давлениях (конечно только одинаковых), если только будем отмеривать одинаковые объемы.

В общей форме закон химических паев формулируем так: *химические элементы накаплюются в химическом соединении определенными порциями, характерными для каждого данного химического элемента, всегда одними и теми же, независимо от того, какими химическими элементами образовано соединение.*

Эти порции называются *химическими паями*, или *соединительными весами*. Их можно также назвать *квантами материи*.

Закон химических паев может быть выражен еще следующей формулой состава сложного тела:



где символ элемента в квадратных скобках есть химический пай, а коэффициенты *m*, *n*, *p*, *q*... — целые числа.

Еще раз укажем на то обстоятельство, что закон химических паев (З.Х.П.) распространяется не только на сложные, но и на простые вещества. Так в таблице 12 мы находим, что вес литра водород-газа, при нормальных условиях, приведенного в состояние идеального газа, равен $(0,04497 \cdot 2)$ г; вес литра кислород-газа равен $(0,7138 \cdot 2)$ г; вес литра озона, целиком состоящего из кислорода, равен $(0,7138 \cdot 3)$ г; вес литра хлора равен $(1,5820 \cdot 2)$ г, т. е. водород-газ, хлор-газ, кислород-газ сложены из двух паев соответствующего элемента каждый; озон же сложен из трех паев элемента кислорода. Таким образом, с точки зрения закона химических паев, эти, т. н. простые вещества, нужно рассматривать, как сложные.

Литропай, граммопай. Числа $0,04497$ г — для водорода, $0,5354$ г — для углерода, $0,7138$ г — для кислорода, $1,5820$ г — для хлора (см. табл. 12) получены, когда для анализа были взяты такие весовые количества, которые в состоянии газа или пара, приведенных к состоянию идеального газа, занимают объем 1000 см^3 , т. е. ровно 1 л. Мы их назовем поэтому *литропаями*.

Для дальнейшего развития содержания этой главы нужно ознакомиться еще с тем, что мы называем *граммопаями*.

Когда для анализа мы брали такие весовые количества сложных веществ, которые в указанных выше условиях занимают объем в 1 л, мы получили для химического пая кислорода

число 0,7138 г. Вычислим, какое количество сложного вещества нужно брать, чтобы получить для химического пая кислорода число 16 г. Очевидно, это будет такое весовое количество, которое в состоянии газа или пара занимает объем во столько раз больший, во сколько раз 16 г больше 0,7138 г, т. е.:

$$\text{хл:1 л} = 16 \text{ г}:0,7138 \text{ г},$$

откуда:

$$x = \frac{16}{0,7138} = 22,414 \text{ л.}$$

Итак, граммопаями называются паи, которые получаются, если для анализа брать каждый раз такие весовые количества, которые в указанных выше условиях занимают объем 22,414 л. Очевидно, граммопаи будут больше литропаев в 22,414 раза, т. е. граммопай водорода равен $0,04497 \cdot 22,414 = 1,008$ г; граммопай углерода: $0,5354 \cdot 22,414 = 12$ г; граммопай хлора: $1,5820 \cdot 22,414 = 35,46$ г и т. д.

Напрашивается вопрос — почему для анализа выбран такой объем, чтобы химпай кислорода был равен именно 16 г, а не 17, 20, 100 или какому-либо другому числу? Это количество в 16 г обосновано исторически (об этом будет сказано ниже).

Граммопаи очень удобны для пользования; их легко запомнить и с ними легко производить различные вычисления.

Относительные паи. Чтобы получить для паев числа, свободные от произвола в выборе объема для анализа, можно употреблять относительные паи, причем за единицу для сравнения принимают $\frac{1}{16}$ веса пая кислорода. Раньше за единицу принимали вес пая водорода, но в последнее время нашли более удобным принимать $\frac{1}{16}$ пая кислорода. Тогда получим:

$$\text{пай водорода} — 0,04497 : \frac{0,71383}{16} = 1,008;$$

$$\text{пай кислорода} — 0,71383 : \frac{0,71383}{16} = 16;$$

$$\text{пай углерода} — 0,53573 : \frac{0,71383}{16} = 12.$$

Относительный вес пая — число отвлеченное; оно показывает, во сколько раз пай данного элемента тяжелее $\frac{1}{16}$ пая кислорода и не зависит от выбора объема для анализа. Из приведенных примеров видно, что относительный вес совпадает с граммопаями, которые показывают, сколько граммов данного элемента найдем, если для анализа возьмем такое количество сложного вещества, которое в состоянии газа или пара занимает объем в 22,414 л.

Паевые формулы. Из всего сказанного выше следует, что состав хлороводорода можно выразить формулой $[H][Cl]$.

состав ацетилена — формулой $[C]_2 [H]_2$, состав хлористого метила — формулой $[C] [H]_3 [Cl]$, состав болотного газа — формулой $[C] [H]_4$, состав двуокиси углерода — формулой $[C] [O]_2$, состав кислород-газа — формулой $[O]_2$, состав озона — формулой $[O]_3$. В этих формулах символ элемента в квадратных скобках означает химический пай элемента, численное значение которого зависит от выбора исходного количества для анализа. Это может быть или литропай, или граммопай или относительный пай, или вообще какой-либо другой пай. Во всех наших дальнейших расчетах мы будем пользоваться граммопаями.

Следствия из закона химических паев. Из закона химических паев вытекают, как следствия, все законы о весовых и объемных отношениях, в которых соединяются химические элементы, а именно: 1) закон постоянства состава; 2) закон Рихтера; 3) закон кратных отношений; 4) 1-й и 2-ой законы Гей-Люссака.

Наглядно изображается это диаграммой (рис. 2).

Закон постоянства состава.

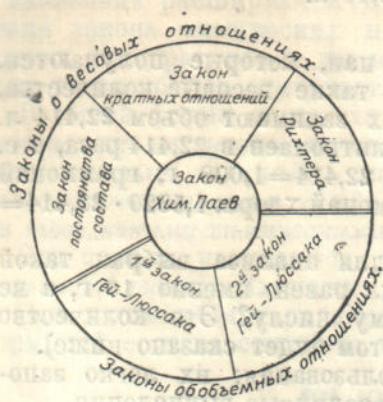
Рис. 2. Диаграмма законов о весовых и объемных отношениях, в которых соединяются элементы.

Закон постоянства состава формулируется так: *данное химическое соединение всегда имеет один и тот же состав*. Напр., какими бы путями мы ни приготовили закись железа, в ней на 55,84 весовых частей железа всегда будет приходиться 16 в. ч. кислорода. Если для приготовления закиси железа мы отвесим 56 в. ч. железа и 16 в. ч. кислорода, то 0,16 в. ч. железа не войдет в реакцию; если возьмем избыток кислорода, он также не войдет в реакцию.

Согласно предыдущему паевая формула соединений железа с кислородом должна иметь вид $[Fe]_m [O]_n$, где m и n — целые числа. Граммопай железа есть 55,84 г, граммопай кислорода — 16 г.

Если $m=1$ и $n=1$, то, очевидно, получим такое соединение, в котором на 55,84 в. ч. железа будет приходиться точно 16 в. ч. кислорода. Это и есть закись железа. Если $m=2$, а $n=3$, или если $m=3$, а $n=4$, то мы получим между железом и кислородом другие отношения.

Эти новые отношения будут точно соответствовать формулам $[Fe]_2 [O]_3$ и $[Fe]_3 [O]_4$, но комплекс их физико-химических свойств будет другой, чем комплекс свойств закиси железа. Поэтому мы им дадим и новые названия, а именно $[Fe]_2 [O]_3$ назовем *окисью железа*, а $[Fe]_3 [O]_4$ — *магнитной окисью*.



В вышеприведенной формулировке закона постоянства состава скрыто положение, что весовой состав химического соединения однозначно определяет его свойства, а, следовательно, и название. Это не так. Соединения $[C]_2[H]_4$, $[C]_3[H]_6$, $[C]_4[H]_8$ имеют один и тот же весовой состав, но паевые формулы их и свойства их различны. Они называются *полимерами*. Соединения бутан и изобутан имеют одну и ту же паевую формулу $[C]_4[H]_{10}$, но отличаются своими свойствами. Они называются *изомерами*.

Итак, соединение, обладающее определенным комплексом физико-химических свойств, закрепленных определенным названием, имеет определенный, всегда один и тот же весовой состав, соответствующий той или иной паевой формуле. Напр., закись железа—формула $[Fe][O]$, окись железа $[Fe]_2[O]_3$, магнитная окись железа $[Fe]_3[O]_4$. Но соединения, имеющие один и тот же весовой состав, не всегда обладают одинаковыми свойствами.

В период „до Лавуазье“ известный французский химик Бертолле (Berthollet) защищал то положение, что одно и то же соединение может иметь различные составы, в зависимости от способа, каким оно получено в лаборатории или образовалось в природе, так как анализы образчиков одного и того же минерала различного происхождения давали несколько отличные цифры. Испанский химик Пру (I.Proust) тщательными исследованиями доказал что это происходит вследствие того, что анализируемые образчики не были освобождены от примесей. Если тщательно удалить все примеси, то один и тот же минерал, какого бы происхождения он ни был, всегда имеет один и тот же состав.

Закон Рихтера (Richter 1792 г.). Менделеев называет этот закон законом химических паев. Он формулируется следующим образом: если элемент A соединяется с элементом B в отношении $[A]:[B]$, где $[A]$ и $[B]$ —весовые количества элемента A и элемента B и элемент A соединяется с элементом D в отношении $[A]:[D]$, то элементы B и D соединяются один с другим или в отношении чисел $[B]:[D]$, или в отношении чисел кратных этим. Иначе говоря, чтобы определить относительные химические пай ряда каких угодно элементов, достаточно определить те весовые количества, в которых они соединяются с произвольно выбранными, но одним и тем же количеством какого-либо третьего избранного элемента.

Пример. В сернистом железе 55,84 в. ч. железа соединены с 32,07 в. ч. серы; в закиси железа 55,84 в. ч. железа соединены с 16 в. ч. кислорода. По закону Рихтера следует ожидать, что 32,07 в. ч. серы образуют соединение с кислородом в количестве или 16 в. ч. или 16·2 или 16·3 и т. д. Действительно, известны соединения, в которых на 32,07 в. ч. серы приходится в. ч. кислорода 16·2 (сернистый ангидрид) и 16·3 (серный ангидрид), а также в которых на 32,07·2 в. ч. серы приходится кислорода 16·3 (полугорная окись серы) и 16·7 (перекись серы).

Иначе говоря, Рихтер открыл, что химический пай элемента остается неизменным, с какими бы элементами он ни вступал во взаимодействие. Очевидно, закон Рихтера есть одно из частных следствий З.Х.П.

Действительно, паевая формула сернистого железа есть $[Fe][S]$; паевая формула закиси железа — $[Fe][O]$; вес граммопая железа — 55,84 г; вес граммопая кислорода 16 г. Очевидно возможны кисло-

родные соединения серы: $[S][O]$, $[S][O]_2$, $[S][O]_3$, $[S]_2[O]$, $[S]_2[O]_2$, $[S]_2[O]_3$ и т. д. Из них хорошо известны и наиболее часты $[S][O]_2$ и $[S][O]_3$; но кроме того известны также: $[S]_2[O]_3$, $[S]_2[O]_7$, $[S]_2[O]_8$. Вообще, паевая формула соединения, напр., $[S]_m[O]_n$, где m и n — целые числа, еще не означает, что в природе существуют все формы соединений, получаемые, если вместо m и n подставить целые числа, но она определенно указывает, что если сера с кислородом образует несколько соединений, то соединения эти должны точно удовлетворять формуле $[S]_m[O]_n$, где m и n — целые числа, а масса серы должна относиться к массе кислорода как $32,07 \cdot m : 16 \cdot n$. Только что приведенный пример соединений серы и кислорода, это вполне подтверждает.

Закон кратных отношений. Открыт Дальтоном (Dalton 1804 г.). Этот закон формулируется так: если два элемента образуют друг с другом несколько соединений, то количества второго элемента, приходящиеся на одно и то же количество первого, находятся между собой в простых кратных отношениях.

Как классический пример, обычно приводят окислы азота: в *закиси азота* на 1 в. ч. азота приходится 0,5715 в. ч. кислорода; в *окиси азота* на 1 в. ч. азота приходится 1,143 в. ч. кислорода; в *азотистом ангидриде* на 1 в. ч. азота приходится 1,714 в. ч. кислорода;

в *двуокиси азота* на 1 в. ч. азота приходится 2,286 в. ч. кислорода.

в *азотном ангидриде* на 1 в. ч. азота приходится 2,857 в. ч. кислорода.

Числа 0,5715 : 1,143 : 1,714 : 2,286 : 2,857 относятся как числа 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Закон кратных отношений есть одно из частных следствий универсального закона химических паев. Действительно, общая паевая формула соединений азота с кислородом — $[N]_m[O]_n$, где m и n — целые числа. Допустив, что $m=1$, а $n=1, 2, 3, 4, \dots$, получим ряд возможных соединений: $[N][O]$, $[N][O]_2$, $[N][O]_3$, ...; допустив, что $m=2$ и $n=1, 2, 3, 4, \dots$, получим ряд: $[N]_2[O]$, $[N]_2[O]_2$, $[N]_2[O]_3$, $[N]_2[O]_4$, $[N]_2[O]_5$ и т. д. Очевидно, и в первом, и во втором рядах, количества кислорода, приходящиеся на одно и то же количество азота, будут относиться как 1 : 2 : 3 : 4 : 5 и т. д.

Из соединений азота с кислородом известны:

$[N][O]$ — окись азота;

$[N][O]_2$ — двуокись азота;

$[N]_2[O]$ — закись азота;

$[N]_2[O]_3$ — азотистый ангидрид;

$[N]_2[O]_5$ — азотный ангидрид.

Так как граммопай кислорода равен 16, а граммопай азота — 14, то на 1 в. ч. азота приходятся следующие количества кислорода: 16, 32, 8, 24, 40. Напишем их в ряд: 8 : 16 : 24 : 32 : 40. Числа этого ряда относятся, как 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Закон кратных отношений есть частный случай закона химпав. Можно привести очень много примеров, где закон кратных отношений совершенно не оправдывается, в то время, как закон химпав оправдывается. Один из подобных случаев приведен полностью в таблице 13.

Таблица 13

Весовой состав углеводородов ряда метана

Название	Паевая формула	На 1 в. ч. углерода приходится водорода (в вес. ча- стях)
Метан	[C] [H] ₄	1/3
Этан	[C] ₂ [H] ₆	1/4
Пропан	[C] ₃ [H] ₈	2/9
Бутан	[C] ₄ [H] ₁₀	5/24
Пентан	[C] ₅ [H] ₁₂	1/5
Гексан	[C] ₆ [H] ₁₄	7/8
• • • • •	• • • • •	• • • • •
Этилен	[C] ₂ [H] ₄	1/6

Как видно, в данном случае закон кратных отношений не оправдывается, закон же химических паев остается в силе.

Первый и второй законы объемных отношений Гей-Люссака. Первый закон объемных отношений Гей-Люссака формулируется так: вещества в газообразном и парообразном состояниях соединяются в равных или кратных объемах (если объемы измерены, конечно, при одинаковой температуре, одинаковом давлении и приведены к состоянию идеального газа).

Второй закон объемных отношений Гей-Люссака формулируется так: объем сложного вещества равен сумме объемов компонентов или находится в простом отношении к объему каждого из компонентов.

Примеры. 1. 1 объем водорода + 1 объем хлора дают 2 объема хлороводорода (газ). Сокращения объемов нет.

2. 2 объема водорода + 1 объем кислорода дают 2 объема водяного пара. Произошло сжатие на $1/3$ первоначального объема смеси.

3. 1 объем азота + 3 объема водорода дают 2 объема аммиака. Произошло сжатие на половину.

4. 1 объем окиси углерода + 1 объем хлора дают 1 объем хлор-окиси углерода. Произошло сжатие на половину.

Оба закона Гей-Люссака имеют большое значение для решения разных практических задач, когда в химическую реакцию вступают газы, или когда в химической реакции выделяются газообразные вещества. Но раньше, чем перейти к выводу этих законов из закона химических паев, нужно осветить вопрос о паевом составе простых веществ.

Паевой состав простых веществ в состоянии газа или пара. Выше было указано (см. табл. 12), что и простые вещества подчиняются закону химпаев. Так, паевая формула кислород-газа — $[O]_2$, паевая формула озона — $[O]_3$, паевая формула водород-газа — $[H]_2$, хлор-газа — $[Cl]_2$. Однако не всегда паевая формула простого вещества состоит из двух и более паев; есть простые вещества, паевая формула которых состоит только из одного пая. Таковы т. н. инертные газы: гелий [He], неон [Ne], криптон [Kr], ксенон [X] и все металлы, напр., калий [K], ртуть [Hg] и др.

Объем химического пая элемента в состоянии простого вещества. Из паевой формулы простого вещества нетрудно вычислить объем, который занимает химический пай, т. е. весовое количество элемента, равное химическому пайю, в состоянии простого вещества. Так, паевые формулы: кислорода — $[O]_2$, водорода — $[H]_2$, азота — $[N]_2$, ртути — $[Hg]$. Это значит, что $22,414$ л кислород-газа при указанных выше условиях содержит $16 \cdot 2 = 32$ г кислорода; $22,414$ л водород-газа — $1,008 \cdot 2 = 2,016$ г водорода; $22,414$ л азот-газа — $14,008 \cdot 2 = 28,016$ г азота; $22,414$ л пара ртути — 200 г ртути и т. д.

Следовательно, граммопай кислорода (16 г) в состоянии кислород-газа занимает объем $\frac{22,414}{2}$ л; граммопай водород-газа ($1,008$ г) — $\frac{22,414}{2}$ л; граммопай азот-газа ($14,008$ г) — $\frac{22,414}{2}$ л, грам-

мопай металла ртути в состоянии пара (200 г) — $22,414$ л. Вообще, так как паевая формула простого вещества по закону химических паев есть $[M]_n$, где $[M]$ — химический пай элемента, а n — целое число, то объем граммопая элемента в состоянии простого вещества в газообразном или парообразном состоянии, при нормальных условиях, приведенный к состоянию идеального газа, занимает объем $\frac{22,414}{n}$ л, где n — целое число.

В таблице 14 приведены объемы граммопаев некоторых элементов в состоянии простых веществ.

Вывод первого закона объемных отношений Гей-Люссака из закона химических паев. Первый закон Гей-Люссака, как мы видели, состоит в том, что простые вещества в газообразном состоянии и парообразном состоянии, далеком от насыщения, соединяются в одинаковых или кратных объемах.

Очевидно, этот закон есть прямое следствие закона химических паев. Действительно, по З.Х.П. каждый элемент может находиться в соединении только в целом числе химических паев.

Таблица 14

Объем граммопаев некоторых элементов в состоянии простых веществ¹

Название	Паевая формула вещества	Вес 22,414 л (вг)	Вес граммопая (вг)	Объем граммопая в состоянии простого вещества (вл)
Водород-газ выше 2000°	[H]	1,008	1,008	22,414
Водород-газ при обычной температуре	[H] ₂	2,016	1,008	22,414 2
Кислород-газ при темп. выше 2000°	[O]	16	16	22,414
Кислород-газ	[O] ₂	32	16	22,414 2
Озон	[O] ₃	48	16	22,414 2
Азот-газ	[N] ₂	28	14	22,414 2
Фтор-газ	[F] ₂	38	19	22,414 2
Хлор-газ	[Cl] ₂	70,92	35,46	22,414 2
Хлор-газ выше 2000°	[Cl]	35,46	35,46	22,414
Сера около 500°	[S] ₈	256	32	22,414 8
Сера около 800°	[S] ₆	192	32	22,414 6
Сера выше 2000°	[S] ₂	64	82	22,414 2
Фосфор 300—1000°	[P] ₄	124	31	22,414 4
Фосфор выше 1000°	[P] ₂	62	31	22,414 2
Натрий металл выше 900°	[Na]	23	23	22,414
Ртуть металл выше 360°	[Hg]	200	200	22,414
Гелий, инертный газ	[He]	4	4	22,414

Так как химические пая, независимо от их природы, занимают равные или кратные объемы в состоянии простых веществ (см. табл. 14), то соединение между простыми веществами, в простейших случаях, должно происходить или в *равных*, или в *кратных* объемах.

Примеры. Паевая формула воды, выведенная из анализа ее в парообразном состоянии, есть [H]₂ [O]. т. е. два химических пая водорода и один химический пай кислорода. Но два граммопая водорода в состоянии водород-газа занимают (см. табл. 14) $\frac{22,414}{2} \cdot 2 = 22,414$ л, а один граммопай кислорода в состоянии кислород-газа занимает (см. табл. 14) $\frac{22,414}{2}$ л.

¹ Если нет особого указания, то подразумеваются обычные условия.

Следовательно, соединение водород-газа с кислород-газом для образования воды происходит в отношении 2:1.

Паевая формула аммиака есть $[H]_3[N]$, т. е. три пая водорода и один пай азота. Но три граммопая водорода в состоянии водород-газа, при обычных условиях (см. табл. 14), занимают $\frac{22,414}{2} = 11,21$ л, а один граммопай азота в состоянии азот-газа (см. табл. 14) — $\frac{22,414}{2} = 11,21$ л. Следовательно, для образования аммиака 3 объема водород-газа должны соединиться с одним объемом азот-газа.

Первый закон объемных отношений Гей-Люссака, в той формулировке, как она дана выше, также, как и закон кратных отношений, применим только в простейших случаях. К таким соединениям как $[N]_2[O]_3$, $[N]_2[O]_5$, $[H]_2[S]_2[O]_7$, и т. д. он не применим.

Формулировка первого закона Гей-Люссака в общей форме. Если паевая формула соединения $[A]_m \cdot [B]_n \cdot [C]_p \dots$, а паевые формулы простых веществ: $[A]_{m'} \cdot [B]_{n'} \cdot [C]_{p'} \dots$, то объемы простых веществ в состоянии газа или пара, в которых произошло соединение, будут $\frac{22,414}{m'} \cdot m$ л;

$\frac{22,414}{n'} \cdot n$ л; $\frac{22,414}{p'} \cdot p$ л..., т. е. будут относиться друг к другу как $\frac{n}{n'} : \frac{p}{p'} \dots$

Это и есть формулировка закона Гей-Люссака в общей форме.

Очевидно, отношения будут простые, если коэффициенты m , n , p ... и m' , n' , p' ... будут невелики (приведенные выше случаи); в других случаях простоты этой не будет.

Как видно, первая формулировка закона Гей-Люссака есть частный случай.

Вывод второго закона объемных отношений Гей-Люссака из закона химических паев. Мы видели выше, что количества сложных веществ, представляемые их паевой формулой, независимо от их природы, имеют один и тот же объем (см. условие вывода паевой формулы), напр., в случае граммопаевой формулы этот объем есть 22,414 л. По закону химических паев число химических паев в паевой формуле есть целое число; но мы видели также, что объем количества сложного вещества, представляемого его паевой формулой (см. табл. 14), или равен, или кратен объему химического пая элемента в состоянии простого вещества, независимо от того, с какими другими элементами этот элемент образует соединение. А отсюда следует, что объем сложного вещества или равен или неравен сумме объемов компонентов. В последнем случае он находится в простом отношении к объему каждого из компонентов в состоянии простого вещества.

Примеры. 1. Паевая формула хлороводорода — $[H][Cl]$, т. е. на один химический пай водорода приходится один химический пай хлора. Объем, соответствующий граммопаевой формуле хлороводорода, составляет 22,414 л. Объем

граммопая водорода в состоянии водород-газа $[H]_2$ составляет $\frac{22,414}{2}$;

объем граммопая хлора в состоянии хлор-газа $[Cl]_2$ — $\frac{22,414}{2}$ л (см. табл. 14). Здесь объем соединения равен сумме объемов компонентов в состоянии простых веществ.

2. Паевая формула воды $[H]_2[O]$. Объем, соответствующий граммопаевой формуле воды — 22,414 л. Объем граммопая водорода в состоянии водород-газа $[H]_2$ — $\frac{22,414}{2}$; объем граммопая кислорода в состоянии кислород-газа $[O]_2$ — $\frac{22,414}{2}$. Здесь объем водяного пара 22,414 л меньше суммы объемов компонентов $(\frac{22,414}{2} \cdot 3)$ л; на $\frac{1}{3}$ произошло сокращение. Объем водяного пара (22,414 л) равен объему водород-газа $(\frac{22,414}{2} \cdot 2)$ л и в два раза больше объема кислород-газа $(\frac{22,414}{2})$ л.

3. Паевая формула аммиака $[H]_3[N]$. Объем, соответствующий граммопаевой формуле аммиака, 22,414 л. Объем трех граммопаев водорода в состоянии водород-газа $[H]_2$ — $(\frac{22,414}{2} \cdot 3)$ л; а объем граммопая азота в состоянии азот-газа $\frac{22,414}{2}$ л. Здесь объем аммиака (22,414 л) меньше суммы объемов компонентов: $\frac{22,414}{2} \cdot 3 + \frac{22,414}{2} = 22,414 \cdot 2$; произошло сжатие в 2 раза. Объем аммиака равен $\frac{2}{3}$ объема водород-газа и в два раза больше объема азот-газа.

Второй закон Гей-Люссака в приведенной выше формулировке применим только в простейших случаях. Точная формулировка второго закона Гей-Люссака трактует, вообще, о соотношении между объемами реагирующих веществ и объемом получающегося сложного вещества. При этом принимается, что все реагирующие и образующиеся вещества находятся в состоянии газа или пара и, конечно, при одинаковых условиях давления и температуры. Эта формула приведена ниже.

Формулировка 2-го закона объемных отношений Гей-Люссака в общей форме. Если сложное вещество, паевая формула которого $[A]_m[B]_n[C]_{p' \dots}$, образуется из простых веществ, паевые формулы которых $[A]_m'[B]_{n'}[C]_{p' \dots}$, то простые вещества должны взять в объемах $\frac{22,414}{m'} \cdot m$ л; $\frac{22,414}{n'} \cdot n$ л, $\frac{22,414}{p'} \cdot p$ л ...; объем же образующегося вещества всегда равен 22,414 л.

Это есть формулировка 2-го закона Гей-Люссака в общей форме.

Для простых веществ газов: водорода, кислорода, азота, хлора и т. д. коэффициенты m' , n' , p' ... равны двум. Поэтому при образовании сложного вещества из этих газов обязательно происходит сжатие. Напр., при образовании $[N]_2[O]_4$ (табл. 15) один объем азота и два объема кислорода сжимаются до одного объема — происходит сильное сжатие.

В таблице 15 приведены сжатия, наблюдаемые при образовании окислов азота из азот-газа и кислород-газа.

Таблица 15

Сжатие, наблюдаемое при образовании окислов азота (в литрах)

Наименование	Паевая формула	Объем смеси компонентов (в л)	Объем соединений (в л)	Сжатие (в л)
Закись азота	$[N]_2 [O]$	$\frac{3}{2} \cdot 22,414$	22,414	$\frac{22,414}{2}$
Окись азота	$[N] [O]$	22,414	22,414	0
Азотистый ангидрид . .	$[N]_2 [O]_3$	$\frac{5}{2} \cdot 22,414$	22,414	$\frac{3}{2} \cdot 22,414$
Двуокись азота	$[N] [O]_2$	$\frac{3}{2} \cdot 22,414$	22,414	$\frac{1}{2} \cdot 22,414$
Азотный ангидрид . . .	$[N]_2 [O]_5$	$\frac{7}{2} \cdot 22,414$	22,414	$\frac{5}{2} \cdot 22,414$

Химический граммопай сложного вещества. Его определим как число граммов, соответствующее паевой формуле сложного вещества. Напр., граммопай амиака составляет $1,008 \cdot 3 + 14,008 = 17,032$ г, согласно паевой формулы $[H]_3 [N]$. Граммопай воды составляет $1,008 \cdot 2 + 16 = 18,016$ г, согласно паевой формулы $[H]_2 [O]$.

Соединение воды с амиаком должно происходить в отношении $[H]_2 [O]_m [N]_n [H]_3$, где m и n — целые числа. Это следует из закона химических паев. Действительно, допустим, что с граммопаем амиака соединилось $\frac{1}{2}$ граммопая воды. Тогда в паевой формуле образовавшегося соединения $[N] [H]_4 [O]_4$, кислород вошел бы с половиной пая, а это противоречит закону паев — с граммопаем амиака может образовать химическое соединение или граммопай воды, или целое число граммопаев воды.

Вобщем, паевой состав вещества, сложенного из сложных веществ, должен иметь формулу $[X]_m [Y]_n [Z]_p \dots$, где $[X]$, $[Y]$, $[Z]$ — сложные химические пая, а m , n , p , ... — целые числа.

Примеры: $[[Cu][S][O]_4] \cdot [[H]_2[O]]_5$; $[[Ag][Cl]] \cdot [[N][H]_3]_2$ и др.

О чём говорит паевая формула. Паевая формула есть условный символ для ряда численных данных, которые посвященный должен уметь прочесть в ней. Паевая формула фиксирует следующее:

1. **Качественный состав химического соединения.** Напр., символ $[H]_2[O]$ говорит о том, что вода сложена из водорода и кислорода и может быть разложена на водород и кислород.

2. **Количественный состав соединения.** Так, символ $[H]_2[O]$ говорит о том, что в воде два пая водорода, т. е. $1,008 \cdot 2 = 2,016$ г, соединены с одним паем кислорода, т. е. с 16 г. Следовательно,

на $2,016 \text{ г} + 16 \text{ г} = 18,016 \text{ г}$ воды кислорода приходится 16 г , или $\frac{16 \cdot 100}{18,016} = 88,81\%$; водород же — $2,016 \text{ г}$, или $\frac{2,016}{18,016} \cdot 100 = 11,19\%$.

3. Плотность газа или пара химического соединения и его удельный вес. Плотностью газа или пара (D) называется вес единицы объема, напр., 1 л или 1 см³. Удельный вес (S) есть число, которое показывает, во сколько раз плотность данного газа или пара больше или меньше плотности другого газа или пара, принятого за единицу, или, что то же, во сколько раз какой-либо объем одного газа, напр., объем 22,414 л тяжелее или легче такого же объема другого газа, принятого за единицу при одинаковых, конечно, условиях давления и температуры. Сравнивают обыкновенно с плотностью *водорода* или с плотностью *воздуха* (при одинаковых условиях давления и температуры).

Пример. Плотность D (вес 1 л углекислого газа при 0° и 760 мм давления) равна 1,9769 г; удельный вес этого газа по отношению к водороду:

$$S_{H_2} = \frac{1,9769}{0,08987} = 21,996 \text{ г}; \text{ удельный вес его по отношению к воздуху:}$$

$$S_{возд} = \frac{1,9769}{1,2928} = 1,5292 \text{ г}. 0,08987 \text{ г} — \text{вес 1 л } (D) \text{ водорода}; 1,2928 \text{ г} — \text{вес одного литра } (D) \text{ воздуха.}$$

Плотность пара химического соединения (вес 1 л) по его паевой формуле вычисляется так: паевая формула, напр., аммиака $[H]_3[N]$; это значит, что $(1,008 \cdot 3) + 14 = 17,024$ г аммиака занимают объем 22,414 л при нормальных условиях. Отсюда следует, что вес 1 л аммиака равен: $\frac{17,024}{22,414} = 0,7593$ г или в общем виде:

$$D = \frac{M}{22,414} \text{ г}, \quad (6)$$

где M — вес химического пая соединения в граммах.

Удельный вес аммиака по отношению к водороду вычисляется так:

$$S_{H_2} = \frac{17,024 \text{ г}}{22,414 \text{ л}} : \frac{2,016 \text{ г}}{22,414 \text{ л}} = \frac{17,024 \text{ г}}{2,016 \text{ л}} = 8,444.$$

Но 17,024 г есть вес химического пая аммиака, а 2,016 — вес химического пая водорода. Следовательно, удельный вес по отношению к водороду равен весу химического пая соединения, деленному на 2,016:

$$S_{H_2} = \frac{[M]}{2,016}, \quad (7)$$

где $[M]$ — химический пай соединения.

Уд. в. аммиака по отношению к воздуху равен:

$$\frac{17,024 \text{ г}}{22,414 \text{ л}} : \frac{28,97 \text{ г}}{22,414 \text{ л}} = \frac{17,024 \text{ г}}{28,97 \text{ л}} = 0,5979,$$

т. е. удельный вес по отношению к воздуху равен:

$$S_{\text{возд}} = 1 = \frac{[M]}{28,97}, \quad (8)$$

где $[M]$ — вес химического пая сложного вещества, а 28,97 — вес 22,414 л воздуха.

Плотность газа или пара и его удельный вес, вычисленные из его паевой формулы, как указано выше, — теоретические, т. е. найденные в предположении, что газ или пар строго подчиняется законам идеальных газов. Так как на самом деле этого нет, то теоретические плотность и удельный вес более или менее отличаются от действительных. Так, теоретическая плотность (вес 1 л) аммиака, найденная нами — 0,7598 г, опыт же дает 0,7708 г. Его теоретический уд. в. по отношению к водороду нами вычислен в 8,444, опыт же дает 8,5768; теоретический уд. в. по отношению к воздуху — 0,5879, опыт же дает 0,5964.

4. *Объемные отношения*. Напр., химическая паевая формула хлористого нитрозила $[[\text{N}] [\text{O}] [\text{Cl}]]$ говорит, что для образования его нужно взять $\frac{22,414}{2}$ л азот-газа, столько же литров кислород-газа и столько же литров хлор-газа, и что хлористого нитрозила получится 22,414 л, т. е. произойдет сжатие.

Обратно: при разложении 22,414 л хлористого нитрозила получится $\frac{22,414}{2}$ л газообразного азота, $\frac{22,414}{2}$ л газообразного кислорода и $\frac{22,414}{2}$ л газообразного хлора. И в данном случае вычисленные объемы немного отличаются от действительных.

Определение химического пая соединения. Химический граммопай соединения есть вес 22,414 л соединения в состоянии пара или газа при 0° и 760 мм давления, причем предполагается, что все поправки на отступление газа или пара от законов идеальных газов сделаны. Следовательно, чтобы найти химический граммопай соединения, нужно определить вес 1 л вещества в состоянии газа или пара при нормальных условиях, ввести поправку на отступление от законов идеальных газов и умножить полученный вес на 22,414. Именно:

$$M = \frac{D}{(1+a)(1-b)} \cdot 22,414, \quad (9)$$

где D — вес 1 л газа или пара, при нормальных условиях, найденный посредством опыта, а величины a и b — поправочные члены в уравнении состояния ван-дер-Ваальса;

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = RT.$$

Если поправки на приведение к состоянию идеального газа не делать, то найденный $[M]$ будет несколько отличаться от действительного.

Пример. Вес одного литра азота при нормальных условиях — 1,25056 г. Если не делать поправки, то для граммополя азот-газа получим:

$$[M] = 1,25056 \cdot 22,414 = 28,030 \text{ г.}$$

Для азота $(1+a) \cdot (1-b) = 1,00056$. Введя поправку, получим:

$$[M] = \frac{1,25056}{1,00056} \cdot 22,414 = 28,018 \text{ г.}$$

Точное число по таблице Немецкой комиссии 1933 г.:

$$14,008 \cdot 2 = 28,016 \text{ г.}$$

В приведенном выше примере поправка не велика. В других случаях, именно, когда газ или пар довольно значительно отступают от законов идеальных газов, она может доходить до 1%.

В следующей таблице 16 приведены результаты сравнения.

Таблица 16

Сравнение вычисленных по плотности пара химических плав с действительными

Название	Паевая формула	[M] по паевой формуле	Вес 1 л при нормальных условиях	[M] не исправленный	[M] исправленный
Водород	$[H]_2$	2,016	0,08987	2,0125	2,0153
Окись углерода	$[C][O]$	28,00	1,2504	28,001	28,003
Углекислый газ	$[C][O]_2$	44,00	1,9769	44,261	44,003
Хлороводород	$[H][Cl]$	36,47	1,6392	36,741	36,484
Двуокись серы	$[S][O]_2$	64,07	2,9266	65,536	64,065
Ацетилен	$[C]_2[H]_2$	26,02	1,1791	26,216	26,018
Аммиак	$[H]_3[N]$	17,033	0,7708	17,279	17,024
Окись азота	$[N][O]$	30,003	1,3402	30,039	30,000
Бромоводород	$[H][Br]$	80,93	3,6444	81,63	80,92
Кислород	$[O]_2$	32,00	1,42892	32	32

Из уравнений (7) и (8) следует, что:

$$[M] = S_{H_2=1} \cdot 2,016 \quad (10)$$

$$[M] = S_{\text{возд}=1} \cdot 28,97 \quad (11)$$

Примеры. Уд. в. углекислого газа (двуокиси углерода) по отношению к водороду, определенный опытом, составляет:

$$S_{H_2=1} = 21,998.$$

Отсюда согласно формулы (6),

$$[M] = 21,998 \cdot 2,016 = 44,3 \text{ г.}$$

Уд. вес углекислого газа по отношению к воздуху, определенный опытом, составляет:

$$S_{\text{возд}=1} = 1,5292.$$

Отсюда по формуле (11)

$$[M] = 1,5292 \cdot 28,97 = 44,3 \text{ г.}$$

Вес граммомолекулы углекислого газа, согласно его паевой формулы, $[C][O_2]$ равен: $12 + 32 = 44$ г.

Небольшая разница обусловливается тем, что поправка на отступление от законов идеальных газов не была сделана.

ЛИТЕРАТУРА

Михайленко Я., Формулировка законов о весовых отношениях, в которых химические элементы вступают во взаимодействие. О неделимости хим. пая, „Универс. известия”, Киев, 1900.

Михайленко Я., О выводе стехиометрических законов без помощи атомической гипотезы, „Журнал Русск. физ.-хим. о-ва”, 1904.

Михайленко Я., О формулировке и сущности закона химических паяв, „Журн. Русск. физ.-хим. о-ва”, 1912.

газ	вес	вес	вес	вес	вес	вес
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ
водород	1	1	0,82	1,016	1	водород
углекислый газ	1	1	0,82	1,016	1	углекислый газ

и взвеси в гравиметре синтетического склада, предпринятыми С...
— именем которого языком химии — гравиметрической химической
исследований — и никакого винного в качестве пасты за то око-
ло 100 граммов, и тщательно и внимательно химически
изучить. Тогда же можно будет за эти цели складом винного
пасты — складом синтетического склада машинами

известных гравиметров или определенных в 100 граммах, для
которых предстоит отыскать винного винного пасты и винного

Атомы

Переход от химических паев к молекулам и атомам. В предыдущем было выяснено, что весовые и объемные отношения, в которых химические элементы образуют химические соединения, предусматриваются законом химических паев; что паевые формулы дают нам качественный, количественный состав, плотность пара и объемные отношения химического соединения.

Казалось бы, этим можно удовлетвориться; а именно, закон химических паев считать первичным законом, как и другие законы целых чисел, и для выражения состава химических реакций пользоваться исключительно паевыми формулами. Такой точки зрения придерживались некоторые химики (Бертело, Оствальд), но перевес взяла другая точка зрения.

Дальтон, открывший закон кратных отношений (1803 г.), указал на то, что закон этот очень хорошо объясняется старой гипотезой греческих философов, которая предполагает, что все вещества, весь материальный мир, сложены из очень мелких, неделимых, неразрушаемых, несозидаемых и непревращаемых частичек-атомов. Гипотеза атомов в дальнейшем подтвердилась, и в настоящее время мы считаем, что существование атомов и молекул доказано. От химических паев к атомам переход совершается следующим образом.

Минимальный химический пай — атом. Сущность закона химических паев состоит в том, что в сложном соединении элемент накапливается определенными порциями. В этом смысле химический пай неделим. Так, если брать для анализа такие весовые количества сложного вещества, которые в состоянии идеального газа, в указанных выше условиях, занимают объем 22,414 л, мы найдем водорода или 1,0078 г, или в 2, 3, ..., 10, ..., 100 и т. д. раз больше, но никогда не найдем меньше. Масса 1,0078, граммопай водорода, с этой точки зрения неделима.

Однако, если, с другой стороны, взять для анализа количества в 10, 100 и т. д. раз меньшие или в 10, 100 и т. д. раз большие, мы получим для химических паев числа в 10, 100 и т. д. раз меньшие или большие. С этой точки зрения химический пай делим и нельзя указать *предела делению*. По крайней мере в законе химических паев нет никаких указаний на предел деления химического пая.

Эти указания дали, однако, физические исследования; а именно, различными приемами доказано, что количества веществ, независимо от их природы, которые в состоянии идеальных газов при нормальных условиях давления и температуры, занимают объем 22,414 л, можно разделить не больше, чем на $6,06 \cdot 10^{23}$ части; при дальнейшем же делении данное вещество исчезает — получаются новые вещества.

Напр., массу воды в 18,0156 г, занимающую при нормальных условиях давления и температуры в состоянии идеального газа 22,414 л, можно разделить физически, т. е. не разрушая воды, максимум на $6,06 \cdot 10^{23}$ части. Деление можно продолжать и дальше, но уже химически, и в этом случае получим, вместо воды, смесь водорода и кислорода.

То, что получается при делении какой-либо массы простого или сложного вещества до предела, атомно-молекулярная теория называет *молекулой*.

Чтобы еще лучше уяснить понятие об условной неделимости и пределе деления, приведем пример. Партию в 1000 бутылок можно разделить на две порции — в каждой по 500 бутылок, на 100 порций — в каждой по 10 бутылок, на 1000 порций — в каждой по одной бутылке, но нельзя разделить на 30 частей, меньше больше, чем на 1000 частей и т. д., если мы не желаем разрушить бутылку. Каждая бутылка неделима физически, т. е. в том смысле, что, разрезав бутылку пополам, мы не получим двух маленьких бутылок, а только осколки стекла. В указанном смысле неделимы: круг, шар, октаэдр, животное и т. д. В таком же смысле неделимы и те минимальные количества, которые получаются от деления на $6,06 \cdot 10^{23}$ частей, занимающих в состоянии идеального газа, при нормальных условиях давления и температуры 22,414 л.

Итак, если для анализа брать не такие весовые количества сложных веществ, которые в состоянии идеального газа, при нормальных условиях давления и температуры занимают объем 22,414 л, а в $6,06 \cdot 10^{23}$ раза меньшие, то для химических паяв элементов получатся числа в $6,06 \cdot 10^{23}$ меньше граммопаев. Это будут, очевидно, *минимальные, или предельные пай химэлементов*.

Так, минимальный пай водорода есть

$$\frac{1,0078}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г};$$

минимальный пай углерода:

$$\frac{12,0}{6,06 \cdot 10^{23}} = 19,82 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

В таблице 17 приведено соотношение между литропаями, граммопаями, минимальными паями и относительными паями для элементов водорода, углерода, кислорода и хлора.

Итак, граммопай есть сумма из $6,06 \cdot 10^{23}$ минимальных паяв, или минимальный пай, увеличенный в $6,06 \cdot 10^{23}$ раза.

Литропай есть сумма из $6,06 \cdot 10^{23}$ минимальных паяв, деленная на 22,414.

Относительный пай есть отвлеченное число, показывающее, во сколько раз литропай, или граммопай, или минимальный пай весят больше $\frac{1}{16}$ литропая, граммопая или минимального пая кислорода.

Таблица 17

Литропай, граммопай, минимальные пай и относительные пай элементов водорода, углерода, кислорода и хлора (в граммах)

Название	Литропай = граммоп. $\frac{22,414}{(в\ г)}$	Граммопай (в г)	Миним. пай = граммопай $\frac{6,06 \times 10^{-23}}{(в\ г)}$	Относительный пай
Водород	0,01497	1,0078	$1,66 \cdot 10^{-24}$	1,0078
Углерод	0,5354	12,00	$19,82 \cdot 10^{-24}$	12,00
Кислород	0,7138	16,00	$26,40 \cdot 10^{-24}$	16
Хлор	1,5820	35,457	$58,51 \cdot 10^{-24}$	35,457

На языке атомно-молекулярной теории минимальный пай есть масса атома; граммопай есть масса граммоатома, иначе, масса атома, увеличенная в $6,06 \cdot 10^{23}$ раза, или сумма масс $6,06 \cdot 10^{23}$ атомов.

Граммопай сложного или простого вещества, т. е. масса простого или сложного вещества, занимающая в состоянии идеального газа при нормальных условиях объем 22,414 л, деленный на $6,06 \cdot 10^{23}$, есть молекула.

Граммомолекула есть сумма масс $6,06 \cdot 10^{23}$ молекул, или молекула, увеличенная в $6,06 \cdot 10^{23}$ раза.

Масса молекулы равна¹ сумме масс атомов, ее составляющих. Масса граммомолекулы равна сумме масс граммоатомов, ее составляющих.

В таблице 18 даны массы атомов, массы граммоатомов и относительные массы элементов водорода, кислорода, углерода и хлора.

Таблица 18

Массы атомов, граммоатомов и относительные массы элементов водорода, углерода, кислорода и хлора

Название	Масса атома (в г)	Масса граммоатома = = массе атома $\frac{6,06 \times 10^{23}}{(в\ г)}$	Относительная масса ато- ма	Относительная масса грам- моатома
Водород	$1,66 \cdot 10^{-24}$	1,0078	1,0078	1,0078
Углерод	$19,82 \cdot 10^{-24}$	12,02	12,0	12,0
Кислород	$26,40 \cdot 10^{-24}$	16,0000	16,0000	16,0000
Хлор	$58,51 \cdot 10^{-24}$	35,457	35,457	35,457

¹ Не точно, так как при образовании молекулы из атомов происходит или выделение, или поглощение энергии, а, следовательно, или потеря, или приращение массы.

Сравнивая таблицы 17 и 18, мы видим, что минимальные химические паи численно идентичны с абсолютными массами атомов; граммопаи—с массами граммоатомов; относительные массы—также. Пока дело идет только об обычных расчетах, очевидно, безразлично, принимать или не принимать существование атомов. Понятие об атомах, как о неделимых в известном смысле единицах, необходимо, когда мы желаем глубже проникнуть в строение вещества.

Закон Авогадро. Число Лошмидта. Объем, занимаемый $6,06 \times 10^{23}$ самими молекулами вещества, не равен 22,414 л, но значительно меньше. В объеме 22,414 л $6,06 \cdot 10^{23}$ молекул представляют как бы островки, разделенные большими промежутками пустоты. Согласно кинетической теории газов, сосуд, наполненный газом или паром, можно сравнить с сильно встряхиваемым сосудом, в котором находится небольшое количество, напр., маковых зерен. Маковые зерна при встряхивании находятся в постоянном движении—они движутся прямолинейно, сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда. Сумма этих толчков на стенки сосуда и составляет то, что мы называем давлением газа или пара. Чем больше будет в данном объеме молекул, тем число толчков о стенки сосуда будет больше, тем больше будет давление на стенки сосуда (закон Бойля-Мариотта).

Чем выше температура, тем скорость движения молекул больше, тем больше их живая сила и тем сильнее удары о стени сосуда (закон Гей-Люссака).

Кинетическая теория материи, которая занимается разработкой этого представления о газе и паре, вычисляет объем отдельных молекул, их массу, скорость их движения, среднее расстояние между молекулами, число их в литре и т. д. Эти вычисления основаны на экспериментальных численных данных о сжатии газов, расширении их от нагревания, отступлений их от законов идеальных газов и т. д.

Для установления минимальных паев, т. е. действительных масс атомов и масс молекул, для нас важно знать число молекул в 22,414 л газов или паров при 0° и 760 мм давления, приведенных к состоянию идеальных газов.

Еще в 1811 г. итальянский ученый Авогадро (Avogadro), исходя из 1-го и 2-го законов объемных отношений Гей-Люссака и гипотезы об атомах, высказал предположение, что в одинаковых объемах газов или паров, при одинаковых условиях давления и температуры, находится одинаковое число частиц (молекул). Это предположение в настоящее время считается доказанным опытом и формулируется так: *в одинаковых объемах газов и паров, приведенных к состоянию идеальных газов, при одинаковых условиях давления и температуры находится одинаковое число молекул*. Это положение называется законом Авогадро.

Молекулы простых веществ состоят из нескольких атомов, напр., H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , S_6 , S_8 , P_4 , ..., но есть элементы, которые

в состоянии простых веществ молекул не образуют; таковы: He, Ne, Na, Hg и др. Для этих простых веществ формулировка закона Авогадро изменяется в том смысле, что *в одинаковых объемах паров и газов находится одинаковое число атомов*.

Лошмидт (Loschmidt) впервые, в 1865 г., вычислил, что в 22,414 л газа или пара при 0° и 760 мм давления находится $5,95 \cdot 10^{23}$ — $6,8 \cdot 10^{23}$ молекул. Это число впоследствии было проверено различными, совершенно отличными друг от друга, способами и в настоящее время принимается равным $6,03 \cdot 10^{23}$. Это число называется числом *Лошмидта* и обозначается N или N_L .¹

В таблице 19 приведены числа Лошмидта, полученные различными методами и разными авторами.

Таблица 19

Число Лошмидта, определенное различными методами

Метод	Автор и год	$N \times 10^{-23}$
Кинетическая теория газов . . .	I. Loschmidt, 1865 W. Sutherland, 1893	$5,95 - 6,8$
Применение кинетической теории газов к суспензиям	I. Perrin, 1909 A. Einstein, 1905	$6,09$ $5,91 - 6,04$
Законы теплового излучения . . .	M. Planck, 1900	$6,06$
Определение элементарного электрического заряда	I. Townsend, 1897 R. Millikan, 1910	$6,062 \pm 0,006$
а) по капелькам тумана	E. Regener, 1908	$6,04$
б) счетом α -частиц	Lord Rayleigh, 1899	$6,04 - 6,45$
Рассеяние небесного света в атмосфере	A. Sommerfeld, 1916	$6,08$
Тонкое строение спектральных линий	A. Compton, 1922	$6,035$
Определение величины элементарных телес кристаллов . . .	P. L. du Naury, 1924	$6,00$

Тот факт, что для числа Лошмидта получается всегда одно и то же значение, несмотря на то, что примененные методы

¹ Закон Авогадро, дополненный числом Лошмидта, очевидно, есть предельный закон. Реальные газы подчиняются ему только при таких разведениях, когда их можно считать подчиняющимися законам идеальных газов или когда сделано приведение к законам идеальных газов, как указано выше.

исследования совершенно различны, считается неоспоримым доказательством существования атомов.

Здесь мы изложим опыты Перрена, а в главах „Радиоактивность“ и „Атомная структура электричества“ приведем расчеты Регенера (Regener) и Милликена.

Экспериментальное доказательство существования молекул

Суспензии, эмульсии и коллоидальные растворы. Суспензией называется жидкость, в которой взвешены очень мелкие частицы твердого вещества (диаметра порядка 1 микрон),¹ не опускающиеся на дно, хотя удельный вес твердого вещества больше удельного веса жидкости. Примером суспензии может служить муть глины. Такая мутная жидкость, если взвешенные чистички достаточно малы, может существовать неопределенно долгое время, не выделяя осадка. Под микроскопом частички суспензии ясно видны.

Эмульсией называется мутная, не отстаивающаяся жидкость, в которой взвешены капельки жидкости (пример эмульсии — молоко). Взвешенные капельки жидкости ясно видны в микроскопе.

Коллоидальным раствором называется жидкость, в которой взвешены очень мелкие частицы (диаметр порядка 10^{-5} — 10^{-7} см) постороннего вещества. Частички эти видны только в ультрамикроскопе. Внешний вид такого раствора — опалесцирующая жидкость. Если коллоидальные частички очень малы, раствор кажется на глаз вполне прозрачным. Примеры коллоидальных растворов: раствор кремневой кислоты (получается при приливании растворимого стекла в избыток соляной кислоты), разбавленный крахмальный клейстер и др.

Если частички твердого или жидкого вещества, висящего в жидкости, еще уменьшить — именно, до диаметра 10^{-8} см и менее, т. е. до того размера, который кинетическая теория материи приписывает молекулам, — то мы получим „истинный раствор“. Такой раствор кажется уже совершенно прозрачным и ни микроскопом, ни ультрамикроскопом или какими-либо иными приборами мы не в состоянии увидеть этих растворенных частиц.

Раствор, достаточно разбавленный, по своей структуре идентичен с газом; разница только в том, что в газе отдельные молекулы рассеяны в пустоте, в растворе же — в среде растворителя. Вант-Гофф (1886 г.) доказал, что растворенные вещества на непроницаемые для них стенки производят такое же давление, какое молекулы газа производят на стенки сосуда, в котором заключен газ.

¹ Микроном (μ) называется одна тысячная доля миллиметра; $\mu = 1 \cdot 10^{-4}$ см.

Давление это получило название *осмотического давления* и вант-Гофф показал, что в пределе оно подчиняется так же, как и реальные газы, законам идеальных газов, т. е.

$$PV = nRT,$$

где P — осмотическое давление молекул растворенного вещества, равное газовому давлению, V — объем растворителя в котором рассеяно n граммомолекул растворенного вещества, k — газовая константа уравнения Клацейрона, T — абсолютная температура.

Так как между истинными растворами и растворами коллоидальными, далее между растворами коллоидальными и суспензиями, нельзя по существу провести резкой границы, то можно думать, что коллоидальные растворы и суспензии представляют собой видимую модель раствора, а, следовательно, и видимую модель газа — только модель грубую, так как диаметры суспендированных коллоидальных частиц значительно больше, чем диаметры молекул.

Однако модель газа и истинного раствора кинетическая теория рисует, исходя только из наблюдений свойств газов и растворов — это воображаемая, гипотетическая картина, которая не может быть подтверждена прямым опытом, так как молекулы в газообразном, ни в растворенном состоянии нельзя увидеть.

Если мы докажем, что суспензия и коллоидальные растворы подчиняются также газовым законам, то этим мы докажем, что суспензии и коллоидальные растворы — действительные видимые модели газов и истинных растворов, а, следовательно, молекулы существуют и в газах и в растворах — они только невидимы из-за своей малой величины, т. е. что картина модели газов, нарисованная кинетической теорией газов, действительно верна.

Гипсометрическая формула Лапласа. Представим себе высокий цилиндрический сосуд, наполненный газом (рис. 3). Пусть сечение сосуда равно 1. Вследствие того, что газ весом, упругость газа будет возрастать сверху вниз.

Решим задачу: как вычислить упругость газа (p) на высоте h , если дано, что упругость газа у дна сосуда равна p_0 , а молекулярный вес газа M .

Пусть на какой-либо высоте h (сечение ab) упругость газа равна p ; на сечении $a'b'$, бесконечно близко отстоящем от сечения ab , упругость газа равна p' .

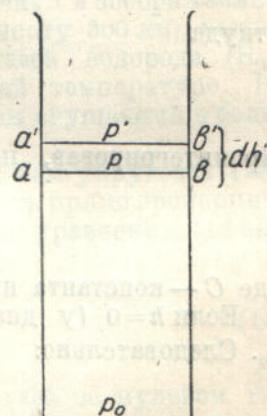


Рис. 3. Вывод гипсометрической формулы Лапласа.

Расстояние между сечениями ab и $a'b'$ обозначим dh . Очевидно, разница упругостей $(p' - p)$ равна весу столба газа $aba'b'$, именно:

$$p' - p = dp = -mg, \quad (12)$$

где g — ускорение силы тяжести (981 см), а m — масса столба газа $aba'b'$. Но $m = D_p \cdot dh$, где D_p — плотность газа при давлении p . Так как сечение ab и $a'b'$ бесконечно близко лежат друг к другу, то среднюю плотность газа в объеме $aba'b'$ можно без ошибки принять равной плотности газа при давлении p .

Так как:

$$D_p = \frac{M}{V},$$

где M — есть масса граммомолекулы газа, а V — объем, занимаемый ею при давлении p и температуре T , и, так как из уравнения Клапейрона $pV = RT$, а, следовательно,

$$V = \frac{RT}{p},$$

то уравнение (12) примет вид:

$$dp = -\frac{M}{RT} \cdot p \cdot dh \cdot g,$$

откуда

$$dh = -\frac{RT}{Mg} \cdot \frac{dp}{p}.$$

Проинтегрировав, получаем:

$$h = -\frac{RT}{Mg} \ln p + C,$$

где C — константа интегрирования.

Если $h=0$ (у дна сосуда), упругость газа по условию есть p_0 . Следовательно:

$$0 = -\frac{RT}{Mg} \cdot \ln p_0 + C.$$

Исключив постоянную интегрирования, получаем:

$$h = \frac{RT}{Mg} \cdot \ln \frac{p_0}{p}, \quad (13)$$

или

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{M}{RT} gh \quad (13 \text{bis})$$

Уравнение (13) и есть т. н. гипсометрическое уравнение Лапласа, при помощи которого вычисляют давление (p) в земной атмосфере или в каком-либо газе на какой угодно высоте (h).

Из уравнений (13) и (13bis) видно, что давление есть функция высоты (h) и молекулярного веса газа (M). Для сравнения двух газов вычисляют высоту (h), на которой давление газа равно половине давления у дна сосуда:

$$h = \frac{RT}{M} \cdot \frac{1}{g} \cdot \ln 2. \quad (14)$$

Произведя по формуле (14) расчет для кислорода при температуре 0°C , получим:

$$h = \frac{8,31 \cdot 10^7 \cdot 273 \cdot 0,3 \cdot 2,3}{32 \cdot 981} = 4,98 \cdot 10^5 \text{ см} = 4,98 \text{ км.}$$

Из формулы (14) очевидно, что в атмосфере водорода h будет во столько раз больше, во сколько раз молекулярный вес водорода меньше молекулярного веса кислорода, т. е. $h = 4,98 \cdot 16 = 79,68 \text{ км.}$

Так как давление прямо пропорционально плотности, а плотность прямо пропорциональна числу молекул газа в единице объема, то в атмосфере кислорода на высоте 4,98 км и в атмосфере водорода на высоте 79,68 км плотность и число молекул в единице объема будут в два раза меньшие, чем на нулевом горизонте.

На рис 4 изображено распределение молекул в воображаемых цилиндрах (самый высокий из них имеет высоту 300 км), наполненных одинаковым количеством молекул газов водорода (H_2), гелия (He) и кислорода (O_2) при одинаковой температуре. Из рисунка видно, что более тяжелые молекулы сгущаются в большем количестве у дна сосуда.

Опыты Перрена (I. Perrin, 1909 г). Так как упругость газа прямо пропорциональна плотности, а плотность прямо пропорциональна числу молекул в единице объема, то уравнению (13bis) Перрен придал следующую форму:

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = \frac{m_0 N}{RT} \cdot g \cdot h, \quad (15)$$

где n_0 — число молекул в единице объема газа на нулевом горизонте и n_1 — то же на каком-либо другом, вышележащем горизонте; N — число Лошмидта, m_0 — абсолютная масса молекулы.

Перрен поставил себе задачей приготовить суспензию, заключить ее в цилиндрический сосуд (аналогично схемам рис. 4) и исследовать распределение зернышек суспензии на разных горизонтах. Так как зернышки суспензии видны под микроскопом, то можно было подсчитать число зернышек на разных уровнях, т. е. определить числа n_0 и n_1 ; m_0 , т. е. абсолютную массу зернышка суспензии, Перрен мог определить, взвешивая предварительно сосчитанное число зернышек суспензии. Таким

образом, в уравнении (15) остается только одно неизвестное, N , которое и вычисляется, когда определены n_0 , n_1 и m_0 .

Наиболее трудной задачей было приготовление супензии,

отдельные зернышки которой были бы одинакового диаметра. Это достигается следующим образом: некоторое количество смолы гуммигута или мастики растворяется в спирте и спиртовый раствор затем разбавляется водой, в которой и та и другая смола не растворяются. Получается мутная супензия, состоящая из зернышек разного диаметра, взвешенных в спирто-водной жидкости.

Если такую супензию подвергнуть центрофугированию, то на дне осаждаются более крупные частицы, более мелкие же остаются в жидкости. Повторяя эту операцию много раз, можно добиться того, что в жидкости останутся зернышки приблизительно одного диаметра. „Мне пришлось — пишет Перрен — обработать 1 кг гуммигута, чтобы получить через несколько месяцев фракцию, содержащую несколько дециграммов зерен, диаметр которых был весьма близок к той величине, какую хотелось получить“. Диаметр зернышек, с которыми Перрен производил свои дальнейшие измерения, был около $2,1 \cdot 10^{-5}$ см.

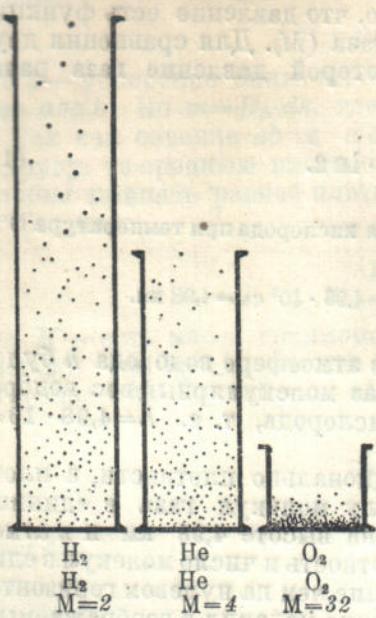


Рис. 4. Распределение молекул в газах на различных уровнях.

метод которых был весьма близок к той величине, какую хотелось получить“. Диаметр зернышек, с которыми Перрен производил свои дальнейшие измерения, был около $2,1 \cdot 10^{-5}$ см.

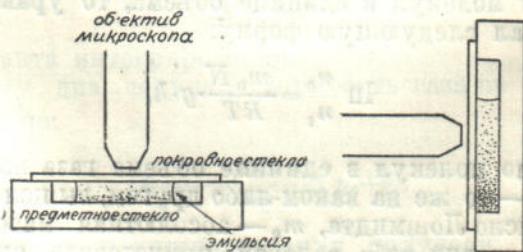


Рис. 5. Распределение зерен супензии по вертикали.

Наблюдения распределения и счет зернышек супензии, на различных горизонтах, Перрен производил в маленьких кюветках, поставленных или горизонтально или вертикально, закрытых

покровными стеклами и залитых парафином (рис. 5). Рис. 6 представляет собою пять фотографических снимков распределения зернышек супензии, снятых на равно отстоящих уровнях и затем положенных один над другим. Сравнение рисунков 6 и 4 ясно показывает, что картина распределения зернышек супензии та же, что и в газах.

Произведя различными приемами измерения массы отдельных частиц супензии и счет частиц на различных горизонтах супензии, Перрен нашел, что: 1) $m_0 g$ зернышка супензии равно $7,22 \cdot 10^{-12}$; 2) при температуре 0°C на горизонтах, отстоящих друг от друга на 110μ ($110 \mu = 110 \cdot 10^{-4}$ см), числа зернышек относятся как $100:12$.

Подставив в уравнение (15) найденные им значения для n_0 , n_1 и $m_0 g$, Перрен получил:

$$\ln \frac{100}{12} = \frac{N \cdot 7,22 \cdot 10^{-12} \cdot 110 \cdot 10^{-4}}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 293}.$$

Отсюда вычисляется:

$$N = 6,5 \cdot 10^{23}.$$

Выше мы видели, что наиболее вероятное число равно:

$$6,06 \cdot 10^{23}.$$

По опытам Перрена, чтобы плотность супензии стала в два раза меньше, чем на каком-нибудь нулевом горизонте, нужно подняться на высоту $\frac{1}{2}$ мм над этим горизонтом. Это расстояние в 100 000 000 раз меньше, чем в случае кислорода; отсюда по формуле (14) легко расчитать, что масса граммомолекулы супензии достигает порядка 100 000 тонн.

Опыты Перрена были повторены много раз, причем менялись природа зернышек (гуммигут, мастика), природа жидкости, в которой были взвешены зернышки (чистая вода, 25% раствор мочевины, 33% раствор сахара, 12% раствор глицерина, чистый глицерин), температура ($-9^\circ + 58^\circ$) и кажущаяся плотность зернышек ($0,03 - 0,30$). Вязкость жидкости менялась в отношении 1:330; масса зернышек — в отношении 1:70 000; объем зернышек — в отношении 1:90 000.

Во всех случаях для N получены значения в пределах: $6,9 \cdot 10^{23} - 6,5 \cdot 10^{23}$.

Аналогичные опыты, но только с коллоидальными растворами золота и селена, были произведены Сведенбергом (Svedberg), Вестгреном (Westgren) и др. Они нашли $N = 6,05 \cdot 10^{23}$.



Рис. 6. Распределение зерен супензии на различных горизонтах.

Итак, можно считать доказанным опытом, что атмосфера суспензии и коллоидального раствора, которая состоит из видимых частичек, по своей структуре идентична с тяготеющей к земле газовой атмосферой.

Броуновское движение. Аналогия между суспензиями, коллоидальными растворами и истинными растворами проявляется и в других отношениях.

Если наблюдать суспензию и коллоидальные растворы под микроскопом, то видно, что частицы суспензии или коллоидальные частицы беспорядочно движутся. Движение это впервые наблюдалось английским ботаником Броуном (Brown, 1827 г.), и потому называется броуновским движением.

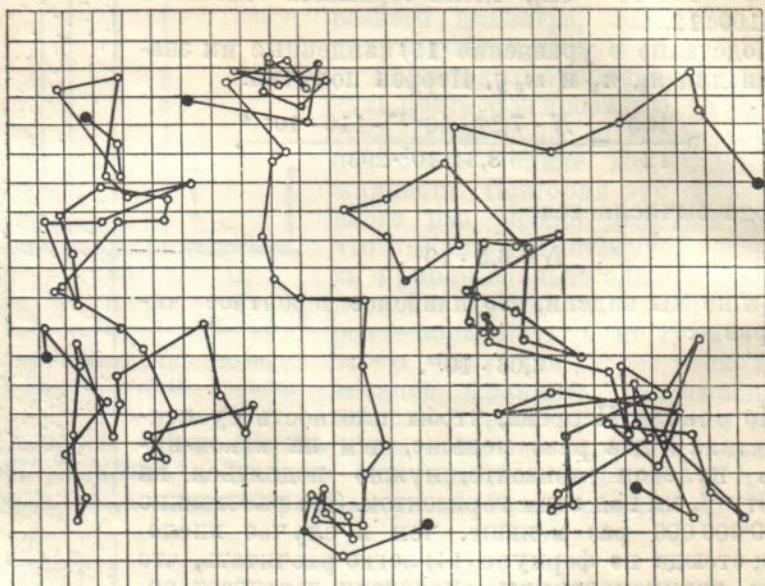


Рис. 7. Броуновское движение трех зернышек мастики.

Движение это ни в коем случае не зависит от т. н. конвекционных токов, т. е. токов жидкостей вследствие различных температур отдельных слоев ее; оно не зависит также от колебаний подставки; оно самопроизвольно и вечно. Скорость движения растет с температурой и падает с увеличением вязкости среды.

Рис. 7 представляет картину броуновского движения трех зернышек суспензии (радиус $0,43 - 0,53 \cdot 10^{-4}$ см), полученную Перреном следующим образом: под микроскопом наблюдалось положение каждого зернышка мастики каждые 30 секунд, затем положение каждого зернышка наносилось на сетку, как точка, и эти отдельные точки соединялись линиями. Получилась характерная диаграмма, изображенная на рис. 7. Масштаб чертежа: 16 делений представляют длину 50 микронов, т. е. $5 \cdot 10^{-3}$ см.

Наличность броуновского движения объясняет, почему частицы суспензии не падают на дно, а остаются взвешенными в жидкости, распределяясь в ней так, как это было описано выше. Наличность броуновского движения объясняет способность сuspendedированных и коллоидальных частиц дифундировать, т. е. передвигаться от мест большей концентрации к местам меньшей концентрации и давить на преграду, если таковая встречается на пути частиц и непроницаема для них.

Законы дифузии и осмотического давления для суспензий и коллоидальных растворов идентичны с законами дифузии и осмотического давления для истинных растворов. Отсюда заключение, что суспензия — грубая модель истинного раствора, но растворенные тела в разбавленных растворах подчиняются законам идеальных газов; таким образом и этим путем приходим к заключению, что газ есть собрание быстро движущихся частиц, удары которых на стенки сосуда и есть давление газа.

Причина броуновского движения — это толчки молекул жидкости окружающих висящую в жидкости частицу. Если в жидкости подвешен, напр., шар или какой-либо другой макроскопический предмет, то эти толчки — результат тепловых колебаний молекул жидкости — на разные стороны предмета уравновешиваются и предмет остается без движения. Если висящий в жидкости предмет очень малых размеров — от размеров частиц суспензии до размеров молекул и атомов, — то тогда толчки не уравновешиваются и предмет беспорядочно движется.

Теория броуновского движения была математически разработана Смолуховским и затем Эйнштейном (1905 г.), а все выводы, вытекающие из этой теории, подтверждены Перреоном его опытами с суспензиями.

Итак, реальное существование молекул и атомов считается доказанным, а потому от паевых формул можно перейти к атомным формулам. Это сделать очень легко — стоит только в паевых формулах опустить скобки; напр., формула ацетилена будет C_2H_2 , болотного газа — CH_4 , углекислого газа — CO_2 и т. д. Паевые формулы этих же веществ $[C]_2[H]_2$, $[C][H]_4$, $[C][O]_2$ и т. д.

Учение об атомах как о невидимых, неделимых (древнегреческий — неделимый) частичках, возникло еще в глубокой древности. Творцом этого учения считаются Демокрит, греческого философа, жившего в 460 — 350 г. до нашей эры. Изложение этого учения мы находим в книге Лукреция Кара (99 — 55 г. до нашей эры), которая называется „De gögum natura“ („О природе вещей“, переведена на русский язык). В средние века это учение было забыто; по крайней мере, алхимики не применяли его. Дальтон в 1802 г. опять обратил внимание на эту гипотезу, открыв закон кратных отношений.

Дальтон открыл закон кратных отношений, т. е. одно из следствий закона химических паев. Закон паев в целом ему не был известен. Поэтому он принимал, что вода составлена из одного атома водорода и одного атома кислорода. Он остановился на самом простом предположении и, так как при анализе он нашел, что в воде на 1 г водорода приходится 8,5 г кислорода (точное число 8), он атомный вес кислорода определил в 6,5

по отношению к водороду. Его символистика является предтечей наших химических формул. За единицу он принимал массу атома водорода.

Со временем Дальтона атомная гипотеза продолжала непрерывно развиваться и в настоящее время достигла своей кульмиационной точки.

В 1804 г. им предложены следующие обозначения и следующие атомные веса.

Таблица 20

Символы атомов элементов и атомные веса по Дальтону¹

Название	Символ	Атомный вес; молекулярный вес
Кислород	○	6,5
Водород	○	1,0
Углерод	●	5
Азот	○	5
Вода	○○	7,5 (1+6,5)
Окись углерода	○●	11,5 (6,5+5)
Углекислый газ	○●○	18,0 (6,5+5+6,5)
Аммиак	○○	6 (1+5)

ЛИТЕРАТУРА

Гольдгаммер, Невидимый глазу мир. I. Молекулы и атомы, 1923.
Тимирязев А. Кинетическая теория материи, 1933.

¹ Из книги Дальтона, A new System of Chemical Philosophy, London 1808—1827.

какими зависимостями определяются массы молекул и атомов и каким образом от этого зависит масса молекулы или атома этого элемента. Для этого нам необходимо знать, что такое молекула и атом, какова их природа и что такое масса молекулы и атома. Для этого нам необходимо знать, что такое молекула и атом, какова их природа и что такое масса молекулы и атома.

Методы определения молекулярных и атомных весов. Установление формулы соединения

Таблица атомных весов

Определение массы граммомолекулы. Если вещество можно перевести в газообразное или парообразное состояние, то поступают так, как при определении химического пая, именно, определяют D , т. е. массу 1 л газа или пара при нормальных условиях. Тогда граммопай или граммомолекула соединения будет:

$$M = D \cdot 22,414 \text{ г.} \quad (16)$$

Если хотят получить точное число, нужно сделать поправку на отступление от законов идеальных газов. Тогда

$$M = \frac{D}{(1+a)(1-b)} \cdot 22,414 \text{ г,} \quad (16 \text{ bis})$$

где a и b — поправочные члены уравнения ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT.$$

Пример. Для закиси азота ¹ $D=1,9707$ г. Если не сделать поправки

$$M = 1,9707 \cdot 22,414 = 44,17 \text{ г;}$$

если же сделать приведение к состоянию идеальных газов, то

$$M = \frac{1,9707}{(1+0,00720)(1-0,001888)} \cdot 22,414 = 44,014 \text{ г.}$$

На основании ряда точных определений атомного веса азота, наиболее вероятное число для молекулярного веса закиси азота 44,016. Наше число заключает, таким образом, очень небольшую неточность. Происходит это потому, что коэффициенты a и b в уравнении (16 bis) для закиси азота определены еще недостаточно точно.

¹ См. доклад III Атомной комиссии международного объединения химиков (1933).

Чем точнее определены коэффициенты уравнения ван-дер-Ваальса a и b , тем результат будет ближе к истине.

Очень часто определяют не плотность газа или пара, а его удельный вес по отношению к водороду или воздуху.

1. Пусть дан $S_{H_2=1}$. т. е. удельный вес по отношению к водороду. Удельный вес есть отвлеченное число, показывающее, во сколько раз какой-либо объем исследуемого газа тяжелее или легче такого же объема другого газа, принимаемого за единицу — в данном случае, водорода.

Сравним массы 22,414 л исследуемого газа и водорода. Получим:

$$S_{H_2=1} = \frac{M \text{ г}}{2,0156 \text{ г}},$$

так как масса 22,414 л исследуемого газа или пара (M г) есть масса его граммолекулы, а 2,0156 г есть масса 22,414 л водорода (масса граммолекулы водорода). Отсюда:

$$M = S_{H_2=1} \cdot 2,0156 \text{ г}, \quad (17)$$

или приближенно

$$M = S_{H_2=1} \cdot 2 \text{ г} \quad (\text{17bis})$$

Пример. Уд. в. закиси азота, определенный по отношению к водороду прямым опытом:

$$S_{H_2=1} = 22,008.$$

Отсюда согласно формулы (17)

$$M = 22,008 \cdot 2,0156 = 44,35 \text{ г.}$$

2. Пусть дан уд. в. газа или пара по отношению к воздуху.

Сравним массы 22,414 л исследуемого газа или пара и воздуха. Получим:

$$S_{возд=1} = \frac{M \text{ г}}{28,97 \text{ г}},$$

так как 22,414 л воздуха весят 28,97 г при нормальных условиях; отсюда:

$$M = S_{возд=1} \cdot 28,97. \quad (18)$$

Пример. Уд. в. закиси азота по отношению к воздуху, определенный прямым опытом:

$$S_{возд=1} = 1,5299.$$

Отсюда, согласно уравнения (18)

$$M = 1,5299 \cdot 28,97 = 44,32 \text{ г.}$$

Установление атомного состава соединения. Когда определена масса граммолекулы соединения (молекулярный вес) и соединение проанализировано, установление атомного состава не представляет затруднений, если известны граммопаи элементов, образующих молекулу.

Напр., выше (стр. 83) было найдено, что масса граммомолекулы закиси азота 44,014 г. Произведя анализ этого количества закиси азота, найдем, что в нем 16,003 г кислорода и 28,0112 г азота. Сколько бы мы ни произвели анализов разнообразных граммомолекул, никогда в них не найдем меньше 16 г кислорода и 14,008 г азота. Отсюда мы заключаем, что закись азота несомненно образована одним атомом кислорода и двумя атомами азота, а ее молекулярная формула N_2O .

Для установления атомного состава нет нужды приводить плотность газа или пара к состоянию идеального газа.

Напр., взяв для закиси азота неисправленную плотность пара 1,9778, мы получим для массы граммомолекулы закиси азота число 44,320 г.

Проанализировав это количество, мы найдем кислорода 16,113 г и азота 28,207 г. И теперь ясно, что молекула закиси азота может состоять только из одного граммоатома кислорода и двух граммоатомов азота, а ее молекулярная формула N_2O .

Определение массы граммоатома элемента. Если определена масса граммомолекулы соединения и установлен ее атомный состав, то непосредственный анализ дает граммомассы составляющих ее атомов.

Напр., масса граммомолекулы закиси азота была определена нами в 44,014 г. Далее мы определили, что молекула закиси азота образована одним атомом кислорода и двумя атомами азота. Анализ закиси азота показывает, что в 44,014 г закиси азота содержится 16,003 г кислорода и 28,011 г азота. Отсюда вытекает, что граммоатом кислорода весит 16,003 г

$$\text{а граммоатом азота} - \frac{28,011}{2} = 14,005 \text{ г.}$$

Точные цифры: 16,000 г — для кислорода и 14,008 г — для азота

Определенные таким образом атомные массы будут тем ближе к действительным, чем точнее определены коэффициенты a и b в уравнении (16bis) и чем точнее произведен анализ соединения.

Так, если бы коэффициенты эти были определены вполне точно и вполне точно был бы произведен анализ соединений, то для массы граммоатома кислорода мы получили бы 16,0000 г (см. стр. 55), а для азота — число 14,008 г (см. таблицу атомных весов).

Недостаток в точности определений коэффициентов a и b и недостаток точности анализа исправляется улучшением методов анализа, с одной стороны, и количеством определений, с другой стороны. Чем больше сделано определений различными методами, тем ближе среднее значение к действительности.

Вычисление абсолютной массы молекул и атомов. Если определена масса граммомолекулы, т. е. масса молекулы, увеличенной в $6,06 \cdot 10^{23}$ раз или масса суммы $6,06 \cdot 10^{23}$ молекул (см. стр. 71), то масса молекулы $m_{\text{мол}}$ (абсолютная масса), очевидно, равна:

$$m_{\text{мол}} = \frac{M_{\text{мол}}}{6,06 \cdot 10^{23}} \text{ Г.} \quad (19)$$

где $M_{\text{мол}}$ — масса граммомолекулы.

Примеры. 1. Масса граммомолекулы водород-газа (масса 22,414 л водород-газа) — 2,0156 г. Отсюда масса (абсолютная) молекулы водорода:

$$m_{H_2} = \frac{2,0156 \text{ г}}{6,06 \cdot 10^{23}} = 3,325 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

2. Масса граммомолекулы болотного газа (масса 22,414 л) — 16,031 г. Отсюда масса (абсолютная) молекулы болотного газа:

$$m_{CH_4} = \frac{16,031 \text{ г}}{6,06 \cdot 10^{23}} = 2,645 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Если определена масса граммоатома, т. е. масса атома, увеличенная в $6,06 \cdot 10^{23}$ раз или сумма масс $6,06 \cdot 10^{23}$ атомов (см. стр. 71), то масса атома (абсолютная) $m_{\text{атом}}$ равна массе граммоатома, деленной на $6,06 \cdot 10^{23}$:

$$m_{\text{атом}} = \frac{M_{\text{атом}}}{6,06 \cdot 10^{23}} \text{ г,} \quad (20)$$

где $M_{\text{атом}}$ — масса граммоатома.

Примеры. 1. Масса граммоатома водорода равна 1,0078 г. Отсюда масса атома водорода:

$$\frac{1,0078 \text{ г}}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,662 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

2. Масса граммоатома углерода равна 12,00 г. Отсюда масса атома углерода:

$$\frac{12,00 \text{ г}}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,981 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Определение относительных масс молекул и атомов. Относительной массой молекулы (молекулярным весом), относительной массой атома (атомным весом) называются отвлеченные числа, показывающие, во сколько раз масса молекулы или масса атома больше $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода, обычно принимаемой за единицу.

Выше было выяснено (стр. 71 и 72), что относительные массы молекул совпадают с массами граммомолекул, а относительные массы атомов совпадают с массами граммоатомов. Разница лишь в том, что массы граммомолекул и граммоатомов — именованные числа, а относительные массы молекул и атомов — отвлеченные числа. Очевидно, что, определив описанными выше способами массы граммомолекул и массы граммоатомов, мы имеем уже и выражения их относительных масс (их молекулярные и атомные веса).

Примеры. 1. 2,0156 г (масса граммомолекулы водород-газа) = $m_{H_2} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}$ г; 1 г ($\frac{1}{16}$ массы граммоатома кислород-газа) = $\frac{m_0}{16} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}$ г.

Отношение:

$$\frac{2,0156 \text{ г}}{1 \text{ г}} = \frac{m_{H_2} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \text{ г}}{\frac{1}{16} m_0 \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \text{ г.}}$$

Отсюда:

$$2,0156 = \frac{m_{H_2}}{\frac{1}{16} m_0}.$$

т. е. 2,0156 (масса граммомолекулы водород-газа, выраженная в граммах), есть в то же время относительная масса молекулы H_2 по отношению к $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода или молекулярный вес водород-газа ($O=16$).

2. Масса граммомолекулы воды — 18,0156 г; число 18,0156 есть масса молекулы воды, отнесенная к $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода (молекулярный вес воды $O=16$), или, иначе, масса молекулы воды, выраженная не в граммах (т. е. по системе сантиметр-грамм-секунда), а в единицах, равных $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода.

3. 107,880 г масса граммоатома серебра = $m_{Ag} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}$ г; 1 г ($\frac{1}{16}$ массы граммоатома кислорода) = $\frac{m_0}{16} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}$ г.

Отношение:

$$\frac{107,880 \text{ г}}{1 \text{ г}} = \frac{m_{Ag} \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{\frac{1}{16} m_0 \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \text{ г}}.$$

Отсюда:

$$107,880 = \frac{m_{Ag}}{\frac{1}{16} m_0},$$

т. е. 107,880 г (масса граммоатома серебра, выраженная в граммах) есть в то же время масса атома серебра, отнесенная к $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода (атомный вес серебра, $O=16$), или, иначе, масса атома серебра, выраженная в единицах $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода.

4. 1,0078 г, 14,008 г, 35,457 г суть массы граммоатомов водорода, азота, хлора; отвлеченные числа 1,0078, 14,008, 35,457 суть относительные атомные веса водорода, азота, хлора ($O=16$), т. е. числа, показывающие, во сколько раз масса данного атома больше $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода.

Определение атомного состава веществ нелетучих. Если соединение не способно переходить в состояние газа или пара без разложения или переходит при температурах, неудобных для эксперимента, то из данных его анализа вычисляются, с помощью таблицы атомных весов, атомные отношения между составляющими его элементами и на основании полученных чисел выводится вероятный (только вероятный) атомный состав.

Пример. При анализе окиси железа находим, что в ней 70% железа и 30% кислорода, т. е. в 100 г окиси железа содержится 70 г железа и 30 г кислорода. Кроме того мы знаем, что масса граммоатома железа — 55,84 г (округленно 56 г) и масса граммоатома кислорода — 16 г.

По закону химических паев атомный состав окиси железа должен быть $Fe_x O_y$, где x и y — целые числа.

Очевидно:

$$70 \text{ г} = x \cdot \frac{56}{6,06 \cdot 10^{23}} \text{ г}, \quad (a)$$

где $\frac{56}{6,06 \cdot 10^{23}}$ г — масса подлинного атома железа.

Аналогично:

$$30 \text{ г} = y \cdot \frac{16}{6,06 \cdot 10^{23}} \text{ г}. \quad (b)$$

Из уравнений (a) и (b) имеем:

$$\frac{70}{30} = \frac{x}{y} \cdot \frac{56}{16},$$

откуда

$$x:y = \frac{70}{56} : \frac{30}{16} = 2:3.$$

Итак, наиболее простая формула окиси железа $Fe_x O_y$ будет $Fe_2 O_3$. Наиболее простую формулу мы считаем и наиболее вероятной.

Еще раз обратим внимание на то, что таким образом мы находим лишь отношение $\frac{x}{y}$, а не абсолютные их значения. Данным анализа будут одинаково удовлетворять формулы Fe_2O_3 , Fe_4O_6 , Fe_8O_{12} , $\text{Fe}_{112}\text{O}_{168}$ и т. д. Но на какой из них остановиться, этот метод не решает.

Из разобранного примера, между прочим, следует: чтобы найти отношение между числом атомов, образующих молекулы данного соединения, нужно процент содержания каждого из элементов, образующих молекулу, разделить на его атомный вес и затем полученные числа сравнить.

Если вещество не переходит в газо- или парообразное состояние без разложения или при температуре неудобной для экспериментирования, но способно растворяться в растворителях, то применяют т. н. осмотические методы определения молекулярного веса. Они основаны на том, что в разбавленном растворе вещество находится в состоянии, аналогичном газообразному, и с известным приближением подчиняется законам идеальных газов: *осмотическое давление равно тому давлению, которое данная масса вещества при данной температуре и данном объеме имела бы в состоянии газа.*

Осмотические методы в общем сводятся к определению D , т. е. массы вещества, в объеме 22,414 л при 0° С и при осмотическом давлении, равном атмосферному. Они описываются преимущественно в главе о растворах и здесь ближе касаться их не будем. Осмотические методы в громадном большинстве случаев дают результаты только ориентирующие.

Правило Дюлонга и Пти и его применение для определения атомного веса металлов. Дюлонг и Пти (Dulong et Petit, 1802 г.) обратили внимание на то, что теплоемкость металла, умноженная на массу его граммоатома — т. н. *атомная теплоемкость* — в среднем равна 6,4. Отсюда

$$\text{масса граммоатома} = \frac{6,4}{\text{теплоемкость}}. \quad (21)$$

В таблице 21 приведены теплоемкости некоторых металлов, массы их граммоатомов, вычисленные по формуле (21) и действительные.

Из таблицы ясно видно, что для масс атомов получаются числа только ориентирующие. Так, напр., если для серебра нужно выбирать между массой 108 г и 216 г, то (см. табл. 21) выбрать нужно число 108.

Правилу Дюлонга и Пти более или менее удовлетворяют, за исключением очень немногих (напр., Be), повидимому все металлы и многие неметаллы, напр., Sb, As, Br₂ *твердый*, J₂ *твердый*, P, S, Te, если теплоемкость измерять при температуре 0—100° С. Резко отступают от правила углерод, бор и кремний; но и для них атомная теплоемкость приближается к числу 6,4, если определять ее при высоких температурах; напр., атомная теплоемкость углерода (в форме алмаза) при температуре 907° С равна 5,29, атомная теплоемкость кремния при температуре 232° С равна 5,69.

Таблица 21

Удельные теплоемкости при температурах 0—100° С; атомные теплоемкости; массы граммоатомов, вычисленные по закону Дюлонга и Пти и действительные

Название металла	Масса граммоатома (в г)	Уд. теплоемкость	Атомная теплоемкость	Масса граммоатома, вычисленная по закону Дюлонг и Пти
Литий	6,940	0,9026	6,26	7,18
Магний	24,32	0,2530	6,15	25,30
Калий	39,10	0,1677	6,56	38,17
Железо	55,84	0,1137	6,35	56,30
Серебро	107,880	0,05737	6,19	111,5
Церий	140,13	0,0448	6,28	142,9
Ртуть	200,61	0,0324	6,50	197,2
Торий	232,12	0,00276	6,41	231,9
Бериллий ¹	9,02	0,4246	3,83	15,08
Н е м е т а л л ы:				
Углерод (алмаз)	12,00	0,153	1,34	41,88
Кремний	28,06	0,1721	4,84	37,21
Бор	10,82	0,2518	2,72	25,41
Сурьма	121,76	0,053	6,13	121,90
Мышьяк	74,93	0,083	6,22	74,94
Бром	79,916	0,0705 ¹	5,63	79,86
Иод	126,92	0,0524	6,65	126,90
Фосфор	31,02	0,2121	6,58	31,02

Пример. Анализ окиси серебра дает, что на 16 в. ч. кислорода в ней приходится 215,6 в. ч. серебра. Атомный состав окиси серебра в общей форме Ag_xO_y , где x и y должны быть целые числа. Положим $x=1$ и $y=1$. Тогда формула окиси серебра будет AgO , а, следовательно, масса граммоатома серебра должна быть 215,6 г. Если положим: $x=2$ и $y=1$, то формула окиси серебра будет Ag_2O и масса граммоатома серебра будет 107,8 г. Метод теплоемкостей дает для массы граммоатома серебра число 111,5. Очевидно, остановиться нужно на второй формуле и тогда масса граммоатома серебра должна быть 107,8 г. Наиболее точное число, проверенное различными способами, есть 107,88.

Гипотеза Проута. Английский врач Проут в 1815 г. обратил внимание на то, что многие атомные веса представляют кратные атомного веса водорода, и высказал предположение, что все элементы представляют уплотненный водород. Проут здесь повторил снова старое мнение греческих философов, которые его так формулировали: "Все в едином, единое во всем".

Гипотеза Проута вызвала массу работ по определению атомных весов. В этой работе приняли участие все наиболее видные химики прошлого столетия: Берцелиус, Дюма, Мариньянк, Стас,

¹ При температуре от —191° С до —81° С

в наше время Ричардс и др. Особенно тщательные и систематические исследования произвел женевский химик Стас (1860—1865 г.).

Окончательно выяснилось, что гипотеза Проута не оправдывается опытом. Некоторые элементы имеют атомный вес действительно кратный или близкий к кратному по водороду, но другие более или менее резко не удовлетворяют этому правилу. Так, Стас нашел: Ag — 107,55; N — 14,008; Cl — 35,36; J — 126,55; K — 39,04 (атомные веса даны, принимая H = 1). Гипотеза Проута была оставлена.

По предложению немецкого химика Оствальда в 1900 г. за единицу была принята $\frac{1}{16}$ массы атома кислорода, т. е. масса атома кислорода была условно принята за 16 ($O=16$).

Вызвано было это предложение чисто практическими соображениями; а именно, почти все элементы образуют соединения с кислородом. Анализируя эти соединения, непосредственно получали числа, указывавшие отношение между массами атомов элементов и кислорода.

Итак, гипотеза Проута не была оправдана опытом, но вера в нее не могла быть загашена даже прямым отрицательным экспериментом. Так, Ридберг (1897 г.) и Стретт (1901 г.), применив теорию вероятности, указали, что атомные веса всех легчайших элементов имеют явную тенденцию к целым числам, и что это не может быть случайностью. Причина, почему гипотеза Проута, как оказалось потом, правильная по существу, не оправдывается опытом, была выяснена только в 1920 г. английским химиком Астоном. Но для этого нужны были новые открытия.

Таблица атомных весов. Методами, которые были описаны выше, были определены массы атомов (атомные веса) всех доступных исследованию элементов. Так как знание масс атомов имеет громадное практическое и теоретическое значение, то массы атомов определяются с большой тщательностью. Для оценки вновь появившихся определений, сравнения их со старыми и нахождения выводов наиболее вероятного значения организована Атомная комиссия интернационального объединения химиков (Atomgewichts Kommission der internationalen Union für Chemie), в количестве пяти членов,¹ которая ежегодно выпускает бюллетень своих работ и таблицу наиболее достоверных в данный момент атомных весов (относительные массы). Ниже приведена таблица атомных весов, составленная этой комиссией на основании ревизии работ, появившихся в период от 30 сентября 1931 г. до 30 сентября 1932 г., и опубликованная в феврале 1933 г. (табл. 22). Элементы распределены в алфавитном порядке; кроме атомного веса, каждый элемент характеризован еще порядковым номером, указывающим место элемента в периодической системе (см. следующую главу). Таблица дает т. н.

¹ В 1932—1933 г. членами комиссии состояли: Бакстер (I. P. Baxter, Америка), П. Кюри (M-me Pierre Curie, Франция), Генигшmidt (Hönigschmidt, Германия), Лебо (P. Lebeau, Франция), Мейер (R. I. Meyer, Германия).

средние атомные веса, т. е. числа, представляющие арифметическое среднее из масс атомов, образующих естественную смесь данного химического типа (подробности см. главу „Изотопы“).

Таблица 22

Атомные веса и порядковые числа элементов.
Атомные веса даны по бюллетеню Ингемациональной атомной комиссии,
1933 г. ($O=16,0000$)

Название	Символ	Атомный вес	Порядковое число	Название	Символ	Атомный вес	Порядковое число
Алюминий . . .	Al	26,97	13	Натрий . . .	Na	22,997	11
Аргон . . .	A	39,944	18	Неодимий . . .	Nd	144,27	60
Азот . . .	N	14,003	7	Неон . . .	Ne	20,183	10
Барий . . .	Ba	137,36	56	Ниобий . . .	Nb	93,3	41
Бериллий . . .	Be	9,02	4	Никель . . .	Ni	58,69	28
Бор . . .	B	10,82	5	Олово . . .	Sn	118,70	50
Бром . . .	Br	79,916	35	Оsmий . . .	Os	190,8	76
Ванадий . . .	V	50,95	23	Палладий . . .	Pd	106,7	46
Водород . . .	H	1,0078	1	Платина . . .	Pt	195,23	78
Висмут . . .	Bi	209,00	83	Празеодимий . . .	Pr	140,92	59
Вольфрам . . .	W	184,0	74	Радий . . .	Ra	225,97	88
Гадолиний . . .	Gd	157,3	64	Рений . . .	Re	186,31	75
Галлий . . .	Ga	69,72	31	Ртуть . . .	Hg	200,61	80
Гафний . . .	Hf	178,6	72	Родий . . .	Rh	102,91	45
Гелий . . .	He	4,002	2	Рубидий . . .	Rb	85,44	37
Гольмий . . .	Ho	163,5	67	Рутений . . .	Ru	101,7	44
Германий . . .	Ge	72,60	32	Самарий . . .	Sm	150,43	62
Диспрозий . . .	Dy	162,46	66	Свинец . . .	Pb	207,22	82
Европий . . .	Eu	152,0	63	Селен . . .	Se	79,2	34
Железо . . .	Fe	55,84	26	Сера . . .	S	32,06	16
Золото . . .	Au	197,2	79	Серебро . . .	Ag	107,880	47
Индий . . .	In	114,8	49	Скандий . . .	Sc	45,10	21
Иод . . .	I	126,92	53	Сурьма . . .	Sb	121,76	51
Иттербий . . .	Yb	173,5	70	Стронций . . .	Sr	87,63	38
Иттрий . . .	Y	88,92	39	Таллий . . .	Tl	201,39	81
Иридий . . .	Ir	193,1	77	Тантал . . .	Ta	181,4	73
Кадмий . . .	Cd	112,41	48	Теллур . . .	Te	127,5	52
Калий . . .	K	39,10	19	Тербий . . .	Tb	159,2	65
Кассиопейум . . .	Cp	175,0	71	Титан . . .	Ti	47,90	22
Кальций . . .	Ca	40,08	20	Торий . . .	Th	232,12	90
Кислород . . .	O	16,0000	8	Туллий . . .	Tu	169,4	69
Кобальт . . .	Co	58,94	27	Углерод . . .	C	12,00	6
Кремний . . .	Si	28,06	14	Уран . . .	U	238,14	92
Криптон . . .	Kr	83,7	36	Фосфор . . .	P	31,02	15
Ксенон . . .	X	131,3	54	Фтор . . .	F	19,00	9
Лантан . . .	La	1,8,92	57	Хлор . . .	Cl	35,457	17
Литий . . .	Li	6,940	3	Хром . . .	Cr	52,01	24
Магний . . .	Mg	24,32	12	Цезий . . .	Cs	132,81	55
Марганец . . .	Mn	54,93	25	Церий . . .	Ce	140,13	58
Медь . . .	Cu	63,57	29	Цинк . . .	Zn	65,38	30
Молибден . . .	Mo	96,0	42	Цирконий . . .	Zr	91,22	40
Мышьяк . . .	As	74,93	33	Эrbий . . .	Er	167,64	68

Выводы из таблицы. 1. Относительные массы (атомные веса) меняются в пределах 1,0078—238,14; массы граммоатомов — в пределах 1,0078 г — 238,14 г; абсолютные массы атомов — в пределах $1,66 \cdot 10^{-24}$ г — $393,10 \cdot 10^{-24}$ г.

2. Если атомы расположить в порядке увеличения атомного веса, получим прерывистый ряд с интервалами 0,13 — 6,9 единиц.

3. Между численными значениями атомных весов не видно никаких правильных соотношений. Все многочисленные попытки прошлого найти эти правильности неизменно терпели неудачу. Причина этого была обнаружена только в самое последнее время (см. главу „Изотопы“).

4. Точность, с которой определен атомный вес, различна для различных элементов. Атомный вес водорода определен с точностью до четвертого десятичного знака (1,0078); в небольшом числе случаев (для элементов очень хорошо исследованных, напр., N, He, Na, Ag) он определен с точностью до третьего десятичного знака; но в большинстве случаев в таблице находим числа с двумя и даже одним десятичным знаком.

5. Атомные веса не являются целыми числами ни по системе (O=16), ни по системе (H=1).

ЛИТЕРАТУРА

Бюрг А. История химических доктрин от Лавуазье и до настоящего времени, 1869.

Каницаро С. Обзор развития понятий об атоме, частице и различных систем формул, 1873.

Бюрг А. Атомическая теория, Киев, 1882.

Меншуткин [Н. А. Очерк развития химических воззрений, 1888. Перрен, Атомы.

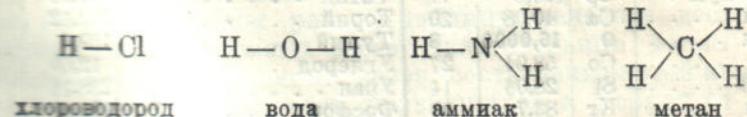
Меншуткин Б. Н. Важнейшие этапы в развитии химии за последние 150 лет, 1932.

Урбэн Ж. Химический элемент и атом, 1929.

Периодическое изменение свойств атомов. Классификация элементов, основанная на периодическом изменении свойств их атомов

Учение о валентности. Когда научились определять молекулярный вес соединений и накопились анализы многих молекул, выяснилось очень характерное свойство атомов, которое было названо *валентностью* (его еще называли *атомностью*).

Что такое валентность, выясним на следующих примерах:



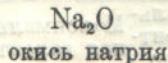
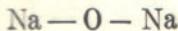
Считают, что если атомы молекулы, напр., HCl, не разлетаются в стороны, а остаются вместе, то между ними действуют определенные силы. Сила, которой удерживается один атом водорода, называется *единицей химического средства*; она обозначается черточкой.

Силы, которыми атомы удерживаются в соединении, обоюдны. Поэтому формула, напр., хлороводорода должна была бы быть изображена так: H—Cl, но для сокращения две черточки

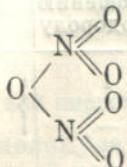
соединяют в одну и формулы получаются в таком виде, как они даны выше.

По отношению к атому водорода атом хлора одновалентен, атом кислорода — двухвалентен, атом азота — трехвалентен, атом углерода — четырехвалентен. Атомов большей валентности по отношению к водороду неизвестно.

Напишем ряд соединений с кислородом:



окись натрия

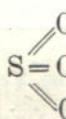


N_2O_5

пятиокись азота

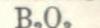
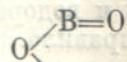


окись кальция

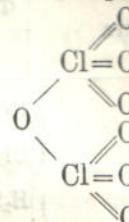


SO_3

трехокись серы



трехокись бора



Cl_2O_7

семиокись хлора

Кислород, как это следует из формулы $\text{H} - \text{O} - \text{H}$, обладает двумя единицами сродства; поэтому он может присоединить два одновалентных атома (натрий в окиси натрия) или один двухвалентный (кальций в окиси кальция); два трехвалентных атома, обладающие вместе 6 единицами сродства, очевидно, могут присоединить 3 атома кислорода (трехокись бора); четырехвалентный атом углерода может присоединить два двухвалентных атома кислорода и т. д.

В то время, как максимальная валентность атомов по отношению к водороду 4, по отношению к кислороду она равняется 8.

Валентность одного и того же атома может меняться; напр., в соединении $\text{N} = \text{O}$ (окись азота) азот двухвалентен; в соедине-

нии $\begin{array}{c} \text{O} = \text{N} \\ | \\ \text{O} = \text{N} \end{array} \text{O}$ (трехокись азота, азотистый ангидрид) он трехвалентен, в соединении $\begin{array}{c} \text{O} = \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ (двуокись азота) он четырехвалентен,

наконец, в соединении $\begin{array}{c} \text{O} = \text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} = \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ (пятиокись азота, азотный ангидрид) он пятивалентен.

Сколько бы мы ни искали, мы никогда не найдем азота 6- или 7-валентного, т. е. для валентности каждого элемента

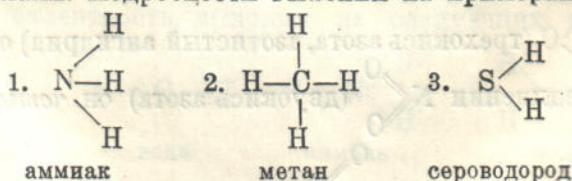
существует некоторое предельное значение, которым элемент и характеризуется. Так, в соединениях с кислородом максимальная валентность азота — 5, серы — 6, хлора — 7; в соединениях же с водородом максимальная валентность азота — 3, серы — 2, хлора — 1.

Правило Абегга (Abegg, 1900 г.). Отметим следующее характерное обстоятельство. Сумма максимальных валентностей по кислороду и водороду всегда равна 8. Таблица 23 иллюстрирует это правило.

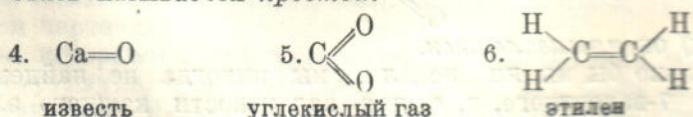
Таблица 23

Название элемента	Формула соединения	Максимальная валентность по отношению к кислороду	Максимальная валентность по отношению к водороду	Сумма
Хлор	HCl	—	1	8
	Cl ₂ O ₇	7	—	
Сера	H ₂ S	—	2	8
	SO ₃	6	—	
Азот	H ₃ N	—	3	8
	N ₂ O ₅	5	—	
Углерод	H ₄ C	—	4	8
	CO ₂	4	—	

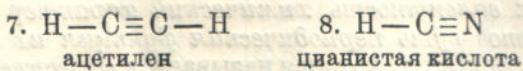
Теория строения. Из предыдущего выясняется, что каждый атом обладает определенным запасом „единиц сродства“, который он „тратит“ на соединение с другими, составляющими молекулу атомами. Формулы, указывающие, какие атомы с какими связаны, называются формулами строения или структурными формулами. Подробности выясним на примерах:



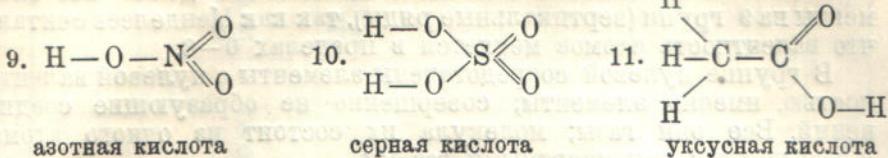
Здесь атомы азота, углерода, серы тратят на удержание около себя каждого атома водорода по одной единице сродства. Эта связь называется *простой*.



В извести атом кальция и атом кислорода на взаимное соединение тратят каждый по две единицы сродства; в углекислом газе атом углерода тратит на присоединение каждого атома кислорода по две единицы сродства; в этилене оба атома углерода на взаимное соединение тратят по 2 единицы сродства. Такая связь называется *двойной*.



В ацетилене и цианистой кислоте мы наблюдаем тройную и ординарную (простую) связь.



В молекуле азотной кислоты мы наблюдаем в центре пятивалентный атом азота; этот атом азота тратит четыре единицы сродства на удержание двух атомов кислорода — каждого двойной связью, пятую единицу сродства он тратит на удержание третьего атома кислорода простой (ординарной) связью. Так как кислород двухвалентен, он вторую, оставшуюся свободной единицу сродства тратит на удержание водорода.

В молекуле уксусной кислоты мы наблюдаем два сорта водородов — одни привязаны к углероду, другие к кислороду. Этот пример выясняет значение структурных формул. Структурная формула уксусной кислоты указывает, что в молекуле ее должны быть водороды двух сортов: 3 водорода, привязанные к углероду, должны обладать теми же свойствами, что и водороды молекулы CH_4 ; четвертый же водород, привязанный к кислороду, должен обладать теми же свойствами, что водороды кислот азотной и серной. Так оно и есть в действительности.

Структурные формулы устанавливаются на основании всестороннего изучения реакций молекул и являются графиками, по которым химик читает способность данного соединения к превращениям.

Применение структурной теории к соединениям углерода дало мощный толчок развитию органической химии.

Структурная теория не решает проблемы о природе химического сродства. Вопросы, что такое химическое сродство, почему различные атомы обладают различным числом единиц сродства и т. д. она оставляет без ответа.

Как дальнейшее развитие структурной теории нужно рассматривать конфигурационную и координационную теории, которые решают проблему о расположении атомов в пространстве. Конфигурационная теория (вант-Гофф) и координационная теория (Вернер) будут разобраны во второй части.

Периодический закон и естественная система элементов Менделеева. Менделеев в 1869 г. обратил внимание на то, что если расположить элементы в ряд в порядке увеличения их атомного веса, то валентность будет периодически меняться. Так как валентность элемента определяет форму его соединений и общий химический характер, то Менделеев свое открытие формулировал так: *валентность, химический характер и вообще свойства элементов суть периодическая функция их атомного веса*.

В форме таблицы, которая называется *естественной системой элементов Менделеева*, им предложена классификация элементов, основанная на периодическом законе (см. таблицу 24).

Естественная система элементов Менделеева делит все элементы на 9 групп (вертикальные ряды), так как Менделеев считал, что валентность атомов меняется в пределах 0—8.

В группе нулевой сосредоточены элементы с нулевой валентностью, именно, элементы, совершенно не образующие соединений. Все они газы; молекула их состоит из одного атома и называются они инертными газами.

В группе I сосредоточены одновалентные элементы; в группе II — двухвалентные и т. д.; в группе VIII — восьмивалентные. Везде речь идет о максимальной валентности по кислороду.

Слева направо идут ряды. Рядов всего 12.

В 1-м ряду Менделеев помещает только водород (в первой группе). Остальные места в первом ряду не заняты, что Менделеев обозначает черточками.

2-ой ряд He—F Менделеев называет *первым малым периодом*, или типическим периодом. Он состоит из 8 элементов.

Здесь валентность, параллельно с увеличением атомного веса, растет от 0 до 7.

Первый член — инертный газ с нулевой валентностью; второй член Li — типический металл; третий Be — металл с ослабленными металлическими свойствами; у четвертого члена B — появились уже свойства неметалла; начиная с углерода, идут элементы (C, N, O, F) с все более и более резко выраженным свойствами неметаллов, и ряд заканчивается фтором — типическим неметаллом.

Третий ряд начинается инертным газом Ne и оканчивается Cl — типическим неметаллом. И в этом ряду валентность меняется от 0—7. Менделеев назвал его *вторым малым периодом*. Период этот также, как и типический, состоит из 8 элементов.

Ряды 4 и 5 Менделеев назвал *первым большим периодом*. Начинается этот период аргоном Ar — инертным газом — и заканчивается Br. Период этот состоит из 18 элементов и слагается из двух побочных периодов валентности. Здесь, а также в 6 и 7 рядах, периоды валентности не совпадают с периодами изменения химических свойств.

Так аналогом A является Kr — 19-й по порядку элемент. Медь Cu не аналог K. Аналогом K является Rb — девятнадцатый по порядку, считая от K и т. д.

Таблица 24

Периодическая система химических элементов по группам и рядам
(по 8 изданию „Основы химии“ Менделеева, 1906 г.)

Группы элементов											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
0	H	B	C	N	O	F	Cl				
1	—	1,0078	10,82	12,00	14,008	16,0000	19,00				
2	Hg 4,002	Li 6,940	Be 9,02	Al 26,97	P 31,02	S 32,06	Br 79,916	Fe 55,84;	C ₆ 58,94;	Ni 58,69	[Cu]
3	Ne 20,183	Na 22,997	Mg 24,32	Si 28,06	Ge 72,60	As 74,93	Mn 54,93	Ru 101,7;	Rh 102,91;	Pd 106,7 [Ag]	
4	A 39,944	K 39,10	Ca 40,08	Ti 47,90	V 50,95	Cr 52,01	Te 127,5				
5	Kr 83,7	Cu 63,57	Zn 65,38	Ga 69,72	Nb 93,3	Mo 96,0	J 126,92				
6	Rb 85,44	Sr 87,63	Cd 112,41	Y 88,92	Sn 118,70	Sb 121,76					
7	X 131,3	Cs 132,81	Ba 137,36	La 138,92	Ce 140,13	—	—				
8	—	—	—	Yb 173,5	—	Ta 181,4	W 184,0				
9	—	—	—	Tl 204,39	Pb 207,22	Bi 209,00	U 238,14				
10	—	—	—	Hg 200,61	—	Ta 181,4	W 184,0				
11	—	—	—	—	—	—	—				
12	R	R ₂ O	RO	Высшие со слеобразные окислы R ₂ O ₅	Th 232,12	—	U 238,14				
				RH ₄	Высшие газообразные водородные соединения RH ₂	—	—				
						RO ₃	R ₂ O ₇				
							RO ₄				

Атомные веса показаны по таблице Интернациональной атомной комиссии за 1933 г.

В таблице Менделеева это выражено так, что Cu помещается не под K, а справа.

Вообще все элементы 5-го ряда не аналоги соответствующих элементов 4-го ряда. Кроме того, в этом большом периоде, в отличие от двух предыдущих малых, появляется VIII группа, состоящая из триады Fe, Co, Ni, которая связывает два побочных периода валентности.

6-й и 7-й ряды — 18 элементов с триадой Ru, Rh, Pd — составляют второй большой период. Здесь отношения до мелочей те же, что и в первом большом периоде. Вторым большим периодом заканчивается собственно периодическая система Менделеева.

Новый период начинается, как и предыдущие, инертным газом ксеноном X, но, где он заканчивается, не видно.

8-й, 10-й и 11-й ряды заполнены только частично, 9-й же ряд целиком не заполнен.

В этой части таблицы мы находим только отдельные элементы, помещенные в группы, соответствующие их валентности, их химическому характеру и атомному весу.

Менделеевская таблица представляет график на плоскости. Поэтому в ней нужно отличать вертикальное и горизонтальное направления.

Вертикальное направление. По вертикальным линиям расположены подобные по свойствам элементы — гомологи.¹

В нулевой группе два ряда гомологов: He, A, Kr, X — один ряд и Ne — второй ряд. Все эти элементы представляют т. н. инертные газы, не вступающие в соединение с другими элементами. Их молекулы состоят из одного атома. Ne ничем не отличается от остальных элементов данной группы, и в настоящее время He, Ne, A, Kr и X рассматриваются как один ряд гомологов, в котором, как вообще во всяком гомологическом ряду, физические свойства изменяются параллельно атомному весу, общий же химический характер остается неизмененным. В первой группе по двум вертикальным линиям расположены два ряда гомологов одновалентных элементов: Li, K, Rb, Cs и H, Na, Cu, Ag, Au. Таким образом, существуют как бы два сорта одновалентных элементов. Элементы одного сорта расположены в четных рядах, элементы другого сорта — в нечетных.

То же относится ко всем группам. В каждой из них мы находим две колонны гомологических элементов одной и той же валентности. В отдельных случаях это различие выступает очень резко. Так в группе VI S, Se, Te составляют гомологический ряд типичных неметаллов, другой же гомологический ряд — Cr, Mo, W, U — состоит из металлов.

Можно принять за правило, что в гомологическом ряду по *вертикальной линии* сверху вниз (т. е. в направлении возрастания атомного веса) увеличиваются металлические свойства, напр., S (32) — типичный неметалл, Te (127,5) уже полуметалл.

¹ От греческого слова ὁμοιος (гомойос) — подобный.

Горизонтальное направление. Атомный вес возрастает неправильно. Максимальная разность между соседними элементами 5,9, минимальная — 0,7. Чаще всего разность равна 2—3.

Если итти по горизонтали слева направо, то в каждом периоде металлические свойства постепенно гаснут, неметаллические же свойства растут. Период начинается типическим металлом и заканчивается типическим неметаллом. Напр., Li—F; Na—Cl; K—Br и т. д.

Значение периодической системы. Периодическая система Менделеева является одним из наиболее счастливых обобщений в химии. Она представляет собой как бы шахматную доску, в клетках которой размещены элементы в зависимости от их валентности и атомного веса. Поэтому место, занимаемое в таблице элементом, определяет его валентность (а, следовательно, и форму его соединений), его атомный вес, а также его физические и химические свойства в состоянии простых веществ (последние с большим или меньшим приближением).

Периодическая система элементов представляет как бы конспект химии всех элементов — график, по которому посвященный читает свойства каждого элемента и его соединений. Напр., Se занимает место 5 VI, т. е. расположен в 5-м ряду VI группы. Следовательно, высший его окисел должен быть SeO_3 , его водородистое соединение — H_2Se . По общему химическому характеру он должен быть неметаллом. Поэтому кислородное соединение SeO_3 должно быть ангидридом кислоты, а соответствующая кислота, по всей вероятности, должна иметь формулу H_2SeO_4 . По всем своим химическим отношениям он должен быть похож на серу; по атомному весу и физическим свойствам он должен занимать среднее место между серой и теллуром.

Все наши предсказания оправдываются. Если бы Se не был известен, мы могли бы предсказать его существование и его свойства.

Предсказание неизвестных элементов и их свойств. Когда Менделеев впервые составил свою таблицу, в ней были не заняты места, где в настоящее время стоит Sc (место 4 III), Ga (место 5 III), Ge (место 5 IV). Менделеев предсказал существование этих элементов и в общих чертах их физические и химические свойства. Действительно, в очень скором времени были открыты галлий (1875 г.), скандий (1879 г.), германий (1887 г.).

Насколько свойства, предсказанные Менделеевым, оказались близкими к действительным, приведем следующие данные по отношению к германию.

Германий по его положению должен быть гомологом кремния и олова. Поэтому Менделеев назвал его *экасилиций* — вот еще один силиций (силиций — кремний, эка — один)]. Валентность, формы соединений, общий химический характер должны быть те же, что кремния и олова; физические свойства в состоянии простого вещества и атомный вес должны быть средними между соответствующими данными кремния и олова.

В таблице 25 сопоставлены свойства Si, Sn, а также свойства германия, предсказанные Менделеевым и действительные.

Таблица 25

Сопоставление действительных и предсказанных Менделеевым свойств германия

	Si	Экасилиций, предсказанный Менделеевым в 1871 г.	Германий, открытый Винклером в 1886 г.	Sn
Атомный вес	28,3	72	72,5	118,7
Удельный вес	2,34	5,5	5,46	7,28
Атомный объем	12,5	15	13,2	16,3
Форма высшего окисла . .	SiO ₂	EsO ₂	GeO ₂	SnO ₂
Хлористое соединение . .	SiCl ₄	EsCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄
Температура кипения хлористого соединения . . .	57°	ниже 100°	86°	114°

Исправление атомных весов. До Менделеева бериллию придавали атомный вес 13,62; следовательно, он должен был находиться между С и N. Но между углеродом и азотом по периодической системе не может быть места; кроме того по свойствам его соединений бериллий должен быть причислен к гомологическому ряду Mg, Zn, Cd, т. е. его нужно поместить во вторую группу, второй ряд, между В и Mg; но тогда его атомный вес должен быть 9.

Рассуждая таким образом, Менделеев исправил атомный вес Be и др. элементов. Все исправления атомных весов, сделанные Менделеевым, были впоследствии подтверждены. Кроме бериллия, им были исправлены атомные веса: урана на 240, индия (с 75,6 на 114,8), цезия (с 123,4 на 132), а также указан порядок нарастания атомного веса в триадах VIII группы.

Значение периодической системы элементов Менделеева. Высказанное достаточно определяет значение периодической системы элементов Менделеева.

1. Она объединила элементы в одно целое, классифицировала их, разбила на группы и чрезвычайно облегчила их изучение.
2. Она дала возможность исправить неверно определенные атомные веса.
3. Она указала на существование закона природы, смысл которого нужно раскрыть.

Дефекты периодической системы элементов Менделеева.

1. Первый и второй малые периоды Менделеев располагает в таблице по той же системе, как первый и второй большие периоды (4—5 и 6—7 ряды). Поэтому получается, что Не не гомолог Ne,

Li не гомолог Na, F не гомолог Cl. Впоследствии оказалось, что структура 2-го и 3-го рядов совершенно не та, что 4—5 и 6—7, а именно, 2-й и 3-й ряды составляют отдельные законченные периоды, ряды же 4-й и 5-й—один период и то же 6-й и 7-й ряды. В новых таблицах этот дефект первоначальной таблицы Менделеева устраняется: Не подписывается под He; Li—под Na; Cl—под F.

2. Согласно периодическому закону, A с атомным весом 39,94 не может предшествовать K, атомный вес которого 39,10; Co(58,94) должен следовать за Ni, атомный вес которого 58,69, а Te(127,5)—за J(126,92). Каких-либо объяснений этим отступлениям от периодического закона не удалось найти.

3. Триады Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt пришлось поместить в VIII группу. Из этих элементов только один образует соединение OsO_4 , т. е. является восьмивалентным. Кроме того, необъяснимое появление триад исключительно в восьмой группе совершенно нарушает стройность таблицы.

4. В таблице нет места для т. н. металлов редких земель. Химические свойства этих металлов очень близки; валентность их одинакова. Поместить в таблицу их никак не удается.

5. Металлы Cu, Ag, Au в таблице помещены в первой группе в нечетных рядах, образуя гомологический ряд: H, Na, Cu, Ag, Au; но назвать их гомологами водорода и натрия очень трудно. Максимальная валентность меди по кислороду — 2, а золота — 3, максимальная же валентность натрия по кислороду — 1. Менделеев поэтому их считает переходными элементами между VIII и I группой и помещает их одновременно и в VIII и в I группе. Это также нарушает стройность системы.

6. Наконец, периодическая система Менделеева обнимает из 92 элементов только 53; остальные находятся вне системы.

Все эти дефекты, не умаляя значения периодической системы, не находили себе объяснения. Очевидно, построение таблицы по принципу девяти групп содержало в себе какую то неточность, но какую именно не удалось выяснить.

В настоящее время эти дефекты исправлены, смысл периодического закона постигнут. Для этого необходимо было сделать ряд открытий, которые были сделаны только в последнее время.

Кроме разобранной выше таблицы, Менделеев употреблял и другую (см. табл. 26). В этой таблице периоды расположены вертикально; большие периоды не сломаны, как в первой таблице, а развертываются свободно. Таблица эта наглядно демонстрирует периодический закон и состав периодов. По форме она почти совпадает с современной таблицей Ю. Томсона и Бора (см. стр. 138 и 242).

Предтечами периодического закона и системы элементов, основанной на периодическом законе, нужно считать следующих ученых:

Доберейнера (Döbereiner), который в 1817 г. обратил внимание на то, что некоторые элементы образуют ряды гомологов, состоящие из трех элементов, как например: Ca, Sr, Ba; Cl, Br, J; S, Se, Te, и др.; он их называл *триадами*.

Таблица 26

Периоды химических элементов и веса их атомов¹ (считая атомный вес кислорода 0=16)
(Основы химии, 8-е издание, 196 г.)

Высшие со-леообразные окислы								Группы								Элементы четных рядов							
O	0	I	A=38	Kr=81,8	X=128	—	—	R ₂ O	I	K=39,15	Rb=85,5	Cs=132,9	Ba=137,4	—	Ra=226								
R ₂ O ₃	II	II	Ca=40,1	Sr=87,6	Ba=137,4	—	—	R ₂ O ₄	III	Sc=41,1	J=89,0	La=138,9	Yb=173	—	Th=232,5								
R ₂ O ₅	IV	IV	Ti=48,1	Zr=90,6	Ce=140,2	—	—	R ₂ O ₆	V	V=51,2	Nb=94,0	—	Ta=183	—	U=232,5								
R ₂ O ₇	VI	VII	Cr=52,1	Mo=96,0	—	—	—	R ₂ O ₆	VII	Mn=55,0	?=99	W=184,0	—	—	—								
Газообразные водородные соединения								Fe=55,9	Ru=101,7	Ru=101,7	Rh=103,0	Os=191	Ir=193	Pt=194,8	—	—	—	—	—	—	—	—	
Высшие со-леообразные окислы								Ni=59	Pd=106,5	—	—	—	—	—	—	Ag=107,9	Ca=112,4	In=115,0	Sn=119,0	As=75,0	Se=79,2	Br=79,95	Kr=81,8
Легчайшие типичные элементы								Ne=4,0	Li=7,03	Na=23,05	Mg=24,36	Zn=65,4	Ga=70,0	Ge=72,5	Sb=120,2	Ag=197,2	Hg=200,0	Tl=204,1	Pb=206,1	Bi=208,5	—	—	—
RH ₄	...	O	R ₂ O	I	He=1,008	He=4,0	Li=7,03	R ₂ O ₃	II	Be=9,1	Al=27,1	C=12,0	Si=28,2	P=31,0	As=75,0	Se=79,2	T _e =127	T _e =127	J=127	X=128	—	—	—
RH ₃	...	R ₂ O	III	He=4,0	He=1,008	He=4,0	Be=9,1	R ₂ O ₅	IV	He=1,008	O=16,00	S=32,06	Cl=35,46	A=38	As=75,0	Se=79,2	Br=79,95	Kr=81,8	—	—	—	—	—
RH ₂	...	R ₂ O ₃	V	He=4,0	He=1,008	He=4,0	He=1,008	R ₂ O ₇	VI	He=4,0	F=19,0	Cl=35,46	A=38	He=4,0	As=75,0	Se=79,2	Br=79,95	Kr=81,8	—	—	—	—	—
RH	...	O	VII	He=4,0	He=1,008	He=4,0	He=1,008	O	VIII	He=4,0	He=4,0	He=4,0	He=4,0	He=4,0	As=75,0	Se=79,2	Br=79,95	Kr=81,8	—	—	—	—	—

¹ Атомные веса оставлены без изменения.

Элементы четных рядов

Де-Шанкуртуа (de Chancourtois), который в 1862 г. показал, что, если расположить элементы в порядке возрастания их атомного веса на поверхности цилиндра по спирали, гомологические элементы придется один над другим.

Ньюлендса (Newlands), который в 1863 г. расположил элементы в таблицу, подобную таблице Менделеева. В ней каждый подобный элемент приходился по порядку восьмым. Это он назвал законом октав.

Лотаря Мейера (Lothar Meyer), который в 1869 г. показал, что атомные объемы¹ и вообще физические свойства элементов суть периодическая функция их атомного веса.

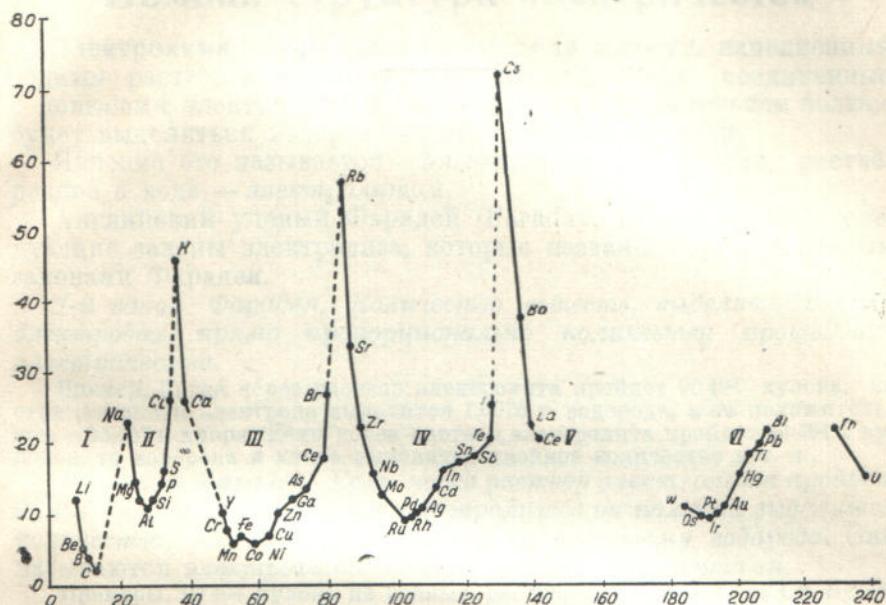


Рис. 8. Историческая кривая атомных объемов Лотаря Мейера.

Кривая Лотара Мейера (рис. 8) очень удобна не только для демонстрации периодического изменения, в функции атомного веса, атомных объемов, но и вообще периодического изменения химических и физических свойств элементов в состоянии атомов и простых веществ.

Так, у элементов, расположенных на нисходящих участках кривой температура плавления возрастает; у элементов, расположенных на восходящих участках, она падает. В минимумах находятся наиболее тугоплавкие элементы (C, Si, Mn, Cr, Ru, Rh, Os). В минимумах обоих боль-

¹ Атомный объем есть объем граммоатома в см³. Он равен атомному весу, деленному на удельный вес в твердом состоянии: напр.,

$$\text{атомный объем Na} = \frac{23}{0,971} = 23,7 \text{ см}^3,$$

$$\text{атомный объем Ag} = \frac{107,88}{10,52} = 10,24 \text{ см}^3 \text{ и т. д.}$$

ших периодов расположены магнитные элементы и элементы, соли которых окрашены.

На нисходящих участках кривой расположены элементы, образующие металлы, на восходящих—образующие неметаллы.

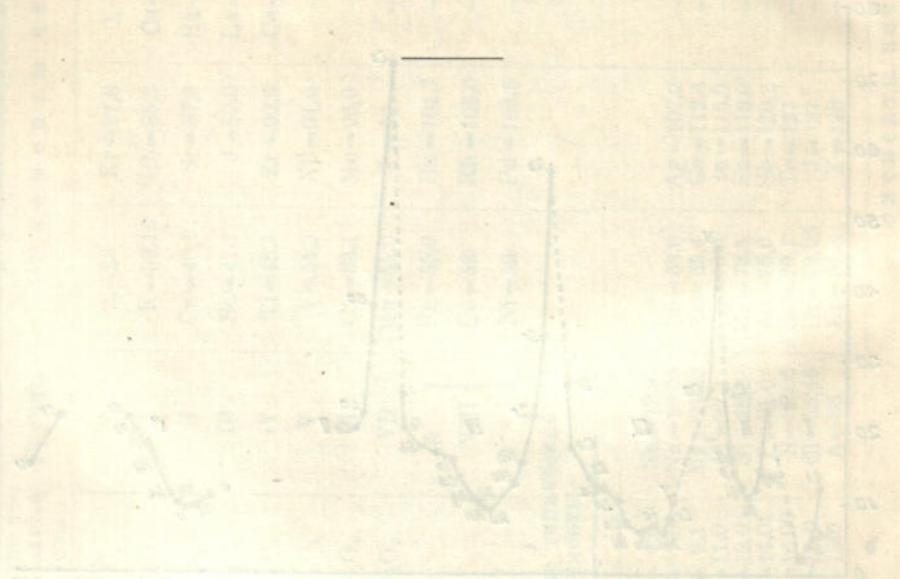
ЛИТЕРАТУРА

Менделеев Д. И., Основы химии.

Мейер Лотар., Теоретическая химия.

Чугаев Л. А., Периодическая система химических элементов, 1913.

Чугаев, Менделеев Д. И., Периодический закон, „Классики естествознания“ 1925.



Число периодов в таблице равно 7, а число групп — 18. Каждый период имеет 8 групп, кроме первого, у которого 2 группы. Каждая группа имеет 2 элемента, кроме последней, у которой 7 элементов. Всего в таблице 18 · 7 = 126 элементов. Каждый элемент имеет свойство, называемое периодичностью, которое выражается в том, что свойства элементов, расположенных в одной группе, симметричны, а в одном периоде — закономерны.

Свойства каждого элемента определяются его положением в таблице. Так, например, водород обладает свойством, называемым гидратацией, а азот — свойством, называемым окислением.

$$\text{Задача 1.} \frac{82}{\text{Задача } 1.22 - \frac{82}{116.0}} = 82 \text{ число групп}$$

$$\text{Задача 2.} \frac{82.01}{\text{Задача } 2.01 - \frac{82.01}{52.01}} = 82 \text{ число периодов}$$

Атомная структура электричества

Электрохимический эквивалент. Если в сосуд, наполненный водным раствором HCl , опустить два электрода, соединенные с полюсами электрической батареи, то на отрицательном полюсе будет выделяться водород, на положительном — хлор.

Явление это называется — **электролизом**. Вещество, растворенное в воде, — **электролитом**.

Английский ученый Фарадей (Faraday, 1833 г.) открыл следующие законы электролиза, которые названы первым и вторым законами Фарадея.

1-й закон Фарадея. Количество веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

Пример. Когда через раствор электролита пройдет 96 494 кулона, на отрицательном электроде выделится 1,0076 г водорода, а на положительном — 35,457 г хлора. Если через раствор электролита пройдет 96 494·2 кулонов, то водорода и хлора выделится двойное количество и т. д.

2-й закон Фарадея. Если через раствор электролита пройдет 96 494 кулона, то из разных электролитов на полюсах выделяются количества, эквивалентные одному граммоатому водорода. Они называются **электрохимическими грамм-эквивалентами**.

Примеры. 96 494 кулона из водных растворов солей Na , K , Cu , Hg , Bi , Fe , Sn выделяют следующие количества металлов:

	Электро- хими- ческий экви- валент (в г)	Точный атомный вес ($O = 16$) 1933 г.
$\text{Na} \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	23	22,997
$\text{K} \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	39,10	39,10
Cu (из солей ряда окись)	<u>63,57</u> 2	63,57
Fe (из солей ряда окиси)	<u>55,84</u> 2	55,84
Hg (из солей ряда окиси)	<u>200,6</u> 2	200,61
Bi („ „ „ „ „)	<u>209,0</u> 3	209,00

	Электрохимический эквивалент (в г)	Точный атомный вес (O=16) 1933 г.
Fe (из солей ряда окиси)	55,84 3	55,84

Sn („ „ „ „)	118,7 4	118,7
Sn („ „ „ „ закиси)	118,7 2	118,7

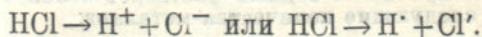
96 494 кулона из водных растворов хлористых, бромистых, иодистых и сернистых солей выделяют следующее количество неметаллов:

Cl	35,46	35,457
Br	79,92	79,916
I	126,92	126,92
S	32,06 2	32,06

Электрохимические эквиваленты или совпадают с атомным весом, или равны атомному весу, деленному на валентность.

Теория электролитической диссоциации. Закон Фарадея в связи с наблюдениями другого рода привели Аррениуса (Arrhenius, 1887 г.) к следующей схеме состояния электролитов в растворе и к следующей схеме электролиза.

Электролит, напр., HCl, в водном растворе разложен на атом водорода, несущий *положительный элементарный заряд*, и атом хлора, несущий *отрицательный элементарный заряд*, т. е. при растворении в воде происходит следующий процесс:



Во втором обозначении, которое более удобно, точка обозначает элементарный положительный заряд, а черточка — элементарный отрицательный заряд

Элементарным зарядом называется *минимальный заряд* положительного или отрицательного электричества, могущий существовать в природе. Он называется еще *единицей положительного или отрицательного электричества*.

Азотнокислое серебро AgNO_3 при растворении в воде распадается по схеме:



Атомы и группы атомов, несущие заряды, называются *ионами*. Ионы, зарженные положительно и при электролизе движущиеся к отрицательному полюсу, называются *катионами* ($\text{H}^\cdot, \text{Ag}^\cdot, \text{Na}^\cdot$ и др.); ионы, зарженные отрицательно и движущиеся при электролизе к положительному полюсу, называются *анионами* [Cl' , $(\text{NO}_3)'$].

Атомы и группы атомов, несущие электрические заряды, резко отличаются своими свойствами от соответствующих атомов и групп, не несущих электрических зарядов.

Так, ион H^+ хорошо растворим в H_2O . Если нейтрализовать его положительный заряд, он станет нейтральным и сейчас же произойдет реакция: $H + H \rightarrow H_2$ (водород-газ). Так как H_2 плохо растворим в воде, он выделяется из раствора.

Ион Cl^- бесцветен, без запаха, хорошо растворим в воде. Когда Cl^- теряет свой заряд, происходит реакция: $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ (хлор-газ).

Газ хлор желто-зеленого цвета, удущивого запаха, трудно растворим в воде.

2 иона (NO_3^-), теряя 2 заряда, тотчас же реагирует по уравнению:



Не все ионы несут один элементарный заряд. Ионы Cu^{++} , Zn^{++} , Hg^{++} и др. несут по два положительных заряда. Это — ионы тех металлов, для которых электрохимический эквивалент равен атомному весу, деленному на два.

Ионы Al^{+++} , Bi^{+++} и др. несут три положительных заряда. Это — ионы тех металлов, электрохимический эквивалент которых равен атомному весу, деленному на 3.

Ион Sn^{++++} несет четыре положительных заряда. Для олова химический эквивалент равен атомному весу, деленному на 4.

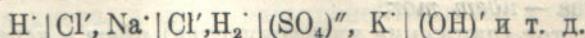
Аналогично известны анионы: $(SO_4)^{--}$, $(CO_3)^{--}$, $(PO_4)^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$.

Процесс расщепления молекулы в водном растворе на две половины — положительную и отрицательную — называется **электролитической диссоциацией**. Молекулы, способные распадаться в растворе на ионы, называются **электролитами**, напр., HCl , $NaCl$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ — **электролиты**. Они в водном растворе распадаются на ионы и подвергаются **электролизу**, проводя электрический ток, как говорят, **электролитически**.

Не все вещества **электролиты**, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (тростниковый сахар), C_2H_5OH (виный спирт) и др. неспособны ни в водных растворах, ни в растворах других растворителей распадаться на ионы и подвергаться **электролизу**. Они называются **неэлектролитами**.

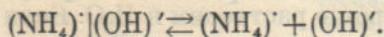
Между **электролитами** и **неэлектролитами**, как между веществами растворимыми и нерастворимыми, нельзя провести резкой границы; при уточнении методов исследования те вещества, которые раньше считались **неэлектролитами**, оказались способными проводить ток **электролитически**, хотя и в слабой степени. Поэтому, может быть, вернее было бы делить вещества на сильные и слабые **электролиты**, или **электролиты** и **практически неэлектролиты**. Понятие совершенный **неэлектролит** есть такое же понятие, как идеальный газ.

Для отличия **электролитов** от **неэлектролитов** будем для **электролитов** употреблять следующие обозначения:



Эти обозначения указывают: 1) что данное вещество **электролит**; 2) на какие ионы оно диссоциирует.

Обычно электролит не целиком распадается на ионы, а устанавливается равновесие между ионами и нейтральными молекулами по схеме, напр.,



Знак \rightleftharpoons называется знаком обратимости; он обозначает, что в единицу времени столько же нейтральных молекул распадается на ионы, сколько нейтральных молекул образуется из ионов.

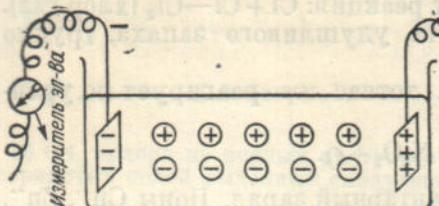


Рис. 9. Распределение ионов до электролиза.

Степень разбавления, при которой наступает полная диссоциация, для различных электролитов различна; так, при растворении граммомолекулы $\text{H}^+ \text{Cl}'$, $\text{K}^+ (\text{OH})'$, $\text{Ag}^+ (\text{NO}_3)'$ в 10 л оказывается разложенными на ионы 90 % всех введенных в раствор молекул; эти вещества называются *сильными электролитами*.

При растворении же граммомолекулы аммиака в 10 л оказываются диссоциированными только 1,3%; при растворении граммомолекулы $\text{H}^+ (\text{CN})'$ в 10 л оказываются диссоциированными только 0,008%.

Аммиак, $\text{H}^+ (\text{CN})'$ и подобные им электролиты называются *слабыми электролитами*.

Теория электролиза.

Согласно Аррениуса, ионы, напр., $\text{H}^+ \text{Cl}'$, беспорядочно распределены в

жидкости. Когда в раствор вносятся электроды, соединенные с электрической батареей, ионы распределяются, как показано на рис. 9, и начинают двигаться (см. рис. 10).

Анионы, обозначенные на рис. 9 минусами, движутся к положительному полюсу (см. рис. 10), катионы (обозначены плюсами) — к отрицательному. Здесь они теряют свои заряды, нейтрализуя соответствующие количества электрического заряда на полюсах (см. рис. 11), вследствие чего в проводах происходит движение электричества — *идет ток*.

Очевидно, ток (движение электричества) *идет и через раствор*; именно, ионы хлора, нагруженные отрицательными зарядами, движутся к положительному полюсу (аноду) и там свои заряды

Чем больше разбавлен раствор, тем меньше в такой равновесной системе нейтральных молекул. Наконец, при известном разбавлении их становится так мало, что ими можно пренебречь и считать, что в растворе практически находятся только одни ионы.

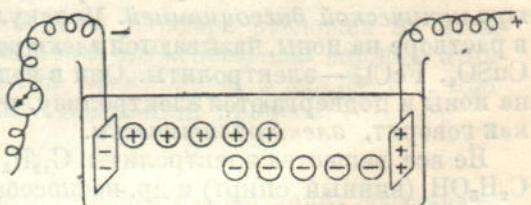
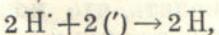
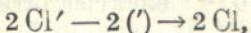


Рис. 10. Распределение ионов во время электролиза.

отдают аноду; в это же время ионы водорода, нагруженные положительными зарядами, движутся к отрицательному полюсу (катоду) и там берут отрицательные заряды, накопившиеся на катоде. Движение электричества (электрический ток) через раствор происходит здесь при помощи ионов и сопровождается выделением на электродах ионов, перешедших в нейтральные атомы или нейтральные атомные группы (см. рис. 11), т. е. на отрицательном полюсе происходит процесс:



а на положительном — процесс:



На отрицательном полюсе ионы H' приобретают отрицательные заряды, вследствие чего становятся нейтральными атомами водорода, а на положительном — ионы Cl' теряют свои отрицательные заряды, переходя в состояние нейтральных атомов хлора.

На электродах выделяются свободный водород и свободный хлор:

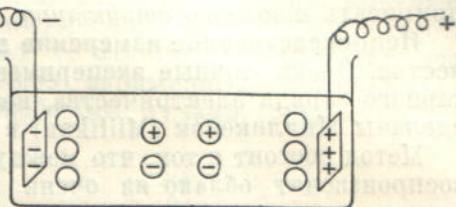
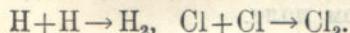


Рис. 11. Распределение ионов после электролиза.

Вычисление заряда иона. Когда по проводнику пройдет 96 494 кулона электричества, то это, очевидно, то количество электричества, которое собрано, вследствие разряда грамм-эквивалента ионов. Напр., в случае $\text{H}'|\text{Cl}'$, если по проводу, который соединен с отрицательным полюсом, продвинется 96 494 кулона, то это количество отрицательного электричества продвинулось потому, что на отрицательном электроде 96 494 кулона положительного электричества нейтрализовало столько же кулонов отрицательного электричества. Но эти 96 494 кулона переданы граммоатому водорода, т. е. $6,06 \cdot 10^{23}$ атомам водорода, заряженным каждым определенным количеством положительного электричества. Отсюда заряд каждого атома водорода (иона водорода):

$$\frac{96\,494}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,592 \cdot 10^{-19} \text{ кулонов},$$

или

$$4,774 \cdot 10^{-10} \text{ электростатических единиц.}$$

Заряд хлора, в силу электронейтральности раствора $\text{H}'|\text{Cl}'$, очевидно, должен составлять: $4,77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц.

Если проведем громадное количество определений зарядов ионов, мы никогда не найдем заряда меньше $\pm 4,774 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц. Поэтому заряд $\pm 1,592 \cdot 10^{-19}$ кулонов равный $\pm 4,77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, называется *элементарным электрическим зарядом*. Это — *минимальный заряд* положительного и отрицательного электричества, встречающийся в природе.

Аналогично, из электрохимических эквивалентов меди, алюминия, олова легко вычислить, что ион *меди* несет два элементарных заряда (Cu^{++}), ион *алюминия* — три (Al^{+++}), ион *олова* — четыре (Sn^{++++}), т. е. заряд на ионе накапливается не непрерывно, а порциями в $\pm 4,77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц.

Здесь мы имеем закон, аналогичный закону химических паев. Тот факт, что в природе существует минимальный электрический заряд и что накопление электрического заряда происходит порциями, говорит о том, что электричеству, как и материи, нужно присоединять *атомную структуру*.

Непосредственное измерение элементарного заряда электричества. Очень точные экспериментальные определения элементарного заряда электричества, независимо от электролиза, были сделаны Милликеном (Millikan) в 1912 г.

Метод состоит в том, что между двумя дисками конденсатора воспроизводят облако из очень мелких капелек масла и при помощи микроскопа наблюдают их падение: 1) когда они не заряжены и падают только под влиянием силы тяжести, и 2) когда они заряжены и падают в электрическом поле.

Скорость свободного падения незаряженной капельки масла, происходящего под влиянием только силы тяжести, прямо пропорциональна массе капельки и обратно пропорциональна трению. Если же капельке и дискам конденсатора сообщить электрический заряд (напр., путем освещения на мгновение ультрафиолетовыми лучами), то скорость падения будет зависеть не только от массы капельки и трения, но также еще и от силы электрического поля и от электрического заряда капельки.

Так как масса капельки и коэффициент трения могут быть определены, а величина электрического поля известна, то по изменению скорости падения капельки или по остановке ее падения (электрическое поле устанавливают так, чтобы оно действовало в направлении противоположном действию силы тяжести) можно вычислить заряд, сообщенный капельке.

Оказалось, что минимальный заряд, который можно сообщить капельке, есть $4,774 \cdot 10^{-10}$ CGSE (электростатических единиц), или $1,592 \cdot 10^{-20}$ CGSM (электромагнитных единиц), или $1,592 \times 10^{-19}$ кулонов.

Вместе с тем оказалось, что капельке можно сообщить заряд или в $4,774 \cdot 10^{-10} \cdot n$ электростатических единиц, или в $4,774 \cdot 10^{-10} \cdot n$, где n — целое число.

Опыты Милликена подтверждают в полной мере сделанный выше вывод об атомной структуре электричества.

Вычисление числа Лошмидта по элементарному электрическому заряду. Когда при электролизе на отрицательном электроде выделяется 1,0078 г водорода, то эти N ионов водорода, из которых каждый несет один элементарный положительный заряд, на отрицательном полюсе нейтрализуют N элементарных зарядов, которые в сумме составят 96 494 кулона. Так как элементарный электрический заряд по определениям Милликена равен $1,592 \cdot 10^{-19}$ кулонов, то

$$\frac{96 \cdot 494}{1,592 \cdot 10^{-19}} = 6,062 \cdot 10^{23}.$$

Число $6,062 \cdot 10^{23}$ считается наиболее точным среди чисел, определенных другими методами (см. табл. 19), и принимается как наиболее вероятное значение для числа Лошмидта.

Электроны, положительные лучи и лучи Рентгена

Открытие электронов. Если из стеклянной трубы выкачаем воздух и пропустим ток от электрической батареи при разности потенциалов 3000—40 000 вольт, то заметим, что из катода выбрасывается поток отрицательно заряженных частиц (см. рис. 12). Они называются *катодными лучами*, β -лучами или *электронами*.

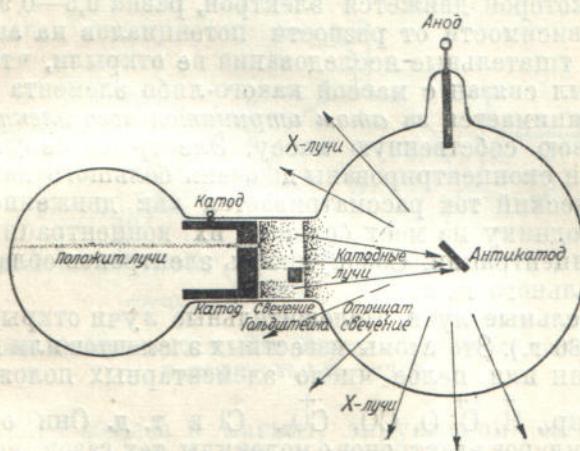


Рис. 12. Трубка Крукса.

Если просверлить катод, то можно заметить еще другого рода лучи — поток частиц, заряженный положительно. Они называются *лучами Гольдштейна*, *положительными лучами* или *каналовыми лучами*. Наконец, стеклянные стенки сами являются источником лучей, которые называются *X-лучами* или *лучами Рентгена*.

Электроны. Исследования Томсона (1897 г.), пополненные исследованиями других авторов, дали следующие константы для электрона.

Заряд электрона: $4,774 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц.
Относительная масса покоящегося электрона равна:

$$\frac{\text{масса атома водорода}}{1843} = 0,06054 (O=16).$$

Абсолютная масса покоящегося электрона равна $8,996 \cdot 10^{-28}$ г.

Масса электрона электромагнитного происхождения зависит от скорости его движения. При средних скоростях ее можно считать постоянной. При скорости 1000 км/сек и выше масса электрона начинает возрастать, сначала медленно, потом все скорее и скорее и, наконец, делается бесконечно большой, когда скорость электрона достигает скорости света. Скорость электрона, впрочем никогда не достигает скорости света. Согласно Эйнштейна зависимость массы от скорости выражается следующим образом:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

где m_0 — масса покоящегося электрона, v — скорость движения электрона, c — скорость света. Для различных скоростей электрона вычисляются следующие массы:

Скорость	0,59 c;	0,72 c;	0,83 c;	0,91 c;	0,94 c.
Масса (O=16)	0,00057;	0,00065;	0,00082;	0,00126;	0,00155.

Диаметр электрона порядка $1 \cdot 10^{-13}$ см; форма — эллипсоид; скорость, с которой движется электрон, равна 0,5—0,9 скорости света — в зависимости от разности потенциалов на аноде и катоде. Самые тщательные исследования не открыли, чтобы заряд электрона был связан с массой какого-либо элемента и поэтому электрон принимается за атом отрицательного электричества, имеющего свою собственную массу. Электроны берутся из катода, где они сконцентрированы до очень большого напряжения.

Электрический ток рассматривается как движение электронов по проводнику из мест большей их концентрации в места меньшей концентрации. Совокупность электронов обладает свойствами идеального газа.

Положительные лучи. Положительные лучи открыты Гольдштейном (1886 г.). Это атомы известных элементов или молекулы, несущие один или целое число элементарных положительных зарядов. Напр., H, C, O, CO, CO₂, Cl и т. д. Они образуются вследствие ударов электронов о молекулы тех газов, которые остались еще в трубке (рис. 12), о молекулы самого анодата и тех веществ, которые нанесены на анодат.

Лучи Рентгена. Это обычные лучи только с очень короткой длиной волны. Длина волн в 600—3000 раз менее самых коротких световых волн (ультрафиолетовых). Лучи Рентгена возникают как результат ударов электронов о стекло.

ЛИТЕРАТУРА

Милликен, Электрон, 1923.

Меншуткин Б. Н., Частица и атом в химии.

Томсон, Электрон в химии, 1927.

Новые методы определения атомных весов. Изотопия

Метод положительных лучей. Дж. Дж. Томсон (J. J. Thomson) в 1911 г. построил прибор, который ему дал возможность определять атомные веса с точностью до 1% , с самыми незначительными количествами вещества.

Прибор представляет собой обычную рентгеновскую трубку. (рис. 13), в которой катод сделан из свинца с длинным и тонким каналом и к которой приделана фотографическая камера.

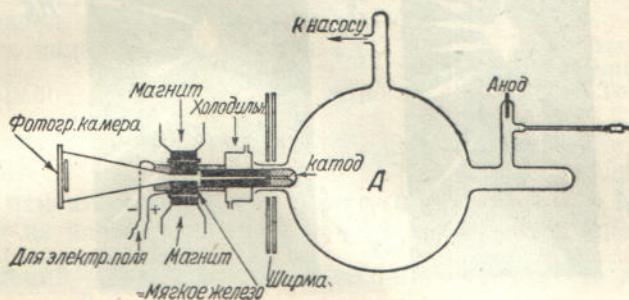


Рис. 13. Прибор Дж. Дж. Томсона для исследования положительных лучей.

Куски мягкого железа и магнит, окружающие катод, предназначаются для того, чтобы образовать электрическое и магнитное поля. Работа с этим прибором производится следующим образом.

Допустим, что прибор наполнен воздухом. Тогда выкачивают из него воздух до пределов возможного (несколько тысячных долей мм ртутного столба) и затем пускают ток при разности потенциалов 30 000—50 000 вольт. Через узкое отверстие катода по направлению к фотографической пластинке начнет двигаться поток заряженных положительно атомов, а именно указанных дальше атомов и молекул в состоянии ионов, обладающих различным зарядом и различной массой, т. е. различным $\frac{m}{e}$, где

e — заряд, m — масса атома.¹

Ионы . .	O^{++}	O^+	O_2^+	N^+	C^{++}	C^+	CO_2^+	H^+	H_2^+
$\frac{m}{e}$. . .	8	16	32	14	6	12	44	1,0078	2,0158.

— Водород произошел от разложения следов оставшейся влаги, углерод — от разложения следов CO_2 ; кислород и азот — из воздуха; кроме того здесь находятся всегда атомы ртути (из ртутного насоса), несущие от 1 до 8 положительных зарядов. В большинстве случаев атомы несут два заряда, молекулы же всегда только один.

РНПОТОЕН. ПОСЭД

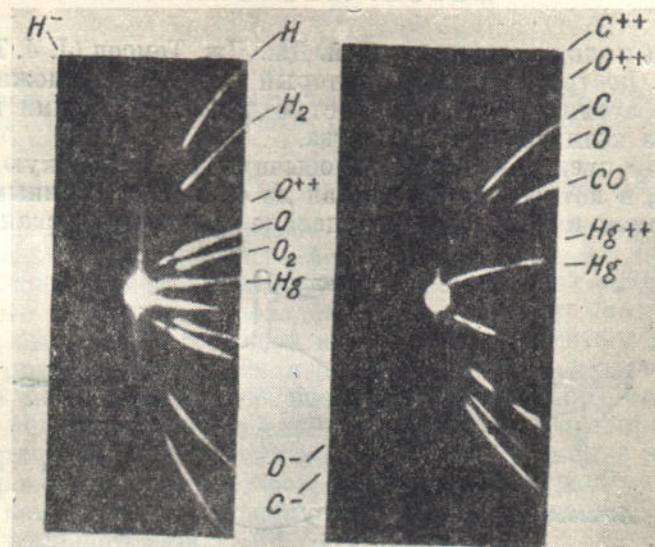


Рис. 14. Фотография парабол, получаемых в приборе
Дж. Дж. Томсона.

Одни и те же ионы, т. е. ионы одинаковых $\frac{m}{e}$, движутся с различной скоростью. Если электрическое и магнитные поля не приведены в действие, то пучок ионов в центре фотографической пластиинки дает пятно. Если оба поля приведены в действие, то пути ионов с различным $\frac{m}{e}$ отклоняются друг от друга.

Каждый поток частичек одинакового $\frac{m}{e}$, но различной скорости дает на пластинке одну и ту же параболу (см. рис. 14).

¹ $\frac{m}{e}$, очевидно, масса, связанная с элементарным положительным зарядом.

На фотографической пластинке получается следующая картина (рис. 15). Парабола pp' есть парабола частиц одинакового $\frac{m}{e}$, но двигающихся с различной скоростью. Другие параболы соответствуют частичкам других отношений $\left(\frac{m}{e}\right)'$, двигающихся также с различными скоростями.

Если обратим поля магнитное и электрическое, то получим параболы rr' и ss' , которые точно соответствуют параболам над осью x .

Измерением отрезков pn и qn точно определяют отношение

$$\left(\frac{m}{e}\right) : \left(\frac{m}{e}\right)' \text{ для парабол } pp' \text{ и } qq'.$$

Если для одной из парабол, напр., параболы для ионов H^+ , отношение $\frac{m}{e}$ известно, то легко

вычисляются $\frac{m}{e}$ и для всех других парабол.

Пусть измерение дало для одной параболы число $\frac{m}{e} = 7$, для

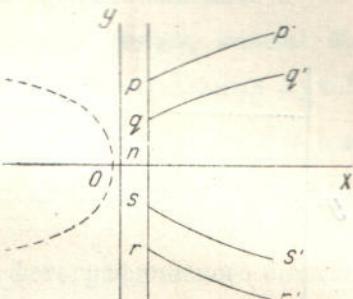


Рис. 15. Параболы на фотографической пластинке в приборе Дж. Дж. Томсона.

другой $\frac{m}{e} = 14$. Отсюда мы заключаем, что парабола pp' есть парабола ионов N^{++} , а парабола qq' — парабола ионов N^+ , так как ни один из известных элементов не может дать еще таких же соотношений $\frac{m}{e}$. Отсюда мы заключаем также, что атомный вес азота есть точно (до 1%) 14 (в связи с тем, что нам известно об азоте).

Если для исследования берется нелетучее соединение, напр., соль, то наносят ничтожное количество соли на катод. Положительно заряженные ионы образуются вследствие потери нейтральными атомами электронов; но, как это происходит, пока неизвестно.

Обоснование метода парабол. Теоретическое обоснование метода парабол состоит в следующем.

Если электрическое и магнитное поля не приведены в действие, то весь пучок положительных лучей на фотопластинке даст пятно θ (рис. 16).

Если же привести в действие электрическое поле, то положение пятна для лучей определенной скорости (v) и определенного отношения между массой и зарядом $\frac{m}{e}$ переместится вдоль оси x согласно закона:

$$x = K_x \frac{e}{mv^2}. \quad (22)$$

Если привести в действие магнитное поле, то для того же пучка лучей перемещение произойдет вдоль оси y согласно закона:

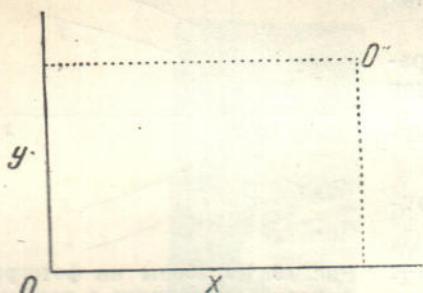
$$y = K_y \frac{e}{mv}. \quad (23)$$

K_x и K_y — постоянные, зависящие от конструкции прибора, силы электрического и магнитного полей и т. д.

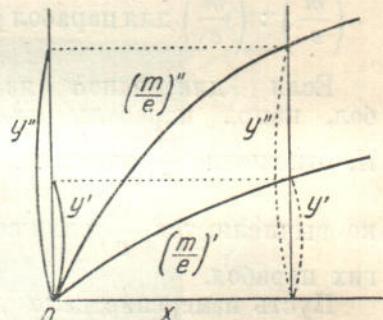
Если одновременно заставить работать электрическое и магнитное поля, то пятно займет положение O'' .

Исключив v из уравнений (22) и (23), получим:

$$\frac{m}{e} = \frac{K_x}{K_y^2} \cdot \frac{x}{y^2}, \quad (24)$$



Фиг. 16.



Фиг. 17.

Так как для каждого рода движущихся частиц, с какой бы скоростью они ни двигались, $\frac{m}{e}$ остается постоянным, то, как это следует из уравнения (24), остается постоянным и $\frac{x}{y^2}$, а это означает, что все частички одинакового $\frac{m}{e}$, но движущиеся с различными скоростями, дадут на фотопластинке параболу, так как отношение осей $\frac{x}{y^2} = \text{const}$ характерно именно для параболы.

На рис. 17 даны две параболы: одна, образованная ионами отношения $(\frac{m}{e})'$, и другая — ионами отношения $(\frac{m}{e})''$. Из уравнения (24) следует:

$$\left(\frac{m}{e}\right)' : \left(\frac{m}{e}\right)'' = (y'')^2 : (y')^2. \quad (25)$$

Таким образом, достаточно на фотопластинке измерить отрезки y' и y'' , чтобы сравнить $\frac{m}{e}$ двух ионов, независимо от скорости их движения.

Очевидно, y' и y'' соответствуют qn и pn рис. 15.

Если среди парабол фотопластинки есть хотя бы одна, для которой отношение $\frac{m}{e}$ определено в абсолютных единицах, то по уравнению (25) мы

можем вычислить $\frac{m}{e}$ для всех других парабол. Отношение $\frac{m}{e}$ для ионов H^+ (1,0078) определено точно различными приемами и парабола $\frac{m}{e}$ для ионов H^+ всегда находится на фотопластинке (ионы H^+ происходят вследствие разложения паров воды, неизбежно находящихся в приборе).

Массоспектрограф Астона. Астон (Aston) в 1920 г. изменил прибор Дж. Дж. Томсона следующим образом. Узкое длинное отверстие в свинцовом катоде он заменил щелью с диафрагмой; магнитное и электрическое поля у него не в одной плоскости, как в приборе Дж. Дж. Томсона, а перекрещены. Поэтому отклонения, вызываемые полями, прямо противоположны и частицы одинакового $\frac{m}{e}$ собираются в одном фокусе, каковы бы ни были скорости их полета. Все пучки положительных лучей развертываются как бы в спектр.

Положение черточки в этом спектре позволяет очень точно вычислить $\frac{m}{e}$. Точность определения атомного веса этим прибором достигает 0,1%.

Рис. 18 дает схематически картину фотографического снимка в приборе Астона.

Впоследствии (1926—1930 г.) Астон настолько усовершенствовал свой прибор, что в лучших случаях он давал возможность определить атомный вес с точностью до четвертого десятичного знака; напр., последние определения Астона для атомного веса фосфора дают число $30,9825 \pm 0,0005$; для фтора — 19,0000 и т. д.

Изотопы. Исследования Астона показали, что хлор и все соединения хлора с металлами дают в приборе две черты: одну — соответствующую атому хлора с весом 35 и другую — соответствующую атому хлора с весом 37. Отсюда Астон заключил, что обыкновенный, известный нам хлор есть смесь двух хлоров разного атомного веса; именно, если смешаем 77 весовых частей хлора с атомным весом 35 и 23 весовых части хлора с атомным весом 37, то получим хлор с атомным весом 35,46. Хлористый натрий есть также смесь двух хлористых натриев, взятых в тех же отношениях.

В фотограмме (рис. 18) черта 35 принадлежит иону Cl^{35} , т. е. атому хлора, заряженному одним положительным зарядом, с атомным весом 35; черта 37 — атому хлора, заряженному одним положительным зарядом, с атомным весом 37; черта 36 — хлороводороду, образованному атомом хлора с атомным весом 35 (HCl^{35}); черта 38 — хлороводороду, образованному атомом хлора с атомным весом 37 (HCl^{37}).

Оба хлора и все соединения обоих хлоров идентичны по своим химическим свойствам и чрезвычайно мало отличаются друг от друга физическими свойствами, почему разделить их до сих пор не удалось. Метод положительных лучей — это первый

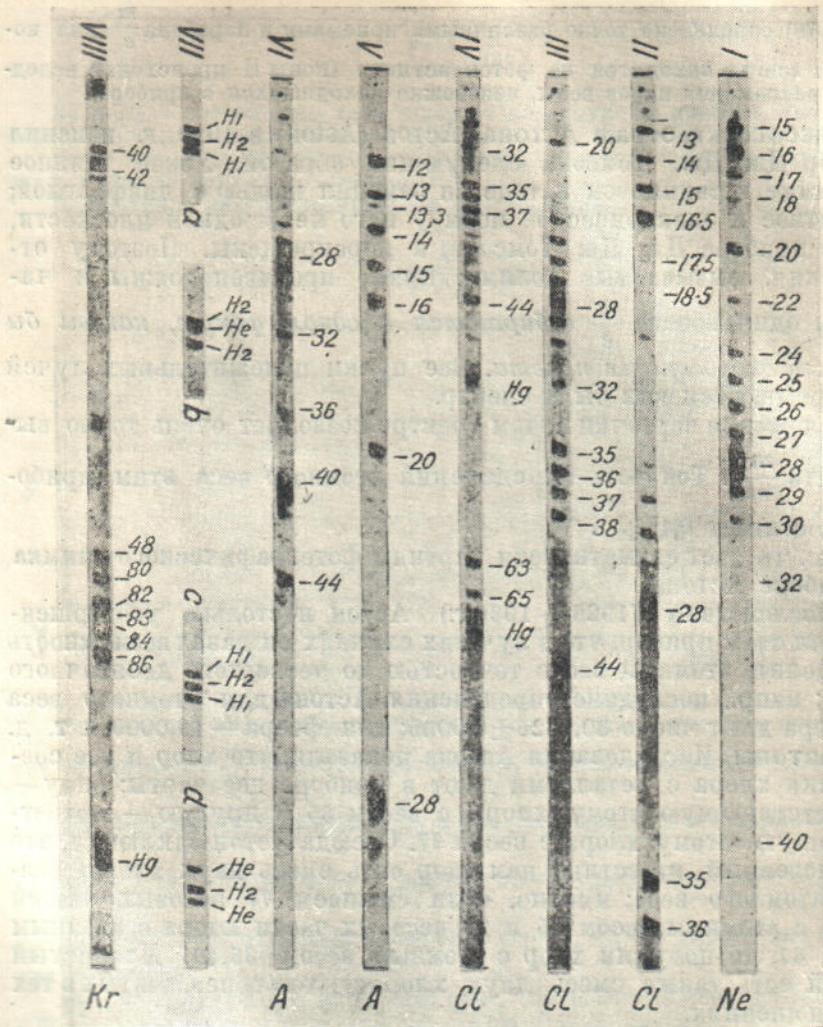


Рис. 18. Фотограмма массоспектров неона, хлора, аргона, криптона, водорода и гелия.

На спектре III и IV присутствуют частицы с массой 35 и 37, а также 36 и 38, соответственно атомам Cl³⁵ и Cl³⁷, и молекулам HCl³⁵ и HCl³⁷, но нет и намека на частицы с массой 35,46 (соединительный вес хлора). В спектре VI линия 36 показывает постоянное присутствие в аргоне нескольких процентов A³⁶ и наряду с ним A⁴⁰. Аналогично истолковываются и другие спектры.

и повидимому пока единственный метод, которым достоверно удается их разделить.

Оба хлора Астон назвал *изотопами*, т. е. занимающими одно и то же место в системе элементов. Изотопы обладают тождественными химическими свойствами; физические их свойства чрезвычайно близки; атомный вес различен; спектры отличны в тонких деталях.

Вначале прибор Астона давал для изотопов целые числа и потому первое время господствовало мнение, что атомные веса изотопов ($O \parallel 16$) суть целые числа. Но потом, с уточнением метода, оказалось, что они только близки к целым числам; напр., Cl^{35} на самом деле имеет массу 34,983; $Cl^{37} - 36,980$; $Li^6 - 6,012$; $Li^7 - 7,012$ и т. д.

С применением Астоном микрофотометра для измерения яркости линий, соответствующих в массоспектроскопе отделным изотопам, а также с применением для открытия изотопов полосатых спектров оказалось возможным, в одних случаях достаточно точно, в других—приблизительно, определить и содержание каждого изотопа в смеси.

Напр., водород-газ (H_2) представляет смесь молекул H^1H^1 , H^1H^2 и H^2H^2 . В такой смеси изотопа H^1 содержится 99,997%, остальное — изотоп H^2 . В соединениях лития изотопа $Li^{6,012}$ содержится 8,3%; изотопа $Li^{7,012}$ — содержится 91,7%; в хлоре — $Cl^{34,983}$ содержится около 75% и $Cl^{36,980}$ — около 25% и т. д.

Другие методы открытия изотопов. Метод Демпстера А (A. I. Dempster) состоит в том, что поток положительно или отрицательно заряженных частиц проходит сначала определенную разность потенциалов, затем вступает в равномерное магнитное поле, в котором частицы движутся по полуокружности радиуса r , после чего, пройдя вторую щель, ударяют в пластинку, соединенную с электрометром.

Для получения потока положительно и отрицательно заряженных частиц Демпстер накаливал платиновую проволоку или пластинку, поверхность которой была покрыта солью исследуемого элемента. Поток положительно заряженных частиц он получал, бомбардируя различные соли электронами в трубке Крукса.

Масса частицы (m) определяется как функция напряжения магнитного поля (H), радиуса (r) полуокружности, заряда частицы (e) и разности потенциалов ΔV , т. е.

$$m = \frac{H^2 r^2 e}{2 \Delta V}. \quad (26)$$

Работы Демпстера в общем подтвердили результаты, полученные Астоном. В частности им исследованы изотопы Mg, Li, Zn, Ca, K, Cu и др.

По методу массоспектографии работал еще Коста (J. L. Costa) в Париже, который исследовал изотопы лития.

Метод оптический, открытый Лумисом (Loomis) и Крацером (Kratzer), в 1920 г. и в самое последнее время применяемый с большим успехом целым рядом других исследователей, основан на том, что ротационно-вibrационный спектр смеси бинарных молекул, образованных атомом с массой m_1 и двумя изотопами с массами m_2' и m_2'' (напр., смесь HCl^{35} и HCl^{37}) содержит в спектре линии (вернее одну раздвоенную), соответствующие частотам колебаний v' и v'' , длинам волн λ' и λ'' , которые с массами изотопов m_2' и m_2'' связаны уравнением:

$$\frac{v'}{v''} - 1 = \frac{\lambda''}{\lambda'} - 1 = \frac{m_1}{2} \left(\frac{1}{m_2'} - \frac{1}{m_2''} \right). \quad (27)$$

Применив это уравнение к смеси $HCl^{35} + HCl^{37}$ и к полосе, расположенной около $\lambda' = 1,76 \cdot 10^4 \text{ \AA}$,¹ получим:

$$\lambda'' - \lambda' = \frac{1}{2} 1,76 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{1}{35} - \frac{1}{37} \right) = 23,54 \text{ \AA}.$$

Этим чрезвычайно чувствительным методом обычно измеряют разницу $\lambda'' - \lambda'$ и вычисляют $m_2' - m_2$.

Этим же методом Джик (Jiaque) и Джонстон (Jonston) в 1929 г. открыли изотопы кислорода O^{18} и O^{17} , концентрация которых в кислороде настолько мала, что даже в усовершенствованном приборе Астона их трудно было заметить. Юрей (H. C. Urey) в 1932 г. открыл этим методом изотоп водорода H^2 , который находится в водороде в количестве 0,003%. Наконец, этим же методом были открыты изотопы: C^{13} , N^{15} и подтверждено существование изотопа C^{19} .

Магнитно-оптический метод, разрабатываемый Эллисоном (Alisson) и его учениками (с 1932 г.) и при помощи которого открыты эка-иод (алабамий и эка-цезий (виргиний) и целый ряд новых изотопов, пока еще не проверен.

Явление изотопии как общее явление. При дальнейшем исследовании оказалось, что явление изотопии есть общее явление. Не найдено изотопов для сравнительно небольшого количества атомов, напр., He, F, Na, P, As и др.; в громадном же большинстве случаев, то, что мы называли химически индивидуализированным атомом, в действительности есть смесь атомов по химическим свойствам идентичных, но различных по массе. Тот атомный вес, который мы определяем химическими приемами, есть *арифметическое среднее из масс атомов, образующих данную смесь*.

Приходится, таким образом, констатировать, что химические свойства атома не связаны с его массой. Атомов с определенным комплексом химических свойств (определенной химической индивидуальности) может быть несколько, отличающихся друг от друга своей массой; они называются *изотопами*.

Понятие „химический элемент“, очевидно, тождественно с понятием атома.² Следовательно, под названиями, напр. хлор, свинец, ргуть и т. д. нужно понимать не какой-нибудь определенный атом, а определенный комплекс химических свойств — *химический тип*. Хлором, очевидно, нужно назвать и хлор с массой 34,983, и хлор с массой 36,980; литием нужно назвать и литий с массой 6,012 и литий с массой 7,012 и т. д.

Название химического элемента и его символ, таким образом, объединяют целую группу (серию) атомов — она называется *плетой* — химические свойства которых идентичны. Итак, если мы говорим „хлор“ и пишем Cl, мы под этим подразумеваем все атомы, обладающие определенной совокупностью определенных химических свойств. Это термин и символ определенного химического типа. Если же мы желаем говорить о конкретном атоме хлора, мы должны указать еще его массу; мы должны писать Cl^{34,983} или Cl^{36,980}. В практике хлором мы называем смесь изотопов хими-

¹ \AA — единица длины, называемая Онгстрем.

² Вернее — атомного ядра (см. главу о строении атомов).

ческого типа хлора, цинком — смесь изотопов химического типа цинка, ртутью — смесь изотопов химического типа ртути и т. д.

Очевидно, тот атомный вес, который мы определяем химическими приемами, есть среднее из масс атомов, образующих смесь. Так, практически находимый обычными приемами атомный вес хлора ($O=16$) 35,457 слагается из суммы: $34,983 \cdot 0,75 + 36,980 \cdot 0,25$ (75 и 25 — это процент содержания первого и второго изотопа в естественной смеси).

Изотопы и закон Проута. Массовый номер. То обстоятельство, что массы изотопов очень близки к целым числам, затем открытие закона эквивалентности массы и энергии, наконец, раскрытие тайны строения атомов, привели к заключению, что гипотеза Проута верна и что все атомы образовались уплотнением водорода.

Если масса сложного атома не есть кратное массы атома водорода, то это только потому, что при реакции образования атомов из водорода выделяется грандиозное количество энергии; напр., масса атома гелия — 4,002, т. е. близка к $1,0078 \cdot 4 = 4,0312$. Потеря в массе 0,0292, т. н. дефект массы, указывает только на то, что при образовании граммоатома гелия выделяется $0,0292 \cdot 9 \cdot 10^{20}$ эргов энергии, а это в свою очередь указывает на то, что атом гелия должен быть чрезвычайно прочен.

Чтобы характеризовать данный изотоп, обыкновенно указывают не его подлинную массу (так как во многих случаях масса не определена с достаточной точностью), а предполагаемое число атомов водорода, из которых он сложен. Это число называется **массовым номером**.

Таким образом, атом характеризуется символом, определяющим химический тип атома, и его массовым номером, определяющим число атомов водорода, из которых он сложен. Массовый номер определяет приблизительно и массу атома; напр., B^{10}, B^{11} обозначают, что существуют два атома химического типа бора: один сложен из 10, другой из 11 атомов водорода. Масса первого близка к 10 (точно 10,0135), масса второго близка к 11 (точно 11,0101). Изотопы типа Fe обозначаются так: Fe^{54} и Fe^{56} , и т. д.

Изобары. Атомы, обладающие одинаковым массовым номером, но принадлежащие к различным химическим типам, называются **изобарами**; напр., Cd^{114} и Sn^{114} ; Cl^{39} и K^{39} ; Cr^{54} и Fe^{54} , и т. д. Явление изобарии встречается реже явления изотопии.

Разделение изотопов. Попытки разделить изотопы на основании их химических свойств не могут дать результатов, так как химические свойства их тождественны.

Попытки разделить изотопы на основании их физических свойств дали до сих пор очень слабые результаты.

Гаркинсу (Harkins, 1920 г.) путем многократного продавливания хлор-газа через пористые глиняные трубы удалось разделить хлор на две фракции, немногого отличающиеся по своей плотности.

Гаркинсу и Мулликену (Harkins, Mulliken, 1922 г.) удалось отчасти разделить путем дифузии через пористые перегородки хлороводород.

Путем фракционированной перегонки ртути при низкой температуре *Бронштедту и Гевези* (Brönstedt und Hewesy, 1922 г.) удалось отчасти разделить изотопы ртути. Так, ими получены фракции ртути плотности 0,99995 и 1,00023, принимая за 1 нормальную плотность. Это соответствует изменению атомного веса на 0,1.

Гевези и Лекштруа (1928 г.) путем дестилляции металла калия, представляющего смесь K^{39} и K^{41} , получили фракцию соответствующую обогащению изотопом K^{41} на 4,8%.

Уошбран и Юрей (Washburn and Urey) в 1932 г. обратили внимание на то, что в ячейках электролизеров, в которых в течение нескольких лет производился электролиз воды, накопилась вода H^2H^2O , т. е. образованная изотопом водорода H^2 .

Льюис (Lewis) и *Макдональд* (Makdonald) в Калифорнии, исходя из этого указания, произвели в 1933 г. опыты концентрирования соединения H^2H^2O в воде при помощи последовательного электролиза. 10 л воды они доводили до объема 0,5 см³. Получена была вода уд. в. 1,035. В такой воде 31,5% всего водорода должно состоять из изотопа H^2 . Доведя путем электролиза 20 л воды до объема 0,5 см³, они в другом опыте получили воду уд. в. 1,073. В этой воде 65,7% всего водорода должны состоять из изотопа H^2 . *Webb* (1934) основал в Berkeley лабораторию „California Isotope Co“, которая в неделю выпускает 4 грамма 99,5% H^2H^2O по цене 80 долларов за грамм.

В природе в отдельных случаях произошло разделение изотопов. Так, свинец, получаемый из урановых минералов, имеет атомный вес 206,06; свинец, получаемый из ториевых минералов, имеет атомный вес 207,90; свинец, получаемый из нерадиоактивных минералов, имеет атомный вес 207,2.

Пример Pb давал повод думать, что минералы различного происхождения образованы различными изотопами или смесями изотопов в различных отношениях. Мысль эта проверялась многими исследователями.

Так *Ричардс* (Richards) и его сотрудники с чрезвычайной точностью определяли атомные веса меди, серебра, натрия и кальция, причем исходным материалом служили им минералы из различных частей света или различного происхождения.

Бакстер (Baxter, 1921 г.), *Гровер* (Grover), *Парсонс* (Parsons), *Торвальдсен* (Throwalldsen) сравнивали атомный вес железа и никеля из метеоритов и из минералов земного происхождения. *Гледич* (Gleditsch) и *Кюри* (M-me Curié) в 1921 г. сравнивали хлор из минералов древнего происхождения с хлором из морской воды. *Негер* и *Дикстрн* (Jäger u. Dykstrn) в 1925 г. сравнивали атомный вес кремния из 12 разнообразных минералов, взятых из различных частей света.

Таблица 27

Таблица масс атомов, включая изотопы по работам до конца 1932 г.¹

Порядковый номер, соответствующий названию и символу, характеризует химический тип данной плеяды атомов. Каждый отдельный атом характеризуется символом типа (или порядковым номером) и массовым номером. В скобках взяты числа, вызывающие сомнения. Изобары условно набраны курсивом; типы, не имеющие изотопов—жирным шрифтом.

Порядковый номер	Название химического типа	Символы отдельных атомов	Атомные веса (массы) отдельных атомов $O^{16}=16,0000$	Процентное содержание в естественной смеси	Средний атомный вес по международной таблице 1932 г. $O=16,0000$
0	Нейтрон	n (ω)	1,065 (1,012)	—	—
1	Водород	H ¹	1,00778	99,997	1,0078
"	"	H ²	2,01351	около 0,003	
"	"	H ³	—	—	
2	Гелий	He ⁴	4,00216	—	4,002
"	"	He ³	—	—	
3	Литий	Li ⁶	6,012	8,3	
"	"	Li ⁷	7,012	91,7	6,928
4	Бериллий	(Be ⁸)	—	около 0,05	
"	"	Be ⁹	—	99,95	9,02
5	Бор	B ¹⁰	10,0135	20,8	
"	"	B ¹¹	11,0110	79,4	10,82
6	Углерод	C ¹²	12,0016	99,75	
"	"	C ¹³	—	0,25	12,00
7	Азот	N ¹⁴	14,018	99,7	
"	"	N ¹⁵	—	0,3	14,008
8	Кислород	O ¹⁶	16,0000	99,80	
"	"	O ¹⁷	—	0,03	
"	"	O ¹⁸	17,991±0,01	0,16	16,0000
9	Фтор	F ¹⁹	19,0000	—	19,00
10	Неон	Ne ²⁰	—	около 88	
"	"	Ne ²¹	—	2	
"	"	Ne ²²	—	около 10	
11	Натрий	Na ²³	—	—	22,997
12	Магний	Mg ²⁴	—	около 78	
"	"	Mg ²⁵	—	11	
"	"	Mg ²⁶	—	11	
13	Алюминий	Al ²⁷	—	—	26,97
14	Кремний	Si ²⁸	—	около 96	
"	"	Si ²⁹	—	" >2	
"	"	Si ³⁰	—	" <2	28,06

¹ Из обзорной работы О. Нахна, помещенной в январской книжке "Известий Немецкого химического общества". Международная атомная комиссия ссылается на эту работу.

Продолж. табл. 27

Порядковый номер	Название химического типа	Символы отдельных атомов	Атомные веса (массы) отдельных атомов $O^{16}=16,0000$	Процентное содержание в естественной смеси	Средний атомный вес по международной таблице 1933 г. $O=16,0000$
15	Фосфор	P ³¹	30,9825	—	31,02
16	Сера	S ³²	—	около 97	
"	"	S ³³	—	" 0,8	32,06
"	"	S ³⁴	—	" 2,2	
17	Хлор	Cl ³⁵	31,983	" 75	
"	"	Cl ³⁷	36,980	" 25	35,457
"	"	Cl ³⁹	—	очень мало	
18	Аргон	A ³⁶	(35,976)	около 1	
"	"	A ⁴⁰	39,971	" 99	39,944
19	Калий	K ³⁹	—	" 95	
"	"	K ⁴¹	—	" 5	39,10
20	Кальций	Ca ⁴⁰	—	" 98,5	
"	"	Ca ⁴⁴	—	" 1,5	40,08
21	Скандий	Sc ⁴⁵	(44,968)	—	
22	Титан	Ti ⁴⁸	—	—	45,10
"	"	(Ti ⁵⁰)	—	—	
23	Ванадий	V ⁵¹	—	—	47,90
24	Хром	Cr ⁵⁰	—	4,9	
"	"	Cr ⁵²	51,948	81,6	52,01
"	"	Cr ⁵³	—	10,4	
"	"	Cr ⁵⁴	—	3,1	
25	Марганец	Mn ⁵⁵	—	—	54,93
26	Железо	Fe ⁵⁴	—	около 5	
"	"	Fe ⁵⁶	—	" 95	55,84
27	Кобальт	Co ⁵⁹	—	100	
28	Никель	Ni ⁵⁸	—	около 67	
"	"	Ni ⁶⁰	—	" 33	58,69
29	Медь	Cu ⁶³	—	" 70	
"	"	Cu ⁶⁵	—	" 30	63,57
30	Цинк	Zn ⁶⁴	63,987	50,4	
"	"	Zn ⁶⁶	—	27,2	
"	"	Zn ⁶⁷	—	4,0	65,38
"	"	Zn ⁶⁸	—	17,8	
"	"	Zn ⁷⁰	—	0,4	
31	Галлий	Ga ⁶⁹	—	около 67	
"	"	Ga ⁷¹	—	" 33	69,72
32	Германий	Ge ⁷⁰	—	19,72	
"	"	Ge ⁷¹	—	1,58	
"	"	Ge ⁷²	—	25,41	72,60
"	"	Ge ⁷³	—	9,22	
"	"	Ge ⁷⁴	—	35,07	
"	"	Ge ⁷⁵	—	2,26	
"	"	Ge ⁷⁶	—	6,09	
"	"	Ge ⁷⁷	—	0,70	

Порядковый номер	Название химического типа	Символы отдельных атомов	Атомные веса (массы) отдельных атомов $O^{16}=16,0000$	Процентное содержание в естественной смеси	Средний атомный вес по международной таблице 1933 г. $O=16,0000$
33	Мышьяк	As ⁷⁵	74,934	100	74,93
34	Селен	Se ⁷⁴	—	0,9	
"	"	Se ⁷⁶	—	9,5	
"	"	Se ⁷⁷	—	8,3	
"	"	Se ⁷⁸	(77,938)	24,0	78,962
"	"	Se ⁸⁰	79,941	48,0	
"	"	Se ⁸²	—	9,3	
35	Бром	Br ⁷⁹	78,929	50,0	
"	"	Br ⁸¹	80,926	50,0	79,916
36	Криптон	Kr ⁷⁸	77,926	0,42	
"	"	Kr ⁸⁰	79,926	2,42	
"	"	Kr ⁸²	81,927	11,79	
"	"	Kr ⁸³	82,927	11,79	83,7
"	"	Kr ⁸⁴	83,928	56,85	
"	"	Kr ⁸⁶	85,929	16,70	
37	Рубидий	Rb ⁸⁵	—	ОКОЛО 75	
"	"	Rb ⁸⁷	—	ОКОЛО 25	85,44
38	Стронций	Sr ⁸⁶	—	10	
"	"	Sr ⁸⁷	—	6,6	87,63
"	"	Sr ⁸⁸	—	83,3	
39	Иттрий	Y ⁸⁹	—	100	88,92
40	Цирконий	Zr ⁹⁰	—	ОКОЛО 59	
"	"	Zr ⁹²	—	12	
"	"	Zr ⁹⁴	—	24	91,22
"	"	(Zr ⁹⁶)	—	6	
41	Ниобий	Nb ⁹³	92,923	100	93,3
42	Молибден	Mo ⁹²	—	14,2	
"	"	Mo ⁹⁴	—	10,0	
"	"	Mo ⁹⁵	—	15,5	
"	"	Mo ⁹⁶	—	17,8	96,0
"	"	Mo ⁹⁷	—	9,6	
"	"	Mo ⁹⁸	97,946	23,0	
"	"	Mo ¹⁰⁰	99,945	9,8	
43	Мазурний	—	—	—	—
44	Рутений	Ru ⁹⁶	—	5	
"	"	(Ru ⁹⁸)	—	—	
"	"	Ru ⁹⁹	—	12	
"	"	Ru ¹⁰⁰	—	14	
"	"	Ru ¹⁰¹	—	22	
"	"	Ru ¹⁰²	—	30	
"	"	Ru ¹⁰⁴	—	17	
45	Родий	—	—	—	—
46	Палладий	—	—	—	—
47	Серебро	Ag ¹⁰⁴	—	ОКОЛО 55	
"	"	Ag ¹⁰⁹	—	ОКОЛО 45	107,880

Порядковый номер	Название химического типа	Символы отдельных атомов	Атомные веса (массы) отдельных атомов $O^{16}=16,0000$	Процентное содержание в естественной смеси	Средний атомный вес по интернациональной таблице 1933 г. $O=16,0000$
48	Кадмий	Cd^{110}	—	—	112,41
"	"	Cd^{111}	—	—	
"	"	Cd^{112}	—	—	
"	"	Cd^{113}	—	—	
"	"	Cd^{114}	—	—	
"	"	Cd^{116}	—	—	
49	Индий	In^{115}	—	100	114,8
50	Олово	Sn^{112}	—	1,07	
"	"	Sn^{114}	—	0,74	
"	"	Sn^{115}	—	0,44	
"	"	Sn^{116}	—	14,19	
"	"	Sn^{117}	—	9,81	
"	"	Sn^{118}	—	21,48	
"	"	Sn^{119}	—	11,02	
"	"	Sn^{120}	—	27,04	
"	"	Sn^{121}	—	2,96	
"	"	Sn^{122}	—	5,03	118,70
"	"	Sn^{124}	—	6,19	
51	Сурьма	Sb^{121}	—	56	121,76
"	"	Sb^{123}	—	44	
52	Теллур	Te^{122}	—	2,9	127,587
"	"	Te^{123}	—	1,6	
"	"	Te^{124}	—	4,5	
"	"	Te^{125}	—	6,0	
"	"	Te^{126}	—	19,0	
"	"	(Te^{127})	—	—	
"	"	Te^{128}	—	32,8	126,92
"	"	Te^{130}	—	33,1	
53	Иод	I^{127}	126,932	100	
54	Ксеноон	X^{124}	—	0,08	
"	"	X^{126}	—	0,08	
"	"	X^{128}	—	2,30	
"	"	X^{129}	—	27,13	
"	"	X^{130}	—	4,18	
"	"	X^{131}	—	20,67	131,3
"	"	X^{132}	—	26,45	
"	"	X^{134}	133,929	10,31	
"	"	X^{136}	—	8,79	
55	Цезий	Cs^{133}	132,933	100	132,81
56	Барий	Ba^{135}	—	5,9	
"	"	Ba^{136}	—	8,9	
"	"	Ba^{137}	—	11,1	
"	"	Ba^{138}	137,916	74,2	137,36
57	Лантан	La^{139}	—	100	
58	Церий	Ce^{140}	—	—	
"	"	Ce^{142}	—	—	
59	Празеодим	Pr^{141}	—	100	140,92

Продолж. табл. 27

Порядковый номер	Название химического типа	Символы отдельных атомов	Атомные веса (массы) отдельных атомов $O^{16}=16,0000$	Процентное содержание в естественной смеси	Средний атомный вес по интернациональной таблице 1933 г. $O=16,0000$
60	Неодим	Nd^{142} Nd^{144} (Nd^{145}) Nd^{146}	— — — —	— — — —	144,27
"	"				
"	"				
"	"				
73	Тантал	Ta^{181}	180,928	100	181,4
74	Вольфрам	W^{182} W^{183} W^{184} W^{186}	— — — —	22,6 17,3 30,2 29,9	184,0
"	"				
"	"				
75	Рений	Re^{185} Re^{187}	— 186,981	38,2 61,8	186,31
76	Осьмий	Os^{186} Os^{187} Os^{188} Os^{189} Os^{190} Os^{192}	— — — — 189,98 191,98	1,0 0,6 13,6 17,3 25,1 42,6	
"	"				
"	"				
80	Ртуть	Hg^{196} Hg^{198} Hg^{199} Hg^{200} Hg^{201} Hg^{202} Hg^{204}	— — — 200,016 — — —	0,10 9,89 16,45 23,77 18,67 29,27 6,85	200,61
"	"				
"	"				
"	"				
81	Таллий	Tl^{203} Tl^{205}	203,037 205,037	29,4 70,6	204,39
"	"				
82	Свинец	(Pb^{203}) Pb^{204} (Pb^{205}) Pb^{206} Pb^{207} Pb^{208} (Pb^{209}) (Pb^{210})	— — — — — — — —	— 1,52 — 28,03 20,40 50,05 — —	207,22
"	"				
"	"				
"	"				
83	Висмут	Bi^{209}	—	100	209,00
"	"				
92	Уран	U^{238}	—	100	238,14

Примечания к таблице. 1. Нейтрон, которому нужно дать порядковый номер 0 (см. строение атомов), открыт только в 1930 г. Его масса вычисляется Чадвиком (Tschadwick) 1,065, Жолью (Joliot) — 1,012 ($\text{He}=4$). Его символ еще не установлен окончательно. Одни авторы обозначают его буквой n , согласно общему принципу (первая буква латинского названия neutron); другие обозначают его греческой буквой ω (омега), подчеркивая этим его родство с частицами α и β (см. „Радиоактивность“).

2. Хотя кислород, как видно из таблицы, представляет смесь трех изотопов в отношении: $O^{16} : O^{17} : O^{18} = 630 \pm 20 : 0,2 : 1$, Международная атомная комиссия (1932 г.) не нашла нужным менять базис атомных весов: $O = 16,0000$, так как этот базис вполне удовлетворяет той точности, с которой Комиссия может дать атомные веса. Предложения принять базисом $\text{H}^1 = 1$, $\text{He} = 4,0000$ и $O^{16} = 16,0000$ были ею отвергнуты. Если же вместе с физиками принять как базис $O^{16} = 16,0000$, то, чтобы перейти от „физических“ к „химическим“ атомным весам, нужно значения физических атомных весов умножить на 0,99978; чтобы перейти от химических атомных весов к физическим, нужно химические атомные веса умножить на 1,00022; напр., физический атомный вес естественного кислорода (кислород-газа) при базисе $O^{16} = 16$ есть $16 \cdot 1,00022$; химический атомный вес гелия есть 4,00128, физический — $4,00128 \cdot 1,00022 = 4,00216$ и т. д.

3. Из 92 известных химических типов атомов таблица обнимает 66. Не вошли в таблицу очень недавно открытые типы: Ma, Lu, Hf, Am, Vi; мало исследованные типы, т. н. элементы редких земель: Il, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb; типы радиоактивных атомов: Po, Em, Ra, Ac, Th, Pa, а также: Rh, Ir, Pd, Pt и Au.

Во всех случаях нельзя было с достоверностью констатировать разницы в атомных весах.

За неимением других объяснений приходится признать, что изотопы были в совершенстве смешаны в первоначальной космической массе, из которой затем образовалась наша солнечная система.

Изотопы впервые наблюдались в радиоактивных элементах. Предположение, что нерадиоактивные элементы также образуют изотопы, было впервые высказано Содди по поводу неона и только в 1920 г. Астон показал, что изотопия широко распространена среди и нерадиоактивных элементов.

Выводы из таблицы. 1. Каждый атом характеризуется двумя числами: порядковым номером (определяющим положение атома в периодической системе химических элементов Менделеева, а, следовательно, и его химический тип, название типа и символ типа) и массовым номером (определяющим число элементарных единиц, из которых атом сложен, а также приблизительно его массу).

2. В большинстве случаев одному и тому же порядковому номеру соответствует несколько атомов с различными массовыми номерами. Это изотопы. Но не редки случаи, когда атомы с одинаковым массовым номером принадлежат к разным химическим типам. Это изобары. Изобары набраны курсивом.

3. Не имеют изотопов типы: He, F, Na, Al, P, Sc, V, Mn, Co, As, Y, Nb, In, J, Cs, La, Pr, Ta, Bi — всего 20 из 66 вошедших в таблицу. Возможно, что среди них изотопы будут еще открыты и число т. н. чистых типов будет уменьшено.

4. Массовые номера в части хорошо исследованных типов по-видимому представляют собой натуральный ряд чисел: 1, 2, 3, 4... 238. Так, в ряду H — Mo, обнимающем собой 42 типа и 105 индивидуальных атомов остаются незанятыми места: 3, 5, 38, 42, 43, 46, 48, 49, 97, 61, 62, 91 — всего 12 мест. В ряду Ag — Nd, обнимающем типы, 47 — 60 и 53 индивидуальных атома, не заняты места 103, 105, 106, 108, 143 — всего 5. Нет никаких оснований предполагать, что атомов именно с этими массовыми номерами не может существовать.

Вполне вероятно, что рано или поздно они будут открыты, так как каждый год приносит открытие новых и новых изотопов.

Теперь становится понятным, почему до открытия изотопов между атомными весами атомов не удалось найти закономерности. Массы атомов накапляются, по всем данным, *порциями*, своеобразными паями, так же, как происходит *накопление электрических зарядов* и *накопление энергии*. Масса пая накопления равна или очень близка к массе атома водорода. Верхний предел накопления 238, нижний — 1. Масса атома не равна сумме масс паяв потому, что при реакции накопления выделяются *транзионные количества энергии*.

Если мы сделаем допущение, что массовые номера должны представлять натуральный ряд чисел, то всех атомов, не считая повторений, т. е. изобар, должно быть 238; число же типов остается по-прежнему 92.

5. Число изотопов для отдельных химических типов колеблется в пределах 2—11. Какая-либо зависимость между порядковыми или массовыми номерами и числом изотопов неизвестна. Возможно, что чем больше массовый номер, тем больше изотопов.

6. Изобары почти исключительно встречаются *парами*. В ряду $H^1 - Cl^{37}$ изobar нет. Первая пара избар: $Cl^{39} - K^{39}$. Чем больше массовый номер, тем чаще встречаются изобары. Изобары преимущественно имеют четные порядковые номера. Почему одни массовые номера имеют изобары, другие их не имеют — неизвестно. Так как массовые номера растут вместе с нарастанием порядковых номеров, то изобарами являются атомы очень близких порядковых номеров (очень близких химических типов) — чаще всего *через один*; сравнительно редко — атомы соседних порядковых номеров. Напр. 18 A^{40} — 20 Ca^{40} , 24 Cr^{54} — 26 Fe^{54} и т. д., но встречаются и такие как 31 Ga^{71} — 32 Ge^{71} .

ЛИТЕРАТУРА

Астон Ф. В., Известия, 1923.

Де-Бройль М., Современное состояние изотопных элементов, 1923.

Хьюльсон О. Д., Физика наших дней, гл. XI, Радиоактивные элементы. Известия, 1930.

Хьюльсон О. Д. Курс физики, т. I, отд. 5, гл. II, Известия радиоактивных элементов, 1933.

Михайленко — 531 — 9

Порядковые числа типов элементов. Периодическая система типов элементов Ю. Томсона и Бора

Рентгеновские спектры. Когда антикатод, сделанный из металла, бомбардируется в трубке (рис. 12) потоком электронов, то он является источником световых волн с очень короткой длиной волны.

Длина волн этих лучей (это лучи Рентгена) в 600—3000 раза меньше длины волн самых коротких ультрафиолетовых лучей.

Таблица 28

Ориентировочная таблица длины волн различных волнообразных колебаний

	λ (в см)	$\log \lambda$	$h\nu$ (в вольтах)
Электрические волны	от 1 000 000 до 0,1	от +6 до -1	
Ультракрасные	от 10^{-1} до 10^{-4}	от -1 до -4	от 0,00123 до 1,23
Ультрафиолетовые . .	от 10^{-4} до 10^{-5}	от -4 до -5	от 1,23 до 12,33
Рентгеновские	от 10^{-5} до 10^{-9}	от -5 до -9	от 12,33 до 123 300
γ-лучи	от 10^{-9} до 10^{-11}	от -9 до -11	от 123 300 до 12 330 000
Космические лучи . .	от 10^{-11} до 10^{-12}	от -11 до -12	от 12 330 000 до 123 300 000

Примечание к таблице. Длины волн видимых лучей лежат в пределах 7594,1 Å (Фраунгофера линия A на краю видимой красной линии солнечного спектра) — 3933,8 Å (Фраунгофера линия H на краю видимой фиолетовой части солнечного спектра).

Чтобы получить и исследовать спектр рентгеновских лучей, нельзя пользоваться призмой или обычной дифракционной решеткой, если бы даже на ней было нанесено до 1700 черточек на 1 мм. Теория доказывает, что для таких коротких лучей нужно было бы приготовить дифракционную решетку с 1 000 000 делений на 1 мм., но приготовить такую решетку нет возможности.

Профессору Лауе (Laue) в 1912 г. пришла счастливая мысль применить в качестве дифракционной решетки кристаллическую решетку. Атомы в кристалле, как известно, расположены в определенном порядке на расстоянии около $8 \cdot 10^{-8}$ см друг от друга. Поэтому кристалл представляет собой как бы дифракционную решетку, которая способна дать спектр даже таких коротких волн, как лучи Рентгена.

Скоро удалось построить приборы (напр., прибор Браггов и др.), которые легко давали возможность получить спектры рентгеновских лучей всех элементов. Для этого анод или делают из того металла, спектр которого желают исследовать, или на анод, сделанный, напр., из платины, наносят немнога соли или вообще соединения исследуемых элементов.

Прямыми измерениями исследованы рентгеновские спектры химических типов элементов, начиная с натрия и кончая ураном. Непрямыми измерениями удалось определить рентгеновские спектры от натрия до гелия.

Оказалось, что химические типы элементов, начиная с лития и кончая неодимием, дают однообразный спектр, состоящий из пяти линий: K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β_1} , K_{β_2} , K_{γ} . Эти линии называются линиями серии K . От типа к типу число линий серии остается неизмененным; меняется только длина волн, а именно, чем выше атомные веса, тем длины волн короче; напр., длина волн линии K_{α} для Na (23) — 11,951 Å, а для неодимия (144,3) — 0,330 Å.

Химические типы элементов, начиная с Zn и кончая U, кроме серии K , дают еще новую серию линий со значительно большей длиной волн, чем в серии K . Эта серия линий называется L -серий. Она состоит из 10—14 линий. Наиболее резкую из них обозначают L_{α} .

И здесь длина волн убывает с увеличением среднего атомного веса плеяды. У типов элементов тяжелее неодимия наблю-

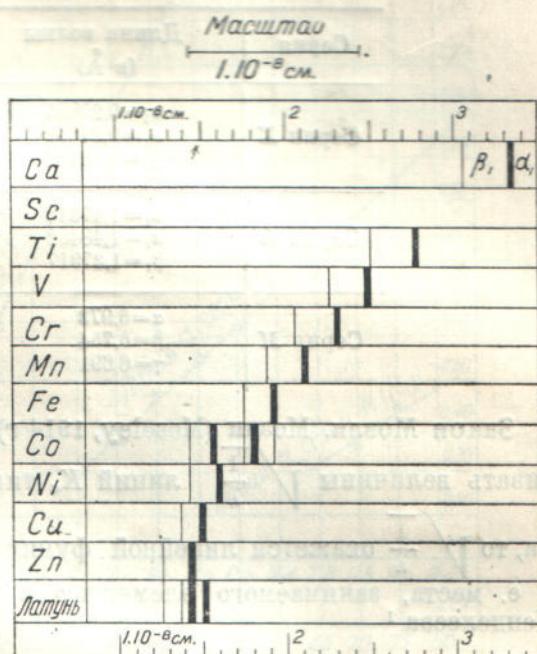


Рис. 19. Линии K_{α} и K_{β} некоторых элементов.

дается только одна серия — L — и не наблюдается серии K . Наконец, у наиболее тяжелых плеяд элементов — от диспрозия до урана — наблюдается еще серия M , состоящая из 3—5 линий (частью двойных), а также серии N, O, P, Q .

Таблица 29

Серии K, L, M вольфрама.

Длина волн (λ) важнейших линий. Число в скобках указывает относительную яркость линий

Серия	Длина волны (в \AA)	Относительная яркость
Серия K	$\alpha_1 = 0,20885$	(10)
	$\alpha_2 = 0,21352$	(8)
	$\beta_1 = 0,18436$	(4)
Серия L	$\alpha_1 = 1,47348$	(10)
	$\alpha_2 = 1,48452$	(3)
	$\beta_1 = 1,27917$	(8)
Серия M	$\alpha = 6,973$	(8)
	$\beta = 6,754$	(5)
	$\gamma = 6,691$	(1)

Закон Мозли. Мозли (Moseley, 1914 г) заметил, что, если сравнивать величины $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ линий K_α типов элементов от Li до Na, то $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ окажется линейной функцией порядкового числа, т. е. места, занимаемого элементом в периодической системе Менделеева.¹

То же получается, если сравнить $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ линий L_α для типов элементов Zn—U и M_α для элементов Dy—U.

В общей форме закон Мозли выражается так:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = A(Z - b), \quad (28)$$

где Z — порядковый номер типа элементов, а A и b — постоянные, разные для разных серий: K, L, M, N, O, P, Q .

Рис. 20 дает графическое изображение закона Мозли. По оси абсцисс отложены порядковые числа 1, 2, 3, 4, ..., как равные отрезки произвольной длины. По оси ординат отложены значения $\sqrt{\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{-4}}$ для различных типов элементов.

¹ Величина $\frac{1}{\lambda}$, где λ — длина волны, называется волновым числом.

Возьмем на прямой K_α , точку, соответствующую, напр., абсциссе 20; на ординате, соответствующей этой точке, прочтем значение $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$. Окажется, что это значение принадлежит металлу кальцию, который в периодической системе Менделеева занимает

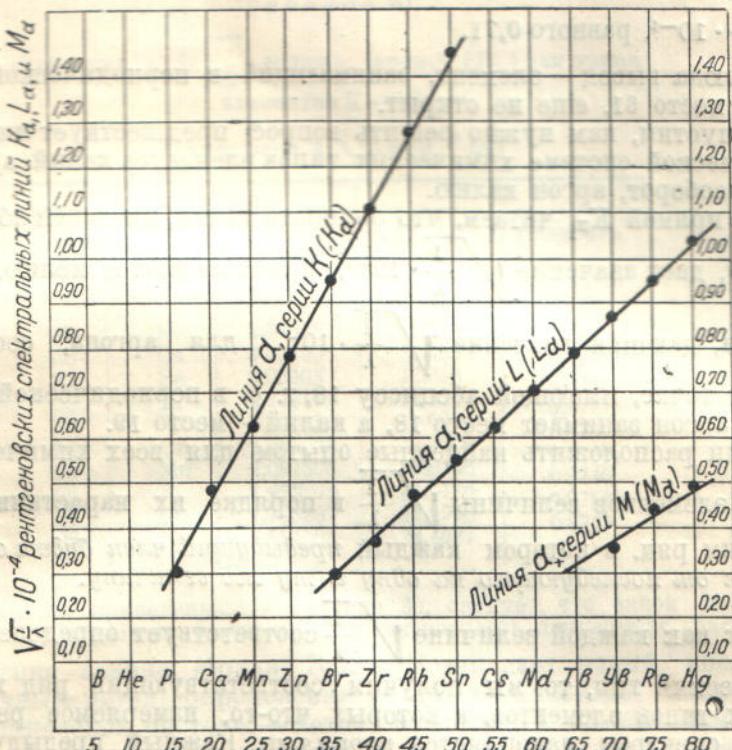


Рис. 20. Величины $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$ для линии α_1 серий K, L, M элементов, как функции их порядковых чисел.¹

место 20. Ордината, соответствующая точке, имеющей абсциссой 30, дает значение $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$ для металла цинка, который занимает в периодической системе 30-е место и т. д.

Таким образом, ордината точки на прямой дает некоторое, находимое опытом, значение величины $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$ для того или другого типа, а абсцисса указывает порядковый номер этого типа в периодической системе.

Если среди опытных данных, имеющихся в нашем распоряжении, не находится значения, соответствующего точке какой-

¹ На рис. 20 вместо (K_α) , (L_α) , (M_α) , L_α и M_α читать (K_{α_1}) , (L_{α_1}) , (M_{α_1}) , L_{α_1} и M_{α_1} .

либо абсциссы, то это значит, что химический тип, долженствующий занимать в периодической системе место, указываемое абсциссой, еще не открыт. Напр., точка на линии L_{α_1} , имеющая абсциссой число 61, имеет ординатой число 0,71; ни один из известных нам элементов не дает линии α_1 серии L значения

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}, \text{ равного } 0,71.$$

Отсюда вывод — элемент, занимающий в периодической системе место 61, еще не открыт.

Допустим, нам нужно решить вопрос, предшествует ли в периодической системе химических типов элементов калий аргону или, наоборот, аргон калию.

На прямой K_{α_1} читаем, что ордината точки, имеющей абсциссой 19, дает значение $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$, принадлежащее калию, а ор-

дината, дающая значение $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} \cdot 10^{-4}$ для аргона, соответствует точке, имеющей абсциссу 18, т. е. в периодической системе аргон занимает место 18, а калий — место 19.

Если расположить найденные опытом для всех химических типов элементов величины $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ в порядке их нарастания, то получим ряд, в котором каждый предыдущий член будет отличаться от последующего на одну и ту же величину.

Так как каждой величине $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ соответствует определенный химический тип, то мы получим соответствующий ряд химических типов элементов, в которых что-то, измеряемое рентгеновым спектром, накапляется порциями. Каждый предыдущий тип будет отличаться от последующего на одну и ту же величину.

В главе о строении атомов будет выяснено, что именно в атоме накапляется порциями и чем в ряду химических типов элементов, построенном в порядке нарастания $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$, каждый предыдущий член отличается от последующего.

Для иллюстрации сказанного в таблице 30 приведены значения λ для линии α_1 серии K и вычислены $\sqrt{\frac{y}{R}}$, где y — частота колебаний луча, а R — постоянная величина.

Закон Мозли остается в силе, если вместо $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ брать $\sqrt{\frac{y}{c}}$.

Величина $\frac{1}{\lambda}$ (волновое число) равна $\frac{y}{c}$, где c — скорость света, а y — частота колебаний, так как $\lambda = \frac{c}{y}$. Таким образом, $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ можно заменить на $\sqrt{\frac{y}{c}}$.

нить $\sqrt{\frac{v}{c}}$. Очевидно, закон Мозли останется в силе, если $\sqrt{\frac{v}{c}}$ заменить $\sqrt{\frac{v}{R}}$, так как второе выражение отличается от первого только тем, что одна постоянная заменена другой. Величина R называется константой Ридберга и равна 109 677,69.

Таблица 30

Значения λ и $\sqrt{\frac{v}{R}}$ линии α_1 серии K (K_{α_1}) для типов элементов K — Ni
 λ выражено в \AA ($\text{\AA} = 10^{-8}$ см)

Порядковый номер	Символ химического типа	λ (в \AA)	$\sqrt{\frac{v}{R}}$	Разность
19	K	3,73968	15,623	
20	Ca	3,35169	16,438	0,865
21	Sc	3,02503	17,356	0,868
22	Ti	2,74317	18,226	0,870
23	V	2,49835	19,097	0,871
24	Cr	2,285033	19,9700	0,873
25	Mn	2,097506	20,8436	0,8730
26	Fe	1,932076	21,7176	0,8740
27	Co	1,785287	22,5928	0,8752
28	Ni	1,654503	23,4687	0,8759

Из данных, приведенных в таблице 30, следует, что закон Мозли представляет первое приближение, так как разность непрерывно растет.

Значение закона Мозли. Закон Мозли дает новый, вполне безупречный метод определения места, занимаемого плеядой в периодической системе,— метод, основанный не на атомном весе и максимальной валентности, а на иных свойствах плеяды. Он устанавливает число еще не открытых плеяд, а следовательно, и общее число типов элементов от водорода до урана.

Он окончательно разрешает следующие проблемы:

1. „*Исклонениями*“ в периодической системе Менделеева были следующие элементы:

А в периодической системе предшествует К, между тем атомный вес А (39,94) больше атомного веса К (39,10). Можно было бы думать, что допущена ошибка в определении атомного веса А или К или что К должен предшествовать А. На кривой Мозли мы читаем, что порядковый номер А есть 18, а порядковый номер К — 19, как и следует ожидать на основании их химических свойств.

В триаде Fe, Co, Ni — кобальт (58,94) предшествует никелю (58,69). Это противоречит принципу построения периодической системы. На кривой Мозли мы читаем, что порядковый номер Со есть 27, порядковый номер Ni — 28.

Наконец, теллур (127,5) предшествует иоду (126,92). На кристаллической Мозли мы читаем, что порядковый номер теллура — 52, а порядковый номер иода — 53.

Таким образом, положение всех указанных элементов в системе Менделеева определено верно. Никакого исключения нет, так как основное положение Менделеева, что место элемента в системе определяется его атомным весом, неверно. Распределение элементов в периодической системе есть функция чего то другого, что связано с рентгеновским спектром атома элемента. Место элемента в системе указывает не его атомный вес, а рентгеновский спектр, или, вернее, то, от чего зависит рентгеновский спектр.

Все изотопы данного типа элементов очевидно дают один и тот же рентгеновский спектр, иначе не было бы закона Мозли, так как обычные образцы элементов являются смесями изотопов.

Рентгеновский спектр есть свойство атома, так как все соединения данного элемента дают один и тот же спектр.

2. На кристаллической Мозли ясно видны места незанятые, т. е. число неоткрытых еще типов элементов.

Когда Мозли дал свой закон (1914 г.), не заняты были следующие места: 43, 61, 72, 75, 85, 87. Очень скоро (1922 г.) Гевези и Костер (Hevesy und Coster) открыли элемент, который они назвали *гафнием* (Hafniae — название римской колонии, где теперь находится город Копенгаген). Этот элемент занял 72-е место. Затем, в 1925 г., Ноддак (Noddack), Берг (Berg) и Такке (Tacke) рентгеноскопическим путем открыли еще два элемента, из которых один занял место 43 (*мазурий*), а другой — место 75 (*рений*). В 1926 г. Гаррис (Harris), Интема (Intema) и Гопкинс (Hopkins) открыли элемент из группы редких земель, который долго и тщательно разыскивался, занявший 61-е место. Его назвали *иллинием*. Наконец, в 1930—1932 гг. Элиссон (Alisson) со своими сотрудниками в Америке открыли элементы, занимающие места: 85 (*эка-иод*), — названный *алабамием* (по имени города Алабама в Америке), и 87 (*эка-цезий*), названный *виргинием* (по имени штата Виргиния в Америке).

Таким образом, в ряду 1—92 открыты все члены; ни одного пустого места не осталось. Можно лишь ожидать открытия изотопов и типов с порядковым номером выше 92.

3. Закон Мозли дал возможность установить места и порядок тех элементов, которые не вошли в систему Менделеева (элементы редких земель), и предсказать существование тех элементов, которые не могли быть предсказаны системой Менделеева. Только закон Мозли мог указать, что среди элементов редких земель не был открыт еще, в настоящее время открытый уже, элемент, занимающий место 61.

В общем, закон Мозли внес полную определенность в группу элементов; он указал число типов элементов, их порядок, а также места еще не открытых типов.

В списке типов элементов не нашли себе места *небулий*, открытый спектроскопическим путем в туманностях, и *короний*—в солнечной короне. Загадка небулия уже разрешена—по исследованиям Боуэна (Bowen, 1927, г.) он оказался смесью сильно ионизированных кислорода и азота, так сказать, ионизированным воздухом. Едва ли может быть сомнение в том, что и короний представляет собой ионы какого-либо уже известного элемента.

Порядковый номер и химический тип атомов. В настоящей главе термин „элемент“ употреблялся, конечно, в смысле химического типа. Таким образом, химический тип, объединяющий плеяду атомов, имеющих один и тот же химический характер, вполне характеризуется тем местом, которое он занимает в ряду,

построенном в порядке нарастания $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ одной и той же линии и одной и той же серии рентгеновского спектра. Следовательно, химический тип характеризуется *вполне определенно своим рентгеновским спектром*. Очевидно, все атомы данного химического типа (изотопы) обладают одним и тем же рентгеновским спектром и от атомов другого химического типа отличаются своим рентгеновским спектром вообще, и в частности — своим $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$, т. е. корнем квадратным из волнового числа, если сравнивать волновые числа одной и той же линии и одной и той же серии.

Периодическая система элементов Бора и Ю. Томсона. Теперь можно попытаться составить основанную на периодическом законе таблицу химических типов атомов, более совершенную, чем та, которая была дана Менделеевым.

Напишем химические типы в порядке нарастания $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ и разделим их на периоды, причем меткой пусть будет служить появление инертного газа. Получим следующий список химических типов, разбитый на периоды (см. рис. 21).

Итак, химические типы распределились в семь периодов: первый состоит из двух химических типов; второй и третий—каждый из 8, четвертый и пятый—каждый из 18; шестой—из 32, а седьмой период не закончен.

Инертные газы так характерны, что не может быть никакого сомнения, где начинается новый период. Каждый период начинается одновалентным атомом и заканчивается инертным газом, что обусловливает стройность системы.

Первый период состоит из двух членов: водорода—одновалентного атома и гелия—инертного газа, т. е. и этот период построен так же, как и другие.

При таком распределении ясно видна закономерность в числе членов периодов, а именно, она выражается общей формулой:

$$x = 2 \cdot n^2, \quad (29)$$

где x —число членов в периоде, а $n=1, 2, 3, 4$.

Закономерность эта впервые была указана в 1906 г. Ридбергом (Rydberg), но использована для построения полной периодической системы только в самое последнее время. Итак,

$$\begin{aligned} n=1 \quad & x=2 \cdot 1^2 = 2 \text{ (первый период);} \\ n=2 \quad & x=2 \cdot 2^2 = 8 \text{ (второй и третий периоды);} \\ n=3 \quad & x=2 \cdot 3^2=18 \text{ (четвертый и пятый периоды);} \\ n=4 \quad & x=2 \cdot 4^2=32 \text{ (шестой период);} \end{aligned}$$

Таким образом VI период состоит не из 18 членов, как думали раньше, а из 32. Металлы редких земель 58—71, которые раньше не находили себе места в периодической системе, теперь нашли в ней вполне определенное место. Водород, который раньше был вне системы, теперь включен в нее.

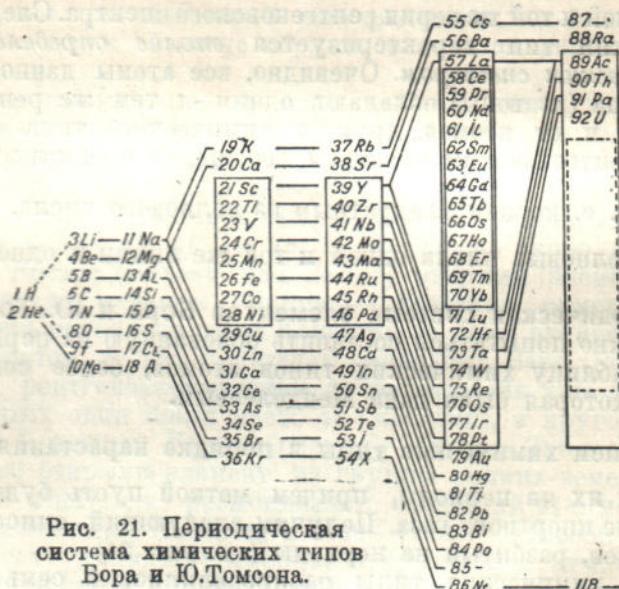


Рис. 21. Периодическая система химических типов Бора и Ю. Томсона.

Элементы, сходные по своим свойствам, соединены чертами. Из таблицы видно, что элементы II и III рядов трактуются как гомологи. Элементы IV и V рядов, взятые в рамки (Sc—Ni и Y—Pd), будучи гомологами друг другу, не имеют гомологов во втором и третьем периодах. Элементы 58—71 (редких земель) не имеют себе гомологов в предыдущих периодах.

Закон Мозли не объясняет и не отгадывает сущности периодической системы и не выясняет многих ее деталей.

Чтобы постигнуть смысл периодического закона и дать детальный анализ периодической системы, нужны были новые открытия.

ЛИТЕРАТУРА

Хвольсон О. Д., Физика наших дней, гл. V, „Лучи Рентгена“, 1930.
Хвольсон О. Д. Курс физики, т. I, отд. 4, гл. II, „Лучи Рентгена“, 1933.

Радиоактивность

Беккерель в 1896 г. открыл, что соли урана испускают невидимые лучи, которые действуют на фотографическую пластинку. Свойство это было названо радиоактивностью (способностью испускать лучи). Супруги Кюри (1898 г.) из урановой смолки выделили соединения элемента радия, которые оказались в миллион раз радиоактивнее солей урана. Одновременно выяснилось, что радиоактивность есть свойство атомное, т. е. и сам элемент и все его соединения в одинаковой мере радиоактивны.

Радиация радиоактивных атомов. Если в капсюлю из свинца поместить соль какого-либо радиоактивного вещества, напр., радия (рис. 22) и в плоскости, перпендикулярной к плоскости бумаги, установить сильное магнитное поле, то лучи, испускаемые препаратом радия, разделятся на три пучка: первый пучок лучей отклоняется влево и называется α -лучами; второй пучок отклоняется вправо и называется β -лучами, а третий пучок—не отклоняется ни магнитным, ни электрическим полем и называется γ -лучами.

α -лучи

Природа α -лучей. Так называемые α -лучи представляют собой поток ионов гелия или гелионов.

Ион гелия несет два элементарных положительных заряда, т. е. $4,77 \cdot 10^{-10} \cdot 2$ электростатических единиц; масса иона гелия = 4,002 ($O = 16$).

Что частицы α являются действительно ионами гелия, подтверждается следующим опытом.

В тонкостенную (толщина стенок менее $\frac{1}{100}$ мм) стеклянную трубку помещают радиоактивный элемент, излучающий

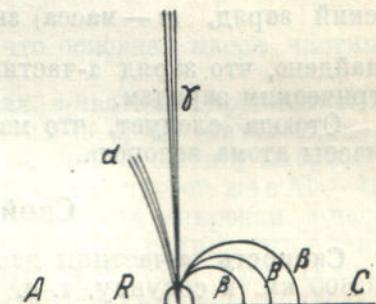


Рис. 22. Радиация смеси радиоактивных атомов в электрическом или магнитном поле, установленном в плоскости перпендикулярной плоскости бумаги.

α -частицы. Эту тонкостенную трубку помещают в другую толстостенную, стеклянную трубку, из которой выкачивают воздух, а затем запаивают; α -частицы проходят через тонкие стенки внутренней трубки и задерживаются в эвакуированной толстостенной трубке, где фиксируют электроны и превращаются в гелий, открываемый спектральным анализом.

Определение заряда и массы α -частиц. Производят два параллельных опыта. В первом опыте от какого-либо радиоактивного элемента в течение определенного времени собирают заряды α -лучей в металлический цилиндр, соединенный с электрометром (β -лучи при этом отклоняются магнитом).

Во втором опыте определяют число α -частиц, выбрасываемых тем же радиоактивным элементом в течение того же количества времени.

Если заряд, собранный электрометром, есть Q , а число выброшенных частиц — n , то заряд каждой частицы составит: $\frac{Q}{n}$.

Этими опытами найдено, что каждая α -частица несет два элементарных электрических заряда, т. е. $4,77 \cdot 10^{-10} \cdot 2$ электростатических единиц.

Наблюдая отклонение α -частиц под влиянием определенного электрического поля, находят для $\frac{e}{m}$ (e — электрический заряд, m — масса) значение $\frac{1}{2}$. Но описанными опытами найдено, что заряд α -частицы равен двум элементарным электрическим зарядам.

Отсюда следует, что масса m α -частицы в 4 раза больше массы атома водорода.

Свойства α -частиц

Скорость. α -частицы движутся со скоростью от 14 000 до 20 600 км. в секунду, т. е. скорость их от $4,7\%$ — $6,8\%$ скорости света.

Скорость меняется в зависимости от природы радиоактивных веществ. При прохождении через воздух скорость α -частиц постепенно уменьшается.

Пробег α -частиц в воздухе. Пробегом называется расстояние, на котором можно еще обнаружить α -частицы; затем, как говорят, они гаснут или поглощаются. На пути их пробега их можно открыть по производимой ими ионизации воздуха и по способности вызывать люминисценцию флуоресцирующих экранов. За пределом пробега мы не знаем способов открыть их. Длина пробега α -частиц в воздухе различна для различных радиоактивных тел и применяется для их характеристики.

Длина пробега прямо пропорциональна температуре и обратно пропорциональна давлению воздуха.

Следующая таблица дает величины длины пробега (в см) для различных радиоактивных атомов при 15°C и давлении 1 ат:

U_1	Ra	EmRa	RaA	RaC	ThC'
2,50	3,30	4,16	4,75	6,97	8,60

Более точные исследования, проведенные за последние годы, показали, что не все α -частицы, выбрасываемые данным радиоактивным веществом имеют одну и ту же скорость и одну и ту же длину пробега.

В опубликованной в 1931 г. работе Резерфорд (Rutherford), Уорд (Word) и Лайвис (Lives) приводят следующие данные:

Таблица 31

Длина пробега, относительная скорость и начальная энергия α -частиц для радия С

l — длина пробега, выраженная в см при 15°C и 1 атм; v — относительная скорость в момент вылета; E — начальная энергия, выраженная в 10^6 электрон-вольтах; x — относительное количество частиц с данной длиной пробега (за единицу принято 10^6 частиц).

l	6,83	7,79	9,04	9,50	9,78	10,21	10,26	10,83	11,25	11,52
v	1,00	1,0395	1,0891	1,1065	1,1166	1,1316	1,1400	1,527	1,667	1,173
E	7,683	8,303	9,117	9,412	9,585	9,843	9,992	10,215	10,217	10,623
x	10^6	0,49	16,7	0,53	0,93	0,80	0,56	1,26	0,67	0,21

Из приведенной таблицы видно, что основная масса частиц имеет длину пробега 6,83 см.

Пробег α -частиц в других средах. α -частицы пронизывают металлы и другие тела, но пробег их в среде металла значительно меньше, чем в воздухе. Так, для α -частиц, выбрасываемых радием, пробег в воздухе равен 3,3 см; пробег же в Al — 41 микрону¹, в Ag — 21 микрону, в Au и Pt — 14 микронам. α -частицы, поглощенные свинцом, при нагревании свинца выше температуры плавления выделяются обратно в виде газа гелия.

Вместо длины пробега для характеристики среды приводят часто воздушный эквивалент.

Воздушным эквивалентом называется слой воздуха, который в такой же степени понижает скорость α -частицы, как и рассматриваемая среда.

Так, напр., слюда плотностью 2,87 и такой толщины, при которой 1 см² ее весит 1,50 г, имеет воздушный эквивалент в 1 см (при 760 мм и 15°C); т. е. α -частица, пройдя слой слюды указанной толщины, теряет в скорости столько, сколько она потеряла бы, пройдя в воздухе 1 см при нормальных условиях давления и температуры.

Часть α -частиц при прохождении через материальный слой отклоняется на некоторый угол от прямолинейного пути. Это

¹ Микроном называется 0,001 мм.

явление называется *поперечным рассеянием*. Наиболее вероятный угол отклонения при толщине слоя, воздушный эквивалент которого равен 1 см, называется *коэффициентом поперечного рассеяния*.

Способность вызывать люминисценцию флуоресцирующих экранов, α -частицы, ударяя в цинковую обманку (обманка Сидо), вызывают ее свечение. В том месте, где произошел удар α -частицы, наблюдается как бы вспышка (сцинцилляция). Свечение препаратов хлористого (бромистого) радия в темноте есть результат флуоресценции хлористого (бромистого) бария, который обыкновенно в большем или меньшем количестве примешан к соли радия.

Ионизация воздуха α -частицами. α -частицы, ударяя в нейтральные молекулы кислорода и азота, сбивают с них электроны, отчего молекулы переходят в состояние ионов и воздух начинает проводить ток. Чем больше молекул в воздухе ионизировано, тем лучше воздух проводит электричество. Электропроводимостью воздуха измеряется радиоактивность. Этот метод в 150 000 раз чувствительнее спектрального анализа.

Ионизация воздуха и способность вызывать люминисценцию тесно связаны со скоростью α -частиц. При прохождении через воздух скорость α -частиц постепенно уменьшается; ионизирующая способность их сначала увеличивается, достигая известного максимума за 5 мм до конца пробега; затем она быстро падает и, наконец, лучи „затухают“, когда их скорость такова, что они не в состоянии ионизировать воздух, вызывать вспышки на экране из ZnS и действовать на фотографическую пластинку. При такой скорости они уже не могут быть нами открыты, так как других способов открытия α -лучей, кроме ионизации, флуоресценции и действия на фотографическую пластинку мы не знаем.

Путем непосредственного опыта Резерфорд (Rutherford) определил, что α -лучи совершенно затухают, т. е. не могут быть обнаружены при скорости 0,02 скорости света (6000 км/сек.)

Кривая на рис. 23 характеризует изменение ионизирующего действия α -частиц по мере удаления их от источника излучения.

Для измерения ионизации воздуха употребляется целый ряд приборов. Простейшим и наиболее удобным из них является электроскоп.

Расхождение листочков заряженного электроскопа, помещенного в воздушную среду, остается долгое время постоянным, благодаря почти полной непроводимости воздуха. Наличие proximity радиоактивного препарата вызывает более быстрое спадание листочков электроскопа. Таким образом время разряжения электроскопа может служить мерилом радиоактивности препарата.

Препарат в два раза более сильный вызывает при точном соблюдении тех же самых условий опыта в два раза большую проводимость и вдвое более быстрое спадание.

Если шкала электроскопа градуирована в вольтах, то интенсивность радиоактивности может быть измерена количеством электричества, потерянного электроскопом в одну секунду.

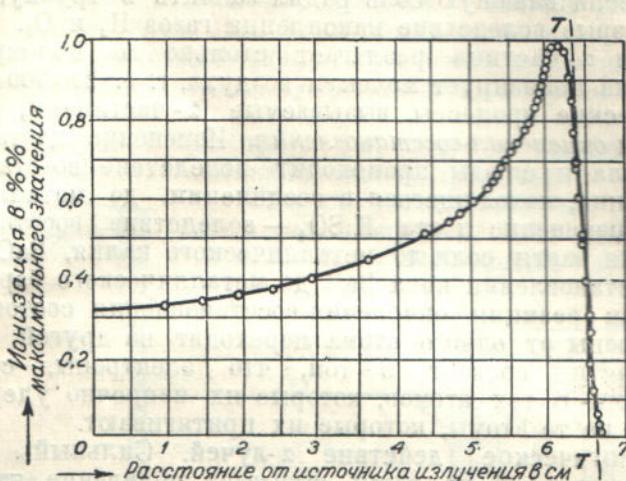


Рис. 23. Кривая ионизирующей способности α -частиц в зависимости от удаления их от источника (кривая Брагго).

Допустим, что в течение t секунд листочки электроскопа сблизились от v_1 до v_2 . Разность потенциалов выражается как $v_1 - v_2$ вольт. Если C — емкость всего измерительного прибора, то $C(v_1 - v_2)$ есть количество электричества, потерянного электроскопом в течение t секунд.

В одну секунду имеем $\frac{C(v_1 - v_2)}{t}$ вольт

или $\frac{C(v_1 - v_2)}{300t}$ электростатических единиц.

Химическое действие α -лучей. α -частицы, обладающие очень большой живой силой, ударяя в тела, производят целый ряд химических действий. Так, желтый фосфор превращается в красный; смесь H_2 и Cl_2 — в $2HCl$; смесь $2H_2 + O_2$ — в $2H_2O$; $2CO$ — в $CO_2 + C$; $3O_2$ — в $2O_3$ и т. д.

Действие на фотографическую пластинку состоит в том, что возбуждается реакция восстановления иона Ag^+ бромистого серебра до металлического серебра.

Стекло окрашивается в фиолетовый цвет; кварц — в дымчатый топаз; слюда дает пятна, диаметр которых равен пробегу α -частицы в слюде; твердая соль K_2SO_4 окрашивается в голубой цвет; $BaCl_2$ — в буроватый цвет.

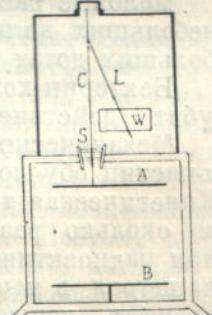
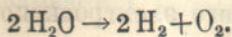


Рис. 24. Электроскоп для определения ионизирующего действия α -частиц.

При растворении соли радия в воде происходит разложение воды:



Поэтому, если влажную соль радия запаять в трубку, то происходит взрыв вследствие накопления газов H_2 и O_2 .

Каждая α -частица разлагает столько же молекул воды, сколько она ионизирует молекул воздуха, т. е. 230 000 молекул.

Химические процессы, вызываемые α -частицами, являются реакциями окисления-восстановления. Изменение цвета кремнезема, стекла и слюды происходит вследствие восстановления иона кремния, находящегося в соединении, до металлического кремния; изменение цвета K_2SO_4 — вследствие восстановления иона калия части соли до металлического калия, BaCl_2 вследствие восстановления иона Ba^{++} до металлического бария.

Так как реакции окисления-восстановления состоят в том, что электроны от одного атома переходят на другой, то действие α -частиц состоит в том, что электроны, сбиваляемые α -частицами с тех атомов, которые их непрочно удерживают, переходят на те атомы, которые их притягивают.

Физиологическое действие α -лучей. Сильный препарат радия, помещенный на кожу, вызывает появление язв, напоминающих ожоги.

При достаточной силе препарата происходит полное поражение ткани. Небольшие дозы радиоактивного вещества оказывают, наоборот, целебное действие на организм. На этом основано применение радиоактивных препаратов для лечения ревматизма, подагры, раковых опухолей, белокровия и т. д.

Молодые растения, подверженные действию лучей радия в небольших количествах, обнаруживают усиление роста, при больших дозах развитие их замедляется.

Бактерии холеры, тифа, стрептококки и др. могут быть легко убиты действием лучей радия.

Механическое действие α -частиц. Механическое действие α -частиц обусловливается их громадной кинетической энергией. Кинетическая теория газов дает возможность легко подсчитать, во сколько раз кинетическая энергия гелиона, выброшенного при радиоактивном процессе, больше энергии атома гелия, находящегося в нормальных условиях. Подсчеты показывают, что скорость движения атома гелия равняется приблизительно 1,32 км в секунду. Скорость же α -частиц может достигать 70% скорости света, т. е. 21 000 км в секунду, что приблизительно в 16 000 раз больше скорости атома гелия.

Так как кинетическая энергия $\frac{m v^2}{2}$ прямо пропорциональна квадрату скорости, то кинетическая энергия гелиона в 250 миллионов раз больше кинетической энергии атома гелия.

Наличие такой колоссальной кинетической энергии дало возможность Резерфорду при помощи α -частиц разбить атомы ряда элементов. (Подробнее эти опыты будут описаны ниже).

Счет α -частиц. Наблюдение вспышек на флуоресцирующем экране позволяет сосчитать, сколько α -частиц выделяет радиоактивный элемент. Для этого берут очень малое количество радиоактивного элемента (напр., прикасаются кончиком иглы к соли радия) и при помощи лупы считают на экране число вспышек.

Прибор, употребляющийся для счета α -частиц по числу вспышек, называется *спинтарископом* (рис. 25).

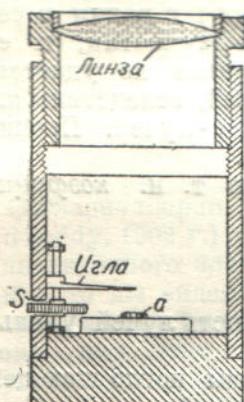


Рис. 25. Спинтарископ.

S —игла с радиоактивным веществом, a —флуоресцирующий экран.

Подсчет показывает, что 1 г радия в 1 сек. испускает $3,72 \cdot 10^{10}$ α -частиц, т. е. около 37 миллиардов частиц.

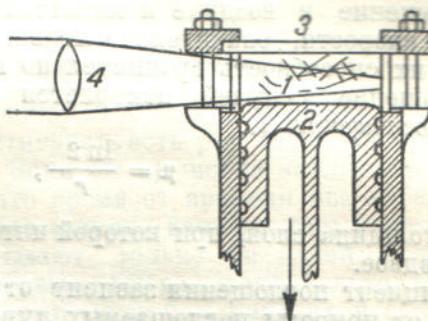


Рис. 26. Камера Вильсона.

1—камера с насыщенным паром воды,
2—поршень, 3—стеклянная крышка,
4—освещение.

Фотографирование пробега α -лучей по методу Вильсона (1911—1915 гг.). α -лучи направляются в фотографическую камеру, содержащую пересыщенный водяной пар. На своем пути они ионизируют воздух, т. е. превращают нейтральные атомы азота и кислорода в положительно заряженные ионы. Последние, как это было доказано еще Р. Гельмгольцем (1887 г.), являются центрами, вокруг которых происходит конденсация капелек воды из пересыщенного водяного пара. Поэтому путь каждой частицы воспроизводится линией тумана, которая и фотографируется. Путь α -частиц представляет собой прямую линию. Когда скорость α -частиц велика, они пронизывают атомы, откалывая от них электроны; когда же скорость мала, они, вследствие удара об атом, отклоняются в сторону.

β -лучи

β -лучи представляют собой поток электронов. Этот поток состоит из нескольких пучков различной скорости. В каждом пучке скорость электронов одна и та же. В зависимости от

природы радиоактивного элемента скорость меняется в пределах от 0,3 до 0,99 скорости света (30 000 — 297 000 км/сек).

Кинетическая энергия β -лучей значительно меньше, чем α -частиц. Масса гелиона в несколько тысяч раз превосходит массу электрона, тогда как скорость электронов, примерно, лишь в 10 раз больше скорости α -частиц. Так как кинетическая энергия пропорциональна квадрату скорости, то для электронов она во много раз меньше, чем для α -частиц.

Поэтому действие β -частиц вообще очень слабо; ионизирующая способность их мала; фотографирование их по способу Вильсона удается плохо.

По теории число β -частиц, выбрасываемых 1 г радия в секунду, должно быть то же, что и число α -частиц, т. е. $3,72 \cdot 10^{10}$, однако подтвердить это число счетом не удается.

Поглощение в воздухе и металлах β -лучей, вследствие их большой скорости, значительно меньше, чем α -лучей. Проникающая их способность сравнительно велика.

Поглощение β -лучей измеряется обычно т. н. коэффициентом поглощения μ .

$$\mu = \frac{\ln 2}{r},$$

где r — толщина слоя, при которой интенсивность лучей уменьшается вдвое.

Коэффициент поглощения зависит от природы поглощающей среды и от природы поглощаемых лучей.

Рассеяние β -лучей значительно больше, чем α -частиц. Угол рассеяния для β -лучей может достигать 180° , что создает впечатление отражения, хотя в действительности этого нет.

β -лучи без примеси α - и γ -лучей, направленные на воду, превращают ее в перекись водорода и водород, согласно уравнения: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$.

γ -лучи

Природа γ -лучей та же, что и лучей Рентгена, т. е. та же, что и световых лучей. Длина волны немножко короче рентгеновских лучей, а именно от $9,5 \cdot 10^{-11}$ до $3,5 \cdot 10^{-9}$ см.

Их спектр, который получается теми же приемами, что и спектр рентгеновских лучей, характерен для каждого радиоактивного элемента.

Пробег и проникаемость их, сравнительно с теми же величинами для α - и β -лучей, грандиозны. Пластиинка свинца в 9 см задерживает только 1% γ -лучей.

Поглощение, как и для α - и β -лучей, прямо пропорционально плотности поглощающего материала. Так, поглощающая способность Pb почти в 7 раз больше, чем Al.

Лучи отдачи. Когда из атома вылетает α -частица, остаток должен двинуться в направлении обратном движению α -час-

тицы. Этот эффект совершенно аналогичен с отдачей орудий при выстреле. Скорость α -частицы v_α и скорость остатка v_{oem} должны быть обратно пропорциональны их массам.

Если α -частицу выбрасывает радий В, атомный вес которого 218, атомный вес остатка будет 214, так как масса выброшенной α -частицы равна 4.

Напишем отношение между скоростями

$$v_\alpha : v_{oem} = 214 : 4 = 53,5 : 1,$$

Отсюда следует, что скорость остатка будет в 53,5 раза меньше скорости α -частиц.

Лучи отдачи должны появляться и в случае выбрасывания β -частицы, но так как масса β -частиц чрезвычайно мала, энергия этих лучей будет ничтожна.

Теория распада атома

Согласно теории, высказанной Резерфордом и Содди (Rutherford and Soddy, 1902 г.) радиоактивность есть результат распада атома радиоактивного элемента. Если бы мы могли наблюдать это явление, то мы видели бы, что время от времени некоторая часть атомов, находящихся в поле зрения, как бы взрывается: одни атомы при этом выбрасывают только по одной α -частице, другие, не похожие на первые, выбрасывают только по одной β -частице; γ -излучение сопутствует β -излучению и очень редко α -излучению. Радиоактивный препарат представляет смесь различного рода веществ—основного радиоактивного вещества и продуктов его распада, из которых одни распадаются далее, выбрасывая каждый по α -частичке, другие, выбрасывая каждый по β -частичке.

Наблюдаем мы не самий распад, а его следствие, т. е. излучение, вызывающее ионизацию воздуха α -частицами и β -частицами, которое мы можем точно измерить. Изменение радиоактивности во времени, очевидно, есть мера распада.

Основной закон радиоактивности и константа распада. Количество атомов, распадающихся в каждый данный момент времени, пропорционально числу имеющихся в наличии атомов. Коэффициент пропорциональности носит название **константы распада** и показывает, какая доля всех имеющихся налицо атомов вещества распадается в единицу времени. Константа распада зависит исключительно от природы радиоактивного вещества и совершенно не зависит от давления, температуры, концентрации и состояния вещества—агрегатного или химического.

Зная константу распада, можно вычислить количество распавшихся атомов за любой промежуток времени. Предположим, что у нас имелось 5 миллионов атомов некоторого радиоактивного вещества. Пусть константа распада его $K=1/5$. Это значит,

что при каких бы условиях ни находилось наше радиоактивное вещество, каждую секунду будет распадаться $\frac{1}{5}$ доля всех имеющихся в наличии атомов.

Для наглядности составим следующую таблицу:

Таблица 32
Вычисление константы распада

Секунды	Количество атомов до распада	Постоянная распада K	Количество распавшихся атомов	Количество оставшихся атомов
1	5 000 000	$\frac{1}{5}$	1 000 000	4 000 000
2	4 000 000	$\frac{1}{5}$	800 000	3 200 000
3	3 200 000	$\frac{1}{5}$	640 000	2 560 000
4	2 560 000	$\frac{1}{5}$	512 000	2 048 000
5	2 048 000	$\frac{1}{5}$	409 600	1 638 420
6	1 638 420	$\frac{1}{5}$	322 684	1 315 736

и т. д.

Из таблицы видно, что количество распадающихся атомов, достигавшее в первую секунду 1 миллиона, во вторую секунду становится меньшим (800 000), в третью — еще меньшим (640 000) и т. д. Таким образом, для полного распада вещества необходимо бесконечно большое время. Практически смерть радиоактивного вещества имеет, конечно, вполне реальные границы, так как в конце концов его остается ничтожное количество. Высшая математика дает следующую формулу для подсчета радиоактивного остатка в любой момент времени t :

$$N - X = Ne^{-Kt}, \quad (30)$$

где N — количество атомов до распада; X — количество атомов, разложившихся за время t ; e — основание натуральных логарифмов; K — константа распада. Знак минус указывает, что число $N - X$ с течением времени уменьшается.

Время полураспада. Можно было бы радиоактивный элемент характеризовать численной величиной константы K , но обычно предпочитают (из-за наглядности) характеризовать его временем, в которое распадается половина радиоактивного элемента; это время называют *временем полураспада* и обозначают буквой T .

В качестве примера приведем распад эманации радия. Опыты показали, что, независимо от количества имевшейся вначале эманации, через 3,85 дня остается ровно $\frac{1}{2}$ ее; через следующие 3,85 дня — $\frac{1}{4}$; через следующие 3,85 дня — $\frac{1}{8}$ и т. д., т. е. через каждые 3,85 дня распадается $\frac{1}{2}$ находящегося налицо

количества эманации; 3,85 дня и является для эманации радия временем полураспада.

Приведенная кривая графически иллюстрирует распад эманации.

Время полураспада находится в следующем соотношении с константой распада:

Прологарифмировав уравнение (30), получим:

$$\ln \frac{N}{N-X} = Kt. \quad (31)$$

Если разложилась половина вещества, то $N - X = \frac{N}{2}$.

Подставив в уравнение (30), получим:

$$\ln 2 = Kt,$$

откуда

$$t = T = \frac{1}{K} \ln 2; T = \frac{1}{K} \cdot 0,693. \quad (32)$$

Итак, радиоактивный элемент можно характеризовать величиной T , которая связана с величиной K (константой распада) уравнением (32).

Время полураспада T весьма различно для различных радиоактивных элементов.

Средняя продолжительность жизни элемента. Средней продолжительностью жизни радиоактивных веществ (T') называют величину, обратную константе распада:

$$T' = \frac{1}{K}. \quad (33)$$

Так как в таблицах обычно дается не величина K , а время полураспада T , то необходимо установить соотношение между T и T' .

Из уравнений (32) и (33) следует:

$$T' = \frac{1}{K} = \frac{T}{0,693},$$

откуда

$$T' = 1,44 T. \quad (34)$$

$T' = \frac{1}{K}$ есть тот период времени, в течение которого какое угодно количество радиоактивного элемента разложилось бы целиком, если бы разложение все время происходило с начальной скоростью.

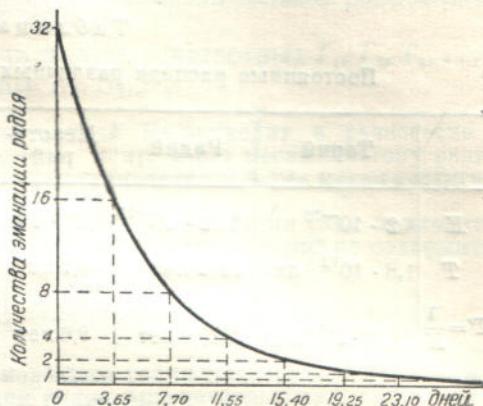


Рис. 27. График распада эманации радия.

T' называется средней продолжительностью жизни радиоактивного элемента.

Из уравнения (34) следует, что средняя продолжительность жизни радиоактивного элемента приблизительно в $1\frac{1}{2}$ (точно 1,44) раза больше времени полураспада.

Таблица 33

Постоянные распада различных радиоактивных веществ

	Торий	Радий	Мезоторий	Эманация радия	Радий А	Торий С'
<i>K</i>	$1,2 \cdot 10^{-18}$	$1,38 \cdot 10^{-11}$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$2,097 \cdot 10^{-6}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	10^9
<i>T</i>	$1,8 \cdot 10^{10}$ лет	1590 лет	6,7 лет	3,825 дня	3,05 мин.	10^{-11} сек.
<i>T' = \frac{1}{K}</i>	$2,59 \cdot 10^{10}$ лет	2289,6 лет	9,6 лет	5,5 дня	4,3 мин.	$1,44 \times 10^{-11}$ сек.

Вычисление числа Лошмидта. Счет α -частиц при распаде радиоактивного атома дает возможность вычислить число Лошмидта. Атом радия, превращаясь в EmRa, выделяет одну α -частицу. Прямой счет α -частиц дает, что 1 г радия в секунду выбрасывает $3,70 \cdot 10^{10} \alpha$ -частиц. Средняя продолжительность жизни радия 2289 лет. Отсюда число атомов в граммомолекуле радия (226 г.) *N* вычисляется:

$$N = 226 \cdot 3,70 \cdot 10^{10} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 2289 = 6,065 \cdot 10^{23}.$$

Получается число, близкое к числам, определенным другими методами.

Радиоактивное равновесие. Если многие атомы одновременно превращаются один в другой и константы их распада суть *K*₁, *K*₂, *K*₃, ..., то в случае радиоактивного равновесия:

$$K_1 N_1 = K_2 N_2 = K_3 N_3 \dots, \quad (35)$$

где *N*₁, *N*₂, *N*₃, ... — количества находящихся налицо радиоактивных атомов.

Это значит, что каждого радиоактивного элемента распадается столько, сколько появляется ему на смену. Из уравнения (35) следует, что

$$N_1 : N_2 : N_3 \dots = \dots K_3 : K_2 : K_1 \dots,$$

т. е., что количества разных радиоактивных атомов, находящихся в радиоактивном равновесии, находятся друг к другу в обратном отношении их констант распада.

Выразив K_1 , K_2 , $K_3 \dots$ через T (уравнение 32) и через T' (уравнение 33), получим:

$$N_1 : N_2 : N_3 \dots = T_1 : T_2 : T_3 \dots = T'_1 : T'_2 : T'_3 \dots, \quad (36)$$

т. е. количества разных радиоактивных атомов, находящихся в радиоактивном равновесии, прямо пропорционально периодам полураспада и средней продолжительности жизни радиоактивных веществ, составляющих смесь.

Этим пользуются для вычисления неизвестных T_1 , T_2 , T_3, \dots и T'_1, T'_2, T'_3, \dots , если известны $N_1, N_2, N_3 \dots$.

Пример. Свежеприготовленный металл Ra приходит в равновесие со своими продуктами распада Em, RaA и др. через месяц. Поэтому радиоактивность препарата постепенно увеличивается и через месяц достигает постоянного значения.

Анализ показывает, что в такой смеси на 1 г радия (Ra) приходится 0,6 мм³ эманации; так как эманация есть газ, то в 0,6 мм³ ее содержится

$$\frac{0,6 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{2,241 \cdot 10} \text{ атомов.}$$

22,414 литра есть объем граммолекулы гелия при нормальных условиях.

Период полураспада эманации радия, определенный из прямого опыта, равен $\frac{3,825}{365}$ лет. Таким образом,

$$\frac{6,06 \cdot 10^{23}}{226} : \frac{0,6 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{2,241 \cdot 10^7} = T_{\text{Ra}} : \frac{3,825}{365},$$

откуда

$$T_{\text{Ra}} = \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{226} \cdot \frac{3,825}{365} \cdot \frac{2,241 \cdot 10^7}{0,6 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}} = 1700 \text{ лет.}$$

Более точные расчеты дают для T радия 1590 лет.

О наступлении равновесия судят по тому, что радиоактивность препарата остается неизменной.

Итак, если мы имеем возможность отделить друг от друга радиоактивные вещества, находящиеся в равновесии, и определить их количества N_1 , N_2 , $N_3 \dots$, то, очевидно, из уравнений (35) и (36) мы можем определить их K , T и T' .

Энергия радиоактивного процесса. 1 г Ra вместе с продуктами распада в 1 час выделяет 0,137 кг-кал. Следовательно, 1 граммомолекулой радия выделяет в 1 час

$$0,137 \cdot 226 = 30,962 \text{ кг-кал.}$$

Так как средняя продолжительность жизни Ra есть $1590 \times 1,44 = 2289,6$ лет, то 226 г радия (граммомолекул), окончательно разложившись, т. е. превратившись в 206 г свинца (граммомолекул свинца) и в 20 г гелия (5 граммомолекул гелия), выделят: $30,962 \times 24 \cdot 365 \cdot 2289 = 6,24 \cdot 10^8$ кг-кал.

Это такое количество тепла, которое дадут при сгорании 78 000 кг угля. Отсюда следует, что запас энергии, скрытый в атоме, грандиозен.

Причиной выделения радиоактивным веществом теплоты является превращение кинетической энергии α -, β - и γ -лучей, а также и лучей отдачи, в энергию тепловую. Непременным условием получения теплового эффекта является удержание лучей в сосуде, в котором производится измерение теплоты. Зная массу, скорость и количество выделяемых лучей, можно теоретически подсчитать тепловой эффект радиоактивного распада. Расчетные цифры целиком совпадают с экспериментальными. Нетрудно подсчитать и то, какое количество теплоты приходится на долю каждого вида излучения.

Следующая таблица дает состав лучеиспускания:

Характер лучей . . .	α	β	γ	Лучи отдачи
Процент содержания в общем лучеиспусканн	90,1	3,4	4,7	1,3

Из таблицы следует, что теплота радиоактивного процесса получается главным образом за счет превращения кинетической энергии α -лучей в тепловую.

Правило Содди и Фаянса (1913 г.). Радиоактивный элемент, теряя α -частицу, превращается в элемент, порядковый номер которого на две единицы ниже порядкового числа материнского элемента. Следовательно, в периодической системе он передвигается на два места назад. Напр., Ra, порядковое число которого 88 и который есть гомолог бария, теряя α -частицу, превращается в эманацию радия, порядковое число которой 85 и который представляет собой инертный газ (см. рис. 21).

Теряя β -частицу, радиоактивный атом превращается в атом, порядковый номер которого на единицу больше порядкового номера материнского элемента. Следовательно, в периодической системе он передвигается на одно место вперед. Напр., RaE, порядковый номер которого 83 и который является изотопом висмута, теряя β -частицу, превращается в полоний, ближайший гомолог теллура.

Генезис радиоактивных элементов. Число радиоактивных элементов, по последним исследованиям, равняется 40.

Родоначальниками их являются уран I, торий и уран Y, образующие три семейства радиоактивных атомов. Конечным продуктом распада (нерадиоактивным) во всех трех семействах является свинец.

Таблица 34 (см. стр. 153) дает общую картину генетической связи радиоактивных элементов.

Выводы из таблицы 34. 1. Все радиоактивные элементы занимают в системе элементов места 81—92, т. е. последние. Их атомный вес колеблется в пределах 208—233, т. е. это — самые тяжелые атомы.

Таблица 34

Генетическая связь радиоактивных элементов

Химич- ский тип	Порядко- вый номер				Порядко- вый номер	Химич- ский тип
U	92		Уран I 238 (масс. №)		92	U
Th	90		Уран X, 234 ↓ β	Торий 232 (№ масс.)	90	Th
Pa	91		Уран X ₄ 234 ↓ β		91	Pa
U	92		Уран II 234		92	U
Ra	88			Мозоторий I 228	88	Ra
Th	90	Уран Y 231 (масс. №) ↓ β			90	Th
Pa	91	Протактиний 231 ↓ α			91	Pa
Ac	89	Актиний 227 ↓ β			89	Ac
Th	90	Радиоактиний 217 ↓ α	Ионий 230	Мозоторий II 228 ↓ β	90	Th
Ra	88	Актиний X 223 ↓ α	Радий 226	Радноторий 228 ↓ α	88	Ra
Em	86	Эманация ак- тиний 219 ↓ α	Эманация ра- дия 222	Торий X 224 ↓ α	86	Em
Po	84	Актиний A 215 ↓ α	Радий A 218	Торий A 216 ↓ α	84	Po
Pb	82	Актиний B 211 ↓ β	Радий B 214	Торий B 212 ↓ β	82	Ph
Bi	83	Актиний C 211 ↓ β	Радий C 214	Торий C 212 ↓ β	83	Bi
Ro	84	Акт. С'211 ↓ β	Радий С'214 ↓ β	Торий С'212 ↓ β	84	T
Tl	81	Акт. С'207 ↓ α	Радий С'210 ↓ β	Торий С'208 ↓ β	81	T
Pb	82	Свинец (масс. № 207) ↓ β	Радий D 210 ↓ β	Свинец (масс. № 209) ↓ β	82	Ph
Bi	83		Радий E 210 ↓ β		83	Bi
Po	84		Радий F (полоний) 210 ↓ α		84	Po
Pb	82		Свинец (масс. № 206)		82	Ph

Отсюда заключаем, что наименее устойчивы тяжелые атомы; что, возможно, раньше существовали еще более тяжелые атомы, чем уран, но они к нашему времени разрушились; что в далеком будущем все существующие в настоящее время радиоактивные атомы разрушатся и будущий список элементов будет оканчиваться № 83—нерадиоактивным висячим. Это уясняет, почему список атомов не может быть беспредельным.

2. Все три ветви радиоактивных элементов — твердые тела, но в каждой ветви есть один газ, называемый эманацией. Таковы

эмиссия радиа (иначе, радон), эмиссия актиния (иначе, актинон),
эмиссия тория (иначе торон).

Таблица 35

Эмиссия радиоактивных атомов

Эмиссия	Порядковое число	Массовый номер	Период полураспада	Радиация	Длина пробега в воздухе α -частицы при 15° (в см.)	Химический тип
Радия	86	222	3,825 дня		4,12	
Актиния	86	219	3,9 сек.		5,79	Em эмиссия (инертный газ)
Тория	86	220	54,5 сек.		5,06	

Все эти эмиссии радиоактивны и распадаются далее. По химическому характеру они представляют собой инертные газы. Все они занимают в системе элементов место $Z=86$ и, следовательно, являются изотопами (см. главу „Изотопы“).

Наиболее исследована эмиссия радия. Это моноатомный газ, легко сгущающийся. Температура кипения при атмосферном давлении — 62° ; температура плавления — 71° ; уд. в. в жидком состоянии — около 5,5.

Стекло сосуда, в котором находится эмиссия, сильно флуоресцирует. Существование в каждом радиоактивном ряду одной эмиссии типа инертных газов (именно, когда порядковый номер станет равным 86) очень характерно.

Все три ряда радиоактивных элементов превращаются в свинец. Свинец из актиния и радия (урановый свинец) имеет атомный вес 206, свинец ряда тория — 208.

В следующей таблице (табл. 36) для более детального ознакомления с характером радиоактивных превращений приведен ряд превращений радия.

Приведем следующие пояснения к таблице.

Атом радия, взрываясь, выбрасывает одну α -частицу (т.е. ион Не). Так как ион гелия (гелион) имеет массовый номер 4, то остаток должен иметь массовый номер $226 - 4 = 222$. В то же время остаток, получившийся вследствие потери атомом радия α -частицы по закону Содди-Фаянса отодвигается на два номера назад, т.е. занимает в системе элементов место 86, но в периодической системе элементов место 86 принадлежит плеяде изотопов инертных газов.

Вот почему остаток, после взрыва атома радия, есть инертный газ — эмиссия радия (или радон). Его символ $Em^{222} *$ (звездочка обозначает, что атом радиоактивен).

Атом радона в свою очередь способен взрываться; при взрыве он выбрасывает α -частицу и дает остаток с массовым номером

Таблица 36

Распад радия

Порядковый номер	Ряд радия	Массовый номер	Время полураспада	Пробег α -лучей в воздухе при 15° (в см)	Химический тип
88	Ra $\downarrow \alpha$	226	1590 лет	3,39	Ближайший гомолог бария
86	Em Ra $\downarrow \alpha$	222	3,825 суток	4,12	Инертный газ
84	Ra A $\downarrow \alpha$	218	3,05 мин.	4,72	Изотоп полония
82	Ra B $\downarrow \beta$	214	26,8 мин.	—	Изотоп свинца
83	Ra C $\downarrow \beta$	214	19,7 мин.	4,1	Изотоп висмута
84	Ra C' $\downarrow \beta$	214	Очень короткое	6,96	Изотоп полония
81	Ra C'' $\downarrow \alpha$	210	1,32 мин.	—	Изотоп таллия
82	Ra D $\downarrow \beta$	210	22 года	—	Изотоп свинца
83	Ra E $\downarrow \beta$	210	5 суток	—	Изотоп висмута
84	Ra F(полоний) $\downarrow \alpha$	210	140 суток	3,87	Ближайший гомолог теллура
82	Ra G (свинец) нерадиоактивен	206	нерадиоактивен	—	Свинец

222—4=218. По правилу Содди-Фаянса остаток (он называется RaA) займет в системе место 86—2=84, но на этом месте находится полоний Po — ближайший гомолог теллура. Следовательно, RaA есть изотоп Po. Его символ Po^{218} *.

Атом RaA, взрываясь и выбрасывая α -частицу, образует RaB с массовым номером 214. По правилу Содди-Фаянса в системе элементов он занимает место 84—2=82, т. е. он является изотопом свинца. Его символ Pb^{214} *.

Атом радия B(RaB), взрываясь, выбрасывает β -частичуку, т. е. электрон и образует новый атом RaC. Так как массой электрона 0,00054 ($O=16$) можно пренебречь, то обычно считают, что массовый номер RaB после потери β -частиц остается неизменным, т. е. атомный вес RaC есть 214.

По правилу Содди-Фаянса вновь образовавшийся атом должен передвинуться вперед на один номер, т. е. RaC в системе элементов займет место 82+1=83, но место 83 занимает Bi. Следовательно, RaC есть изотоп висмута. Его символ Bi^{214} *.

Аналогичные отношения наблюдаются и далее.

Из таблицы 36 следует, что чем *меньше время* полураспада, тем *больше пробег* α -частицы, т. е. тем больше скорость и кинетическая энергия выбрасываемой α -частицы.

Причины радиоактивности. Причиной распада атома не может быть тепловое движение, так как константа разложения не зависит от температуры. Она не зависит также от какого-либо другого внешнего агента. Когда случайно наступают какие-то условия внутри атома, о которых нам ничего неизвестно, атом взрывается. Экспоненциальный закон распада есть закон больших чисел. Когда атомов остается мало, он неверен. Это—классическая теория радиоактивного распада.

Ж. Перрен (Jean Perrin) высказывал мнение, что причиной взрыва атома является действие лучей ultra-x с длиной волны значительно более короткой, чем x -лучи (лучи Рентгена).

По его мнению, взрыв атома аналогичен явлению диссоциации и сам по себе эндотермичен, т. е. требует затраты энергии, которая идается лучами ultra-x. Обратный процесс—синтез тяжелых атомов из легких должен быть сильно экзотермичен. Лучи ultra-x идут частью из междупланетного пространства, частью—из ядра земли. Они свободно пронизывают горные породы. Гипотеза Перрена, повидимому, не подтверждается.

Распространение радиоактивных элементов. Радиоактивные элементы распространены повсюду: в земной коре, в водах, в воздухе.

В земной коре (о ядре мы знаем мало) в среднем на 1 г горных пород приходится радия— $2 \cdot 10^{-12}$ г, урана— $0,6 \cdot 10^{-5}$ г, тория— $1,2 \cdot 10^{-5}$ г.

Уран и торий рассеяны повсюду. Согласно закона радиоактивного равновесия, в природе должно быть больше тех элементов, которые распадаются медленнее.

Радиоактивность минеральных источников зависит почти исключительно от присутствия в них эманации радия, которую они увлекают, проходя через радиоактивные горные породы (эмансация мало растворима в воде).

Очень многие источники выделяют газ гелий, напр., источник Цезарь в Нери (Neris) выделяет в течение года 33 900 литров гелия. Так как между выделением источником газа гелия и радиоактивностью источника нет какого-либо соотношения, то, очевидно, гелий источников есть гелий „ископаемый“, т. е. очень давнего происхождения, сохранившийся в трещинах горных пород.

Море содержит мало радиоактивных веществ. Те, которые попадают в море, адсорбируются взмученными в море частицами. Поэтому морской ил более радиоактивен, чем морская вода.

Воздух радиоактивен вследствие нахождения в нем эманации радия. Если наэлектризовать медную проволоку отрицательным электричеством до 600 вольт и оставить ее на воздухе, то через некоторое время можно будет стереть с нее осадок радиоактивных элементов. Это будут продукты распада эманации—радий А и др.

Таблица 37

Постоянные радиоактивных элементов

Символ индивидуального элемента	Индивидуальное название изотопа	Постоянное распада K (в сек.) $^{-1}$	Время полу-распада	Легионерий	Длина пробега α -луча в воздухе при 15°C (в см)	Поглощ. β -лучей $\mu\text{см}^{-1}$	Поглощ. γ -лучей $\mu\text{см}^{-1}$
Семейство Урана							
92 U ²³⁸	Уран I	5,0 · 10 ⁻¹⁸	4,4 · 10 ⁹ лет	α	2,70	—	—
90 Th ²³⁴	Уран X ₁	3,28 · 10 ⁻⁷	24,5 суток	β	—	462	2,3
91 Pa ²³⁴	Уран X ₂	1,013 · 10 ⁻²	1,14 минут	β	—	18	0,72
92 U ²³⁴	Уран II	7,4 · 10 ⁻¹⁴	3 · 10 ⁶ лет	α	3,2	—	—
90 Th ²³⁰	Ионий	2,6 · 10 ⁻¹³	8,3 · 10 ⁴ лет	α	3,19	—	—
88 Ra ²²⁶	Радий	1,38 · 10 ⁻¹¹	1590 лет	α	3,39	312	—
86 Em ²²²	Эманация радия	2,097 · 10 ⁻⁶	3,825 суток	α	4,12	—	—
84 Po ²¹⁸	Радий A	3,78 · 10 ⁻³	3,05 минут	α	4,72	—	—
82 Pb ²¹⁴	Радий B	4,31 · 10 ⁻⁴	26,8 минут	β	—	13; 80; 890	46; 4,6; 1,5;
83 Bi ²¹⁴	Радий C	5,86 · 10 ⁻⁴	19,7 минут	β	4,1	13 и 50	0,54
84 Po ²¹⁴	Радий C'	10 ⁶	10 ⁻⁶ секунд	α	6,96	—	—
81 Tl ²⁰⁰	Радий C''	8,7 · 10 ⁻³	1,32 минуты	β	—	13	—
82 Pb ²¹⁰	Радий D	1,00 · 10 ⁻⁶	22 года	β	—	5500	—
83 Bi ²¹⁰	Радий E	1,61 · 10 ⁻⁶	5,0 суток	β	—	45,5	—
84 Po ⁽²¹⁰⁾	Радий F (полоний)	5,73 · 10 ⁻⁸	140 суток	α	3,87	—	—
82 Pb ⁽²⁰⁶⁾	Радий G (свинец)	—	нерадиоактивен	—	—	—	—
Семейство Актиния							
90 Th ⁽²³¹⁾	Уран Y	7,81 · 10 ⁻⁹	24,6 часов	β	—	около 0,0	—
91 Pa ⁽²³¹⁾	Протактиний	6,86 · 10 ⁻¹³	3,2 · 10 ⁴ лет	α	3,67	126	—
89 Ac ⁽²²⁷⁾	Актиний	1,63 · 10 ⁻⁹	13,5 лет	β	—	—	—
90 Th ⁽²³⁷⁾	Радиоактиний	4,24 · 10 ⁻⁷	18,9 суток	α	4,68	175	—

Продолж. табл. 37

Символ индивидуального изотопа	Индивидуальное название изотопа	Постоянны распада K (в сек.) $^{-1}$	Время полу-распада	Длина про-бега α -луча в воз-духе при 15°C (в см.)	Поглощ. β -лучей $\mu\text{см}^{-1}$ Al	Поглощ. гамма-лучей $\mu\text{см}^{-1}$ Pb
88 Ra (²²³)	Активий X	$7,14 \cdot 10^{-7}$	11,2 суток	α	4,37	—
86 Sr (²¹⁹)	Эманация актиния	$1,77 \cdot 10^{-1}$	3,92 секунды	α	5,79	—
84 Po (²¹⁵)	Активий А	374	0,002 секунды	α	6,58	—
82 Pb (²¹¹)	Активий В	$3,21 \cdot 10^{-4}$	36,0 минут	β	—	около 1000
83 Bi (²¹¹)	Активий С	$5,35 \cdot 10^{-3}$	2,16 минут	α, β	5,51	—
84 Po (²¹¹)	Активий С'	$0,14 \cdot 10^{-2}$	ок. $5 \cdot 10^{-3}$ сек.	α	(6,5)	—
81 Tl (²⁰⁷)	Активиум C''	$2,43 \cdot 10^{-3}$	4,76 минут	β	—	—
82 Pb (²⁰⁷)	Активий D	—	нерадиоактивен	—	—	—
Семейство тория						
90 Th ²³²	Торий	$1,2 \cdot 10^{-18}$	$1,8 \cdot 10^{10}$ лет	α	2,6	—
88 Ra ²²⁸	Мезоторий I	$3,26 \cdot 10^{-6}$	6,7 лет	β	—	—
89 Ac ²²⁸	Мезоторий II	$3,14 \cdot 10^{-5}$	6,13 часов	—	—	—
90 Th ²²⁸	Радиоторий	$1,16 \cdot 10^{-8}$	1,90 года	α	4,02	20-40
88 Ra ²²⁴	Торий X	$2,20 \cdot 10^{-6}$	3,64 часа	α, β	—	—
86 Em ²²⁰	Эманация тория (торон)	$1,27 \cdot 10^{-2}$	64,5 секунды	α	4,35	—
84 Po ²¹⁶	Торий A	4,95	0,14 секунд	α	5,06	—
82 Pb ²¹²	Торий B	$1,82 \cdot 10^{-5}$	10,6 часов	β	—	—
83 Bi ²¹²	Торий C	$1,91 \cdot 10^{-4}$	60, 5 минуты	α, β	4,78	14,4
84 Po ²¹²	Торий C'	10^0	10-ц. секунды	—	8,62	—
81 Tl ²⁰⁸	Торий C''	$3,73 \cdot 10^{-3}$	3,1 минуты	β	—	—
82 Pb ²⁰⁸	Торий D	—	нерадиоактивен	—	—	—
19 K ⁴¹	Калий	—	7,5 · 10 ¹¹ лет	β	49,74	0,59
37 Rb ⁸⁷	Рубидий	—	—	β	900, 190	—

Радиоактивность как свойство, общее всем атомам. Нельзя привести доводов за, но нет доводов и против того, что все атомы радиоактивны. Если радиоактивные превращения слишком медленны, их невозможно обнаружить, так как тогда α - и β -частицы выбрасываются со скоростью ниже той, при которой их можно обнаружить. Возможно и вероятно даже, что Pb и вообще все атомы радиоактивно разрушаются, но обнаружить этого мы не в состоянии. В группе сравнительно легких атомов удалось обнаружить радиоактивность, правда, очень слабую у калия (массовый № 41) и у рубидия (масс. № 87).

В заключение на стр. 157—158 приводим таблицу радиоактивных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

Фаунис К., Радиоактивность, 1922.

Гевени и Панет, Учение о радиоактивности, 1924.

Людвиг, Радиоактивность.

Хольсон С. Д., Курс физики, т. I, отд. V, Радиоактивность и изотопия, 1933.