

Н. П. АГАФОШИН

23

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ
ОБЩЕЙ ХИМИИ
(Основы строения вещества)

94601



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
Москва 1956

В настоящем пособии дано изложение основных вопросов строения вещества.

Здесь рассматриваются вопросы истории открытия периодического закона и развития периодической системы Д. И. Менделеева, вопросы теории строения атомов в связи с периодической системой, исторический обзор учения об атоме и элементе, об открытии, значении и законах радиоактивности; также рассматривается вопрос о философском (мировоззренческом) значении периодической системы.

Книга является пособием для учителей химии. Она может быть использована также студентами факультетов естествознания педагогических институтов и всеми, кто занимается самообразованием.

«Химия и физика так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

«Во тьме должны обращаться физики, а особенно химики, не зная внутреннего нечувствительного частиц строения».

(М. В. Ломоносов)

«Только тот — учитель и будет действовать плодотворно на всю массу учеников, который сам силен в науке, ею обладает и ее любит».

«Педагог, не обладающий общим философским мировоззрением, не может производить того плодотворного действия, которое от него ожидается».

(Д. И. Менделеев)

«Изучайте, накапливайте, сопоставляйте факты. Факты — это воздух ученого. Но... не превращайтесь в архивариусов фактов! Настоячиво ищите законы, ими управляющие».

(И. П. Павлов)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено в первую очередь для учителей химии, занимающихся в институтах усовершенствования изучением курса: «Избранные главы общей химии»; во вторую очередь для учителей, желающих самостоятельно пополнить свои знания в области учения об атоме и элементе, периодической системы элементов, строения атома, теорий химической связи, строения вещества, то есть в области тех разделов химии, которые за последнее время развиваются особенно быстро.

Материал, излагаемый в этом пособии, более или менее соответствует программе курса «Избранные главы общей химии» институтов усовершенствования. В этот курс входят обычно те вышеуказанные разделы «Общей химии», которым при изучении этой дисциплины на I курсе вузов по недостатку времени уделяется мало внимания.

Между тем материал этих разделов, гораздо более трудный по сравнению с описательной частью курса «Общей химии», чрезвычайно важен и необходим для сознательного изучения этой части курса. Трудность этого материала для учителей химии обусловлена тесной связью его с физическими явлениями и понятиями, а также необходимостью применять некоторые математические выкладки. Нечего греха таить: многим учителям химии, забывшим завет великого Ломоносова, присуще стремление «отгородиться» от всякого контакта с физикой и математикой. Увы! — это попытка, обреченная на неудачу. «Сферы влияния» между химией и ее родной сестрой — физикой не разграничены. Целый ряд явлений и понятий принадлежит одновременно обоим наукам. К этим явлениям и понятиям относятся: катодные, рентгеновы, радиоактивные лучи, фотоэлектрический эффект, строение и возникновение спектров; материя,

вещество, поле; масса и энергия и их взаимосвязь; диполи, поляризация; ядерные превращения, атомная энергия; наконец, сама периодическая система. Можно ли в наше время говорить о том, что учителям химии простительно не знать строение ядра или ядерные реакции, когда 13 вновь открытых элементов, а также важные для химии и техники радиоактивные изотопы всех существующих элементов получены искусственно путем ядерных превращений? Разумеется, нельзя.

Равным образом, без должной связи со строением атома, с видами химического взаимодействия, с закономерностями строения вещества у металлов и неметаллов, в газообразном, жидком и твердом состояниях немислимо плодотворное изучение, а тем более преподавание фактического материала химии. Без знания всего этого изучение химии неизбежно сведется к механическому и, следовательно, непрочному запоминанию многочисленных свойств множества веществ, без осмысления, без «увязки» их с их строением.

Большое внимание уделено в данном пособии освещению роли отечественных ученых в развитии излагаемых здесь вопросов, а также освещению борьбы материалистических и идеалистических воззрений как на заре развития науки, так и в наше время.

Понимание различия идеалистических и материалистических трактовок физико-химических проблем необходимо для учителя, так как привитие учащимся материалистического мировоззрения начинается со средней школы.

Учитывая двойное назначение пособия, автор построил излагаемый материал в двух планах, вынеся все более или менее трудные понятия или детали в петит; при желании последний может быть опущен. Математическими выкладками автор старался не «злоупотреблять», все трудные для понимания явления, понятия и термины всемерно пояснять, не отступая от современной научной трактовки их. Насколько все это ему удалось — судить будут читатели.

Специфика излагаемого материала настойчиво требовала «графического подкрепления» словесного изложения таблицами, схемами, диаграммами, которыми по мере возможности и снабжено данное пособие. Многие из этих схем оригинальны и опробованы автором в его учебно-педагогической работе; это относится в первую очередь к ради-

ально-круговому графику периодической системы и строения атома.

При составлении данного пособия автор использовал свой опыт преподавания курса «Избранные главы общей химии» в Московском городском институте усовершенствования учителей и чтения докладов учителям и школьникам по линии Общества по распространению политических и научных знаний.

Автор выражает глубокую признательность профессорам: М. С. Скани-Григорьевой, С. А. Балеzinу, Д. М. Кирюшкину и И. Л. Орестову за ценные советы и замечания, сделанные ими при просмотре рукописи.

Все дальнейшие критические замечания и пожелания, которые будут приняты с благодарностью, автор просит направлять ему по адресу: Москва, Ж-54 п/о., до востребования.

А в т о р

ВВЕДЕНИЕ

Химия — наука о веществах и их превращениях. Что же такое вещество? По Менделееву, вещество — это то, «что наполняет пространство, имеет вес, то есть представляет массы, притягиваемые землею и другими массами материи. то, из чего состоят тела природы и с чем совершаются движения и явления природы». Это — ... «целый организм, живущий, движущийся и вступающий во взаимодействие».

Это замечательное менделеевское определение вещества по существу совпадает со взглядом на него современных ученых-естествоиспытателей, согласно которому вещество — это одна из форм материи.

По В. И. Ленину, «Материя есть философская категория для обозначения объективной реальности, которая дана человеку в ощущениях его, которая копируется, фотографируется, отображается нашими ощущениями, существуя независимо от них». Единственный, неотъемлемый, по В. И. Ленину, признак материи — это то, что она «объективная реальность».

Другая известная нам форма материи называется полем. Последнее может быть различных видов: электромагнитное (γ -лучи, лучи Рентгена, световые лучи, радиоволны); гравитационное (поле тяготения); поле внутренних сил. По С. И. Вавилову, «Свет материален с той же степенью достоверности, ... как материально вещество. Солнечные лучи несут с собой солнечную массу. Свет не бестелесный посланник солнца, а... часть его, долетевшая до нас в совершенной, раскрытой в энергетическом смысле форме...».

Обе формы материи — вещество и поле — могут при известных условиях переходить друг в друга. Частичный переход вещества в свет наблюдается иногда при химических реакциях (горение). Возможен и обратный переход;

возможен и их полный взаимопереход (например, превращение γ -фотона в пару электрон — позитрон).

Материя может существовать лишь в движении (изменении): движение — важнейшее свойство материи¹. Нет движения без материи, как нет материи без движения. Происходит же это движение (изменение) в пространстве и времени: пространство и время — формы бытия материи.

Формы движения материи могут быть разные: механическое движение (полет птицы, камня), электрическое, химическое, внутриатомное, жизненное (жизнедеятельность организма до мышления включительно).

Мерой движения является энергия. Разным формам движения соответствуют разные формы энергии: механическая, электрическая, химическая, атомная (ядерная), энергия жизненных процессов (мускульная, мозговая).

Химическая энергия — мера химического движения, скрытого в веществах, связанного с электронной оболочкой атома и проявляющегося (частично) при химических реакциях. Атомная энергия — мера движения, скрытого в недрах вещества, связанного с ядром атома и проявляющегося (частично) при ядерных реакциях.

При всех химических реакциях происходит переход внутренней энергии от одного тела к другому. Внутренняя энергия тел складывается из кинетической энергии движения составляющих их частиц и потенциальной энергии связи между ними. Энергетические изменения (переходы) при реакциях поэтому обычно учитывают в единицах кинетической энергии (килокалориях, эргах, электронвольтах).

Свет не является энергией, можно говорить лишь о присущей частицам света энергии.

Химические (и ядерные) реакции — это процессы, связанные с передачей внутреннего движения (химического, внутриатомного) одного вещества другому, одной системой веществ другой. Часто эти процессы сопровождаются внешними эффектами, тогда они наблюдаемы; если процессы происходят без заметного внешнего эффекта, они ненаблюдаемы (незаметны). Проявляется же

¹ Состояние покоя — частный случай движения; оно не исключает даже при температуре абсолютного нуля внутреннего движения частиц.

химическое (или внутриатомное) движение, то есть переходит оно из скрытой, ненаблюдаемой формы в доступную, наблюдаемую большей частью в виде кинетической энергии молекул (частиц), в виде тепла, но иногда и в виде излучения.

Важными свойствами материи являются инертность и тяготение. Инертность — это свойство материальных объектов сохранять состояние покоя или приобретенной ими формы движения. Этими свойствами обладают как вещества, так и излучение. Мерой этих свойств является масса (масса инертная пропорциональна массе тяготеющей).

Различают следующие виды массы: 1) собственную массу (или массу покоя), которой обладают вещества в состоянии покоя. В этом смысле и белок, и вода, и уголь, и ион хлора (Cl^-), и протон (ядро водорода), и электрон — вещества: они обладают собственной массой; 2) динамическую массу, связанную с движением тела и характеризующую изменение инертности и тяготения у движущегося тела; 3) массу излучения; это не масса покоя (вне движения излучение немыслимо); это и не динамическая масса, которую могут иметь лишь тела, обладающие собственной массой.

При взаимопереходах по схеме: вещество $\rightleftharpoons$ излучение масса одного вида может переходить в массу другого.

Основные законы, на которых основана химия, — это закон сохранения массы и закон сохранения энергии (о третьем, основном законе — периодическом — речь будет впереди). Оба эти закона являются лишь разными аспектами единого закона природы — закона сохранения материи.

Первые мысли о сохранности массы (веса) доходят к нам из глубокой древности. От индусских философов они перешли к древнегреческим, утверждавшим, что ничто не возникает из ничего, ничто не может быть уничтожено. Греческий философ Демокрит (V в. до н. э.), приписывая атомам неизменяемость, приходил к логическому выводу о вечности материи. Значительно позже, в 1620 г., английский философ и ученый Бэкон, повторяя высказывания греческих философов, утверждал, что «ничто не делается из ничего, ничто не уничтожается». В 1630 г. Жан Рэй устанавливает на основе опытов (!), что «тяжесть так тесно связана с первоначальной материей эле-

мента, что при всех превращениях вес всегда остается тем же». Это положение было установлено им несмотря на несовершенство весов того времени. По Мариотту (начало XVIII в.), «природа не производит чего-либо из ничего и материя не теряется».

Равным образом и первые мысли о сохранности движения (энергии) идут из глубины веков и были связаны с попытками получить работу из ничего, то есть создать вечный двигатель. Постоянная неудача этих попыток приписывалась сначала несовершенству приемов и применяемых конструкций. Постепенно выкристаллизовывалась мысль о принципиальной обреченности этих попыток на неудачу.

В начале XVII в. Стевин, оперируя примером из механики, выдвинул тезис о невозможности создания вечного двигателя.

В первой половине XVII в. французский ученый Декарт формулирует принцип: «Количество движения в мире постоянно». По сути дела это уже отчетливо выраженный закон превращения и сохранения энергии.

Как мы видим, до XVIII в. высказывания о сохранности вещества и движения идут независимо друг от друга. Но вот в середине XVIII в. великий русский ученый М. В. Ломоносов (1711—1765) на основе молекулярно-кинетических и атомно-молекулярных представлений формулирует и экспериментально обосновывает закон сохранения массы (вещества) и закон сохранения механического движения (1748—1760):

«Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения, ибо тело, движущее своею силою другое, столько же оные (движения) у себя теряет, сколько другому телу, которое от него движение получает, сообщает». (Термин «движение» соответствует современному понятию «энергия»).

Это — самая замечательная по широте философского обобщения формулировка законов сохранения массы (вещества) и движения, известная в истории химии.

Особенно важно то, что Ломоносов первый подметил неразрывность вещества и движения (энергии) и свел оба закона в единый закон сохранения материи.

Однако после Ломоносова разработка идеи сохранения вещества и идеи сохранения движения снова идет в отрыве друг от друга. В 1789 г. французский ученый Лавуазье, который не мог не знать о работах Ломоносова, в своем «Учебнике элементарной химии» приводит первую часть закона Ломоносова, не упоминая его имени (но и не приписывая закона себе), в следующей узко «аптекарской» формулировке: «Вес взятых для реакции веществ равен весу веществ полученных».

Но Лавуазье не только сузил ломоносовский закон: он обеднил его, искажил его сущность, ничего не сказав о второй части ломоносовского закона, посвященной сохранению движения.

Впрочем, тот же Лавуазье (совместно с Лапласом) установил принцип, по-своему выражавший идею превращения и сохранения энергии, согласно которому при разложении сложного вещества на простые выделяется (поглощается) столько же тепла, сколько поглощается (выделяется) при его образовании из этих простых: $AB \rightleftharpoons A + B \pm Q \text{ ккал}$. Примерно в это же время Парижская академия наук отказалась принимать к рассмотрению проекты вечных двигателей (perpetuum mobile).

В 1840 г. русский академик Г. И. Гесс (1802—1850) установил основной закон термодинамики, также по существу выражавший идею сохранения энергии: тепловой эффект (в ккал) реакции не зависит от стадийности реакции, а зависит только от начального и конечного состояний веществ, в ней участвующих.

Пусть, например, имеем два процесса:

$$I. A + B = AB + Q \text{ ккал.}$$

$$II. + \begin{cases} a) A + C = AC + Q_1 \text{ ккал.} \\ b) AC + B = AB + C - Q_2 \text{ ккал.} \end{cases}$$

$$\hline A + C + AC + B = AC + AB + C + (Q_1 - Q_2) \text{ ккал.}$$

Первый процесс идет в одну стадию; второй в две стадии, но результат обоих процессов одинаков: начальные и конечные продукты — одни и те же¹. По Гессу, тепловой эффект обоих процессов одинаков, то есть $Q = (Q_1 - Q_2)$.

¹ В суммарном уравнении 2-го процесса вещества С и АС, представленные в обеих частях равенства, можно сократить.

В 1842 г. немецкий ученый Р. Мейер установил эквивалентность между выделяющимся теплом и механической работой. В 1845 г. он же установил положение, что «при всех химических и физических процессах заданная сила (энергия) остается постоянной величиной».

В 1843 г. английский ученый Джоуль определил механический эквивалент теплоты.

В 1847 г. немецкий ученый Гельмгольц сформулировал общий принцип сохранения силы (энергии), дав его в чисто количественной форме. Энгельс впервые подчеркнул качественную сторону этого принципа. Современная, обобщенная в результате всех этих исследований формулировка закона сохранения и превращения энергии такова: «энергия не исчезает и не создается из ничего, она только постоянно переходит из одной формы в другую с соответствующим эквивалентом».

Позднее Д. И. Менделеев, подобно Ломоносову, с изумительной прозорливостью понял связь понятий «масса» (вес) и «энергия» (движение), а отсюда и связь закона сохранения массы вещества с законом сохранения движения (энергии). Он писал:

«Закон сохранения веса можно рассматривать как частный случай закона сохранения силы или движения материи и нет оснований отрицать возможность при образовании атомов элементов перехода этого движения в химическую энергию или иную форму движения...». И далее: «... если бы известный нам элемент разложился и образовался новый, то это явление сопровождалось бы потерей или приращением веса» (предвидение так называемого дефекта массы).

Однако время для установления полной взаимосвязи между массой (мерой инертности тела) и энергией (мерой движения его) еще не наступило. Эта связь была установлена лишь в начале XX в. (см. гл. 4).

ГЛАВА I

ЗАРОЖДЕНИЕ И РАЗВИТИЕ УЧЕНИЯ ОБ АТОМЕ И ЭЛЕМЕНТЕ. ПЕРВЫЕ ПОПЫТКИ СИСТЕМАТИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 1. Через всю историю химии красной нитью проходят два учения, оказавшие плодотворное влияние на развитие этой науки: учение об атоме и учение об элементе.

Оба эти учения зародились задолго до нашей эры. Возникновение их вполне естественно: человеческому уму свойственно стремление объяснять окружающий нас мир и выявлять законы его развития. Естественно и то, что зародились они у народов — носителей древней цивилизации (Китай, Индия, Финикия, Греция). Особенно большой вклад в развитие этих учений внесли древние греки, которые выдвинули больше философов (буквально: любителей мудрости), чем все другие древние народы, вместе взятые.

Оба эти учения в своем зародыше были плодом умозрительных заключений и логических построений, а не результатом опытных исследований и теоретических обобщений их, то есть науки. Это был плод примитивного мировоззрения — н а т у р ф и л о с о ф и и. Разумеется, в его формировании играло некоторую роль и наблюдение.

С незапамятных времен под атомами подразумевались мельчайшие частицы вещества; под элементами — первичные стихии или материи, то есть такие вещества, из которых образовались все другие.

По свидетельству Посидония, первые высказывания об атомах принадлежали финикийскому философу Моху Сидонскому (II в. до н. э.). Позднее мы встречаем аналогичные высказывания у индусского философа Канады (X в. до н. э.).

Равным образом еще в китайских рукописях (XII в. до н. э.) упоминается о пяти первома́териях (вода — огонь — дерево — земля — золото). С Востока эти воззрения, видоизменяясь, проникли в древнюю Грецию.

Греческий философ Фалес (624—546 до н. э.) считал первома́терией в о д у. В отличие от него, философ Анаксимандр (610—548 до н. э.) принимал за первома́терию некую неопределенную беспредельную материю: а п е й р о н. Это то, из чего все возникает, во что все возвращается (идея о вечном круговороте и движении).

Философ Анаксимен (585—528 до н. э.) принимал за первома́терию в о з д у х, уплотнением которого получаются, по его мнению, облака, а из них вода, земля, камни. Разрежением же воздуха получается огонь. Причина всего — вечное движение.

Философ Ксенофан (565—473 до н. э.) не признавал ни уничтожения, ни возникновения. Что-либо не может произойти из ничего и превратиться в ничто. Мир не рожден, извечен, неуничтожаем. Первома́терией он считал землю: из нее все возникло и в нее все обратится (не исключено, что на воззрения Ксенофана оказал влияние библейский миф о создании человека из земли).

Анализируя воззрения названных философов, Энгельс отмечает: «Здесь перед нами уже полностью вырисовывается первоначальный стихийный материализм, который на первой стадии своего развития весьма естественно считает само собой разумеющимся единство в бесконечном многообразии явлений природы и ищет его в чем-то определенно-телесном... как Фалес в воде».

Очень интересны для нас воззрения Гераклита (540—480 до н. э.), который приписывал всем вещам в е ч н о е д в и ж е н и е, отрицая наличие покоя, застоя. Он учил, что нельзя дважды войти в одну и ту же реку (вода течет, изменяется). Не случайно и за первома́терию он избрал о г о н ь, самую «текучую», изменчивую субстанцию. Все прочее есть изменение огня, сгущение или разрежение его. Весь мир и все его составляющее рождается из огня и рано или поздно погибает в огне. Все совершается по необходимости, и о с н о в а д в и ж е н и я — п р о т и в о р е ч и я, противоположные интересы. Ему принадлежит известное изречение: «Мир, единый из всего, не создан никем из богов и никем из людей, а был, есть и будет вечно живым огнем, закономерно воспламеняющимся и закономерно

угасающим». Известно, что В. И. Ленин оценил это изречение как «очень хорошее изложение начал диалектического материализма».

Гераклита с полным правом считают отцом диалектико-материалистического миропонимания, так как он рассматривает природу и явления во взаимосвязи, в движении, в развитии.

Философ Эмпедокл (490—430 до н. э.) обобщил высказывания предшествующих ему философов. Он учил, что существуют четыре основные извечные первоматерии, которые в дальнейшем стали называть «элементами»: вода, воздух, огонь, земля. Все остальные вещества образуются сочетанием этих четырех основных в разных количественных соотношениях.

Позднее Аристотель, поясняя понятие «первомаテリア» («элемент»), писал, что элемент — это «то, из чего все сущее состоит, из чего, как из первого, оно возникает и во что, как в последнее, оно возвращается, то, что, как субстанция, остается всегда одним и тем же и изменяется лишь в своих определениях».

Однако философским построениям Эмпедокла присуща механистичность. Пытаясь впервые объяснить причину того, почему одни из его «элементов» сочетаются между собой, а другие нет, Эмпедокл вводит представление о двух добавочных нематериальных «элементах». Это — любовь и ненависть. Тем самым Эмпедокл разбавляет свое в принципе материалистическое учение идеалистическими взглядами, для которых типично допущение, что не материя, а дух (или энергия) является двигательной первопричиной всего существующего.

Философ Левкипп и его ученик Демокрит (460—370 до н. э.) учили, что вселенная состоит из атомов некоей единой первичной материи и из пустоты. Атомы олицетворяют собой бытие, пустота — небытие. Атомы ничтожно малы, неделимы, тверды, извечны (неуничтожаемы) и бескачественны. Они различаются друг от друга лишь своей формой, порядком, положением. Отсюда и различие всего существующего. Соединяясь между собой в процессе непрерывного движения, атомы образуют все другие тела с их качествами. Соединение атомов ведет к возникновению тел (к рождению); разъединение — к первоначальному хаосу их (к смерти). Ничто не возникает без

причины, а возникает в силу основания и необходимости. Из небытия (пустоты) не может возникнуть нечто (состоящее из атомов) и нечто не может превратиться в ничто, то есть в небытие. Вселенная бесконечна и по числу атомов и по величине пустоты.

Философ Эпикур (342—270 до н. э.), развивая атомистическое учение Демокрита, учил, что атомы различаются друг от друга и своей тяжестью. Материи он приписывал внутреннее движение.

Демокрит и Эпикур — основоположники материалистического учения об атомах. Их воззрения, подкрепив тонкими наблюдениями, популяризировал в начале I в. до н. э. римский поэт Тит Лукреций Кар в своей замечательной, высоко оцененной В. И. Лениным и М. В. Ломоносовым поэме «О природе вещей» — вершине античной научно-философско-художественной литературы. Материалистическо-атомистические воззрения логически привели Лукреция Кара к ярко выраженным в его поэме атеистическим взглядам: атеизм — неизбежное следствие атомистических представлений. По Гегелю, «естествознание впервые чувствует себя в атомистике освобожденным от того, чтобы указывать какую-либо причину мира». И не случайно в средние века церковь жестоко карала за атомистические высказывания.

Аристотель (384—322 до н. э.), последний из крупных греческих философов, «величайший мыслитель древности» (Маркс), ученик философа-идеалиста Платона, объединил воззрения своих предшественников и создал первую известную в истории «систему элементов» (рис. 1), пользовавшуюся признанием в течение почти 2000 лет. По Аристотелю, основными началами природы являются четыре отвлеченных принципа или качества: тепло, сухость, холод и влажность. В результате попарного наделения этими качествами какой-то пассивной единой первичной материи («мирового эфира») образуются четыре «элемента»: огонь — вода — воздух — земля. Однако это не элементы — первоматерии Эмпедокла, а лишь совпадающие с ними по названию «философские элементы» — носители тех или иных определенных качеств. Управляет же наделением единой первичной материи разными качествами некая нематериальная (божественная) сила, названная им «пятой сущностью» (квинтэссенцией). Например, при наделении первичной материи теплом и влаж-

ностью получается «элемент» воздух; при наделении ее холодом и влажностью получается «элемент» вода. И так далее. Различие в веществах проистекает от различия в той пропорции, в которой первичная материя наделается этими качествами. Изменяя эту пропорцию, придавая какому-либо веществу недостающие ему качества или отнимая лишние, можно переходить от одного вещества (или «элемента») к другому.

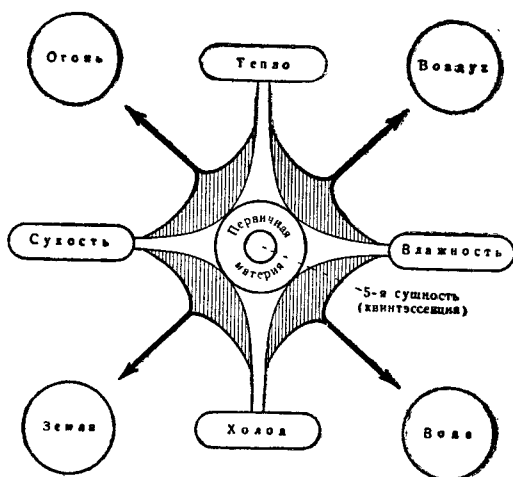


Рис. 1. «Система элементов» Аристотеля.

В учении Аристотеля, при наличии правильной материалистической основы (единой первичной материи), идеалистические воззрения берут верх над материалистическими. К тому же Аристотель отрицает атомистику Демокрита. Не случайно поэтому в средние века церковь взяла учение Аристотеля под свою защиту, постаравшись, как это отметил В. И. Ленин, убить в этом учении все здоровое, живое и увековечить все схоластичное, мертвое¹.

Поддержанное авторитетом церкви учение Аристотеля просуществовало многие века, оказав в целом отрицательное влияние на развитие науки. Под влиянием его «системы» находилась алхимия (VII—XVI вв.), а также медицина. Исходя из схемы Аристотеля, алхимики и развивали

¹ На древневизантийских иконах встречается изображение «святого» Аристотеля (I).

мысль о возможности превращения неблагородных металлов в золото. «Ф и л о с о ф с к и й к а м е н ь» алхимиков (гипотетическое вещество, которое якобы в состоянии наделять преиращаемые тела недостающими им качествами) — это, по существу, носитель аристотелевской к в и н т э с е н ц и и.

В более поздний период существования алхимии «система Аристотеля» подверглась некоторой реформе. К ней были добавлены три новых «элемента» — ртуть, сера и соль — выразители новых «основных» качеств: металличности (ртуть) — горючести (сера) — растворимости и вкусовых качеств (соль).

Что же ценного осталось от всех этих натурфилософских построений? В чем польза от них для последующего развития науки? На это можно ответить следующее.

Типичная для этих построений идея о единстве материи, о сведении всего кажущегося многообразия к ограниченному набору первичных материй-элементов, о возможности взаимоперехода их, была в принципе правильной. Эта идея пройдет далее, как мы увидим, через всю историю химии и получит в конце концов блестящее подтверждение в достижениях современной химии и ядерной физики. Равным образом а т о м и с т и ч е с к и е п р е д с т а в л е н и я, в принципе правильные, также получают свое дальнейшее развитие и приведут в конце концов к современному учению о дискретности (зернистости) строения вещества, к современным теориям строения вещества, атомов и их ядер.

§ 2. В эпоху средневековья прогресс химических знаний был незначителен и определялся открытиями алхимиков, связанными с поисками «философского камня». Схоластическая направленность знаний, слепой догматизм, метафизика, мистика — сводили химию на ступень «лже-науки». И все же «без алхимии не было бы и химии» (Энгельс).

Сменившая средневековье эпоха Возрождения с ее устремлениями к земным потребностям человека не могла не повести к попыткам вывести химию из тупика. Выход был лишь один и заключался в возврате к материалистическим представлениям Демокрита и Гераклита, в возрождении атомистическо-корпускулярных представлений. И эти представления вновь начали постепенно формиро-

ваться сначала робко, затем все более настойчиво. Выдающийся деятель Возрождения Джордано Бруно (1548—1600) восстановил учение об атомах, о материальном единстве мира, о бесконечности миров. Его гибель на костре не приостановила новых веяний в науке. Повидимому, представления о том, что вещества состоят из мельчайших частиц (атомов, корпускул), быстро распространялись; об этом можно судить хотя бы по тому, что в 1626 г. Парижский парламент (суд) издал декрет о запрещении заниматься корпускулярной теорией. Научный период в развитии химии «стучался в дверь».

Другим благотворным влиянием Возрождения было постепенное переключение алхимических изысканий на изыскания в области выплавки металлов из руд (горнорудная химия; основатель этого направления Агрикола, XVI в.), а также изыскания в области физиологического действия химических веществ (так называемая иатрохимия; основатель этого направления — швейцарский химик и врач Гогенгейм, известный под именем Парацельса, XVI в.). Однако и последнее из этих новых направлений продолжало еще находиться в плену алхимических воззрений с той лишь разницей, что поиски «философского камня» сменились поисками «эликсира жизни»¹.

Начало научного периода, характеризующегося критикой установившихся догм и принятых «на веру» понятий, стремлением решать спорные вопросы лишь путем эксперимента (опыта), относится к середине XVII в. В 1642 г. Юнгиус в «Диспуте о принципах материи» писал: «Конечные составные части каждой материи сами должны быть материальной природы (в противоположность «философским» аристотелевским «элементам». — Н. А.)... Эти конечные составные части могут быть установлены лишь путем систематических экспериментальных разложений всех известных родов материи».

Наиболее ярким зачинателем нового направления явился ирландский ученый Роберт Бойль (1627—1691). Бойль решительно отказался от догматизма, от принятия «на веру» схоластических схем, отвлеченных «принципов» и подверг уничтожающей критике систему «элементов»

¹ «Призрак алхимизма» продолжал еще долго блуждать по Европе. Так, например, во Франции лишь во второй половине XIX в. (!) декретом правительства было закрыто последнее алхимическое общество.

Аристотеля. Допуская лишь выводы, проверенные опытом, он развивает свое прогрессивное по тому времени учение об элементах, совпадающее с высказываниями Юнгиуса. По Бойлю, элемент — это простое, химически неразложимое вещество, входящее составной частью в вещество сложное.

В своем сочинении «Скептик-химик, или рассуждение об экспериментах, которые приводятся обыкновенно в доказательство четырех элементов и трех химических начал в смешанных телах» (1661), Бойль писал: «Я понимаю под элементами некоторые примитивные, или простые, или совершенно несмешанные вещества; эти вещества, не будучи составленными из других веществ или друг из друга, являются составными частями, из которых непосредственно состоят все тела, называемые совершенными смесями, и на которые эти последние в конечном результате разлагаются».

XVIII в. характеризуется бурным развитием механики. На рубеже этого века жил и творил «украшение рода человеческого»¹ Исаак Ньютон (1643—1727). Развитие механики не могло не придать атомистическим представлениям механистического характера. Атомы стали представлять имеющими зазубренные края (крючки), при помощи которых они якобы сцепляются друг с другом. Движение их рассматривалось лишь как механическое перемещение, подчиняющееся законам механики. Этот механицизм представлений был присущ и самому Ньютону и Бойлю.

Возрождение атомистических представлений не могло не вызвать реакции со стороны идеалистической философии. Поборниками этой реакции были: Беркли и Юм в Англии, Лейбниц, Кант, Шеллинг в Германии.

Лейбниц пытался заменить атомистику представлениями о «монадах» — нематериальных силах, лежащих в основе физических явлений. Кант рассматривал материю как вторичное образование, результат действия нематериальных сил. Эти идеалистические концепции вызвали к жизни представление о существовании особых «флюидов» (нематериальных жидкостей или газов), как, например: теплород (теплотвор), светород (светотвор), мировой эфир, «электричество», флогистон.

Остановимся на роли в развитии химии так называемой флогистонной теории горения (Шталь,

¹ Слова из эпитафии Ньютону.

конец XVII в.). Сущность ее заключалась в том, что все горючие вещества — сложные и содержат в себе особый неведомый или даже обладающий отрицательным весом (?) флюид — флогистон, а горение — это реакция разложения (?). Эта теория (материалистическая тем, что она была основана на опытах, идеалистическая — существом истолкования их) принесла определенную пользу науке. Во-первых, это была первая попытка осмыслить и обобщить определенный круг экспериментальных данных, касающихся горения и выплавки металлов из руд. Во-вторых, попытки ученых выделить «флогистон» косвенно привели к открытию ряда газов (H_2 , N_2 , O_2).



М. В. Ломоносов.

Добавим, что, опираясь на эту теорию, Т. Е. Ловиц (Россия) в 1785 г. открыл явление адсорбции (на угле). Все это позволило Энгельсу утверждать, что «химия освободилась от алхимии благодаря теории флогистона».

Обратимся к состоянию химической науки в России. Нашей стране осталось чуждым алхимическое направление в развитии химии: российских алхимиков история химии не знает. Зачатки химической науки в России испокон веков были связаны с практическими потребностями общества.

Научный период в развитии химии в России начинается с работ великого русского ученого М. В. Ломоносова (1711—1765).

По Ломоносову, материя — это то, из чего состоят тела и от чего зависит их сущность. Материя прерывна (тела ограничены) и состоит из «нечувствительных» (читай: материальных) частиц двух родов. Одни из них — «корпускулы» (читай: молекулы) — обладают всеми свойствами данного вещества; другие — «элементы» (читай: атомы), из которых и состоят «корпускулы». Между теми и другими частицами материальный эфир. Движение корпускул, внутреннее по отношению к телу, является источником теплоты и хими-

ческих превращений. По Ломоносову, материя и движение вечны, взаимосвязаны. Он различал тепловую, световую и электрическую формы движения. Материализм Ломоносова не мог мириться с теорией «флюидов», и не случайно, что Ломоносов раньше других европейских ученых опытами по прокаливанию металлов в запаянных сосудах (без доступа воздуха) опроверг флогистонную теорию горения, заменив ее «воздушной теорией горения». По Ломоносову, «частицы, притекающие из воздуха, соединяются с телом, увеличивая его вес». Горение — это реакция соединения.

Вслед за Бойлем Ломоносов считает элементом «часть тела, не состоящую из каких-либо других меньших и отличающихся от него тел». Но если за бойлевским определением «элемента» скрывается простое вещество, то за ломоносовским скрывается часть корпускулы, а т о м. Ломоносов писал:

«Корпускула есть собрание элементов, образующих однородную малую массу... Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом... Корпускулы разнородны, когда элементы их различаются и соединены различным образом или в различном числе; от этого зависит бесконечное разнообразие тел... Смешанное тело есть то, которое состоит из двух или нескольких различных начал, соединенных между собою так, что каждая отдельная его корпускула имеет такое же отношение к частям начал, из которых она состоит, как и все смешанное тело к целым отдельным «началам».

Если учесть, что ломоносовская «корпускула» — это в нашем понимании молекула, его «элемент» — это атом, его «начало» — определенный вид атомов (элемент), его «смешанное тело» — это химическое соединение, то перед нами стройное а т о м н о - м о л е к у л я р н о е у ч е н и е, близкое к современному, с отчетливо выраженным предвосхищением закона кратных отношений, постоянства состава, с зачатками структурной теории.

Это учение было им создано в 1743 г. И в этом вопросе Ломоносов опередил других ученых более чем на 100 лет, явившись бесспорным основателем химической атомистики.

В 1746 г. Ломоносов заложил основы современной молекулярно-кинетической теории.

К сожалению, Ломоносову-ученому «повезло» куда меньше, чем Ломоносову-поэту.

Научные труды Ломоносова, написанные по-латыни и рассылавшиеся по всем академиям Европы, игнорировались западными учеными; более того, они были позабыты даже в России.

Лишь на рубеже XX в. трудами историков химии П. И. Вальдена и Б. Н. Меншуткина работы Ломоносова были «расшифрованы», то есть переведены с латинского на русский язык, и Ломоносов-ученый предстал перед нами во всем величии своей многогранной натуры, оправдав замечательные характеристики, данные ему Пушкиным и Белинским (первый назвал его «первым русским университетом», второй — сравнил с «северным сиянием»).

Современник Ломоносова сербский ученый И. Р. Боскович (1711—1787) попытался сочетать атомистическое учение с идеалистическими воззрениями Лейбница. Боскович считал вещества состоящими из атомов, но атомы рассматривал не как реальность, а лишь как математические точки, центры сил, действующих между телами. (С таким же правом можно, разумеется, и планеты рассматривать лишь как «центры» действующих между ними сил.)

Менделеев, считая, что имена Босковича и польского ученого Коперника составляют справедливую гордость западных славян, так как Коперник развивал идею атомизма материи в большом, а Боскович в малом, уточняет воззрения Босковича, подчеркивая, что хотя в современных (Менделееву) взглядах и оправдывается учение Босковича, но с тем, однако, существенным различием, что атом — не математическая весомая точка, а материальное образование, сложная микропланетная система.

В самом конце XVIII в. французский ученый Лавуазье (1743—1794) в своем «Элементарном руководстве по химии» предлагает считать «элементом» последний предел делимости вещества, до которого доходит химический анализ. Лавуазье перечисляет все известные ему 34 «простые субстанции» (простые вещества-элементы), среди которых, наряду с элементами в современном смысле, фигурируют и «флюиды» — свет, тепло (материя огня), а также неразложенные в то время вещества: окись бария, известь, кремнезем, глинозем и др. Лавуазье классифицирует все эти «элементы» на четыре класса: а) простые газы и флюиды, б) неметаллы, в) металлы, г) землистые субстанции.

В 1803 г., на основе открытых незадолго до этого зако-

нов: эквивалентов (1792, Рихтер и Дальтон), постоянства состава (Пру, 1799), кратных отношений (1803, Дальтон), английский ученый Джон Дальтон (1766—1844) создает атомистическую теорию. Согласно этой теории вещества состоят из мельчайших неделимых частиц — атомов. Атомы одного и того же элемента одинаковы между собой, но отличаются от атомов другого своими свойствами и в первую очередь своей массой (весом). При химических превращениях атомы не разрушаются и не создаются. Простое вещество (кислород) состоит из простых атомов, слож-

Алхимические символы



Химическая символика Дальтона



Рис. 2.

ное вещество (вода) — из сложных атомов. Взамен алхимических символов Дальтон ввел свою химическую символику (рис. 2)¹.

Весьма плодотворным оказались введенные Дальтоном понятия о химическом эквиваленте и об атомном весе элемента, как об относительном (сначала по отношению к весу атома водорода, затем, по предложению Берцелиуса, по отношению к весу атома кислорода) весе атома. В 1810 г. Дальтон опубликовал первую таблицу атомных весов для 20 элементов.

Атомистическая теория Дальтона (если не учитывать введенных им понятий о химическом эквиваленте и об атом-

¹ Интересно проследить и в эту эпоху борьбу материалистических и идеалистических воззрений в химии. Если Пру, подметив постоянство состава химических соединений, объяснял его волей провидения, невидимая рука которого якобы творит эти соединения с весами в руках, то Дальтон, исходя из атомистических представлений, не видел уже никакой необходимости прибегать к воле провидения для объяснения основных законов химии: они «выводились» из этих представлений сами собой.

ном весе) была менее прогрессивной по сравнению с ломоносовской корпускулярной (атомно-молекулярной) теорией. Дальтоновское представление о сложных атомах завело науку в тупик: на основе его нельзя было объяснить закона объемных отношений, установленного в 1808 г. для газов Гей-Люссаком. Выход из тупика был найден в 1811 г. итальянским ученым Авогадро, возродившим представление о других структурных частицах вещества — корпускулах или молекулах. По Авогадро, газы состоят из сложных частиц молекул, а последние — из некоторого числа простых атомов; в частности, все обычные газы двухатомны. (Ломоносов и в этом вопросе опередил западных ученых, утверждая, что все вещества, а не только газы, состоят из молекул.) В равных объемах газов содержится при одинаковых условиях одинаковое число молекул. Без этого допущения, что у всех газов при одинаковых условиях расстановка, или «сетка», молекул имеет одинаковую частоту (и что, следовательно, одинаковые объемы неизбежно включают одинаковое число молекул), нельзя было объяснить одинакового отношения всех газов к изменению давления и температуры, то есть газовых законов Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и особенно закона объемных отношений Гей-Люссака. Для объяснения этих законов физики и раньше предлагали гипотезу, по которой в равных объемах газов содержится одинаковое число частиц. Но что это за частицы — никто не знал. Берцелиус тщетно пытался объяснить последний из этих законов, подразумевая под частицей атом. Опыт показывал: 2 объема водорода + 1 объем кислорода образуют 2 объема водяного пара. 2 атома + 1 атом должны образовать 1 атом (сложный) и объем пара должен был бы равняться 1 (противоречие с опытом).

Гипотеза же Авогадро легко увязывалась с опытными данными: 2 объема водорода (2 молекулы) + 1 объем кислорода (1 молекула) образуют 2 объема водяного пара (2 молекулы), то есть приводили к современному уравнению: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Следует подчеркнуть, что молекулярная гипотеза Авогадро не получила в свое время признания и развития. Даже в учебниках химии 40—50-х годов XIX в. о ней не упоминается.

Кризис химической науки продолжался вплоть до 1860 г. В этом году состоялся международный съезд химиков

в г. Карлсруэ (Германия). Русская химическая наука была представлена на нем Д. И. Менделеевым, Н. Н. Зининым, А. П. Бородиным. На съезде проходила упорная борьба между учеными двух направлений. Одни из них предлагали отказаться от атомистических представлений и от попыток выразить формулами строение молекул; эти ученые явно стояли на позициях идеализма и агностицизма (непознаваемости). Другие ученые, во главе с Канинциаро (Италия), отстаивали атомистическо-корпускулярные представления, то есть стояли на материалистических позициях. Победа оказалась на стороне последних: съезд выработал четкую атомно-молекулярную теорию, сочетавшую воедино взгляды Дальтона и Авогадро и по существу совпавшую со взглядами Ломоносова.

С 1813 г. по предложению Берцелиуса атомная символика Дальтона была заменена современной символикой изображения химических элементов, имеющей одновременно качественный и количественный смысл, а с 1906 г. международная химическая конференция постановила считать за единицу атомных весов $1/16$ часть среднего веса атомов элемента «кислород». (Кислородная единица удобнее водородной, так как атомные веса элементов определяются обычно из окислов.)

§ 3. По мере накопления относительно большого фактического материала, характеризующего свойства элементов, все настойчивее стала ощущаться необходимость в систематизации последних на основе каких-либо признаков. Это диктовалось как методическими соображениями для облегчения усвоения химии, так и желанием подметить естественные связи между элементами, установить закономерности в их образовании.

В 1817 г. Деберейнер расположил наиболее важные из известных ему элементов по отдельным тройкам (т р и а д а м), сходным между собой:

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	J

Ему удалось подметить математическую закономерность, связывающую между собой элементы-аналоги: атомный вес среднего элемента каждой триады приблизительно

равен среднему арифметическому из атомных весов крайних. Например:

$$\frac{7(\text{Li}) + 39(\text{K})}{2} = 23(\text{Na}); \quad \frac{35,5(\text{Cl}) + 127(\text{I})}{2} \approx 80(\text{Br}).$$

Идея группирования элементов по триадам сходных между собой элементов оказалась настолько заманчивой, что ее стали претворять в жизнь и другие ученые. Последняя попытка этого рода принадлежит Е. Ленссену (1857), расположившему известные ему элементы, числом 60, по двадцати триадам:

- | | | |
|------------------------------|-----------------|--------------------|
| 1. Li — Na — K | 8. Be — Zr — U | 15. P — As — Sb |
| 2. Ca — Sr — Ba | 9. Cr — Ni — Cu | 16. Ti — Sn — Ta |
| 3. Mg — Zn — Cd | 10. Ag — — — Pb | 17. Mo — V — W |
| 4. Mn — Fe — Co | 11. O — N — C | 18. Rh — Ru — Pd |
| 5. La — Ce — Di ¹ | 12. F — B — Si | 19. Os — Pt — Ir |
| 6. Y — Er — Tb | 13. Cl — Br — J | 20. Au — — — Bi |
| 7. Al — No ¹ — Th | 14. S — Se — Te | (H и Hg вне триад) |

В 1857 г. Гинрихс предложил радиально-круговую таблицу элементов (рис. 3). На 11 радиусах ее расположены сходные элементы, например: щелочные металлы («калоиды»), галогены («хлориды») и т. д. На четырех неполных окружностях расположены элементы в последовательности, отчасти напоминающей будущие периоды.

В 50-х годах делается ряд попыток сгруппировать элементы по рядам (группам), подводя атомные или эквивалентные веса элементов таких рядов (групп) под общие алгебраические формулы, иногда довольно сложные. Так, в 1858 г. Макс Петтенкофер, группируя элементы на основе их химического сходства и в порядке возрастания эквивалентных весов в пределах каждой группы, подмечает, что разность между эквивалентными весами химически родственных элементов обычно кратна 8 или 18 (табл. 1).

По аналогии с разностью в 14 атомных единиц, соответствующей группе CH_2 между членами одинаковых гомологических рядов органических соединений (CH_4 ; C_2H_6 ;

¹ Di — «дидим» (оказался смесью лантанидов);
No — «норий» — ошибочно открытый элемент.

$C_3H_8...$), обращается также внимание на разность в 16 атомных единиц между атомными весами соседних родственных элементов, например: $Li(7) - Na(23) - K(39)$.

В 1857 г. В. Одлинг опубликовал свою таблицу, включающую 48 элементов, расположенных по 13 горизонтальным рядам, сходным между собой, и по 7 вертикальным рядам. В 1864 г. он повторил свою попытку, увеличив число горизонтальных рядов сходных элементов до 15, а число

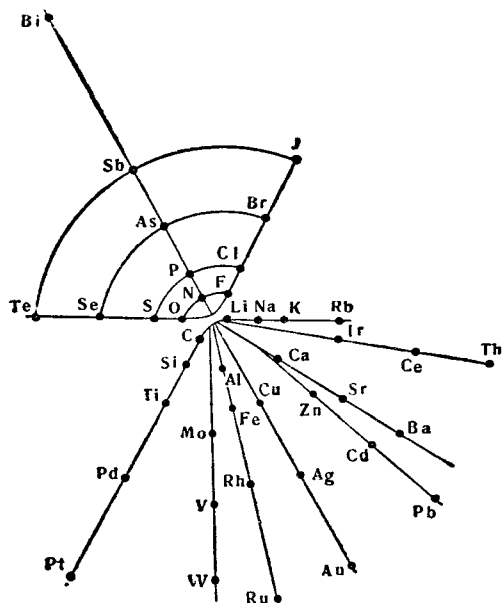


Рис. 3. Система Гинрикса.

вертикальных столбцов снизив до 5. Одлинг не сделал никаких выводов из своей таблицы и ограничился указанием на то, что существует, повидимому, какая-то еще неизвестная закономерность, приводящая к определенным числовым соотношениям атомных весов по горизонталям и по вертикалям его таблиц.

В 1859 г. А. Штреккер, подводя итог попыткам систематизации элементов различными учеными, пришел к следующему безотрадному выводу: «Трудно предположить, что все зависимости между атомными весами (или эквивалентами) в химических свойствах сходных элементов — просто

Таблица 1

Таблица Петтекофера

Элемент	Эквивалентный вес	Разность	Приблизленно
Литий	6,5	} 16,4 16,2	2 × 8
Натрий	22,9		2 × 8
Калий	39,1		
Магний	12,1	} 7,9 23,9 24,6	1 × 8
Кальций	20,0		3 × 8
Стронций	43,9		3 × 8
Барий	68,5		
Кислород	8	} 8 23,6 24,5	1 × 8
Сера	16		3 × 8
Селен	39,6		3 × 8
Теллур	64,1		
Углерод	6	} 5 10,3	1 × 5
Бор	11		2 × 5
Кремний	21,3		
Азот	14	} 18 43 54	1 × 18
Фосфор	32		—
Мышьяк	75		3 × 18
Сурьма	129		

случайные. Нахождение намечающихся в этих числах закономерностей мы, однако, должны предоставить будущему».

Высказывая это, он и не подозревал, что это «будущее» измеряется всего десятью годами и что в 1869 г. будет, наконец, создана система элементов, выражающая закон развития материи.

В 1863 г. французский ученый Бегье де-Шанкуртуа предложил интересную систематизацию: он расположил около 50 элементов по винтовой линии, нанесенной на поверхности цилиндра, откладывая их по этой линии в соответствии с их атомными весами в определенном масштабе. При этом многие сходные элементы оказались расположенными друг под другом по «образующим» цилиндра. Его пространственное построение, названное «Теллутовым винтом» (оно заканчивалось теллуrom), графически выражало идею спиралеобразного развития материи. Отметим, что водород у него впервые показан как аналог галогенов (рис. 4).

В 1864 г. английский ученый Дж. Ньюлендс, исходя из идеалистической идеи всеобщей гармонии, якобы царящей в природе, сделал попытку найти подобную же «гармонию» и среди химических элементов. Оказалось, что действительно в ряду элементов, расположенных по возрастанию

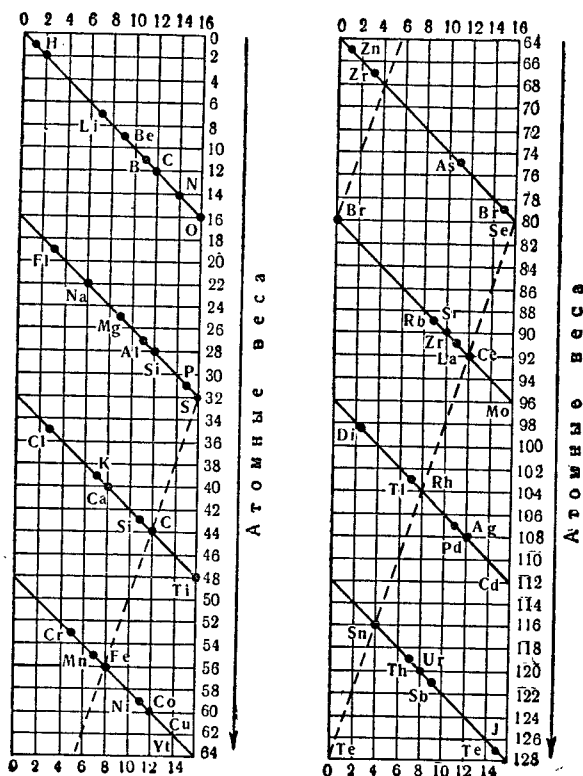


Рис. 4. Система Шанкуртуа.

их эквивалентных весов, часто 8-й по счету элемент повторяет свойства первого (так называемый «закон октав», табл. II). Так, натрий (9-й) повторяет свойства лития (2-й), калий (16-й) — натрия (9-й); магний (10-й) — бериллия (3-й), кальций (17-й) — магния (10-й). Все элементы разбиты на 8 вертикальных групп, сходные же элементы расположены по горизонталям. Однако в таблице Ньюлендса имеется и ряд недостатков: а) некоторые места заняты одновременно

Таблица II

Октавы Ньюлендса (1864)

1. H	8. F	15. Cl	22. Co, Ni
2. Li	9. Na	16. K	23. Cu
3. Be	10. Mg	17. Ca	24. Y
4. B	11. Al	18. Ti	25. Zn
5. C	12. Si	19. Cr	26. In
6. N	13. P	20. Mn	27. As
7. O	14. S	21. Fe	28. Se
29. Br	36. Pd	43. J	50. Pt, Ir
30. Rb	37. Ag	44. Cs	51. Tl
31. Sr	38. Cd	45. Ba, V	52. Pb
32. Ce, La	39. U	46. Ta	53. Th
33. Zr	40. Sn	47. W	54. Hg
34. Di, Mo	41. Sb	48. Nb	55. Bi
35. Rh, Ru	42. Fe	49. Au	56. Os

двумя элементами, например № 22 — Co и Ni; б) число отступлений от закономерности очень велико: титан (18-й) и хром (19-й), иттрий (24-й) и цинк (25-й), а также ряд других пар для оправдания закономерности требуют обмена местами; в) некоторые элементы, ничего общего между собой не имеющие, подобно Pt и Cl, попадают на одну и ту же горизонталь.

Можно ли, однако, считать, что Ньюлендс первый открыл периодический закон? Конечно, нет. Периодический закон гораздо сложнее: периодическая повторяемость свойств элементов имеет место через 2—8—18—32 элемента. В лучшем случае можно сказать, что Ньюлендс подметил лишь одно звено этого закона.

В этом же году немецкий ученый Лотар Мейер опубликовал таблицу, состоящую из 28 элементов, сгруппированных в шесть столбцов, сходных между собой по их атомности или валентности (табл. III).

Мейер подметил, что в пределах каждого столбца атомные веса элементов возрастают прогрессивно и что в столбце углерода между кремнием (Si) и оловом (Sn) имеется ненормальный разрыв в атомных весах, не наблюдаемый в других столбцах. Однако из этого важного факта нарушения подмеченной им закономерности изменения атомных весов элементов Мейер не сделал никакого логического вывода.

В 1870 г., уже после опубликования Менделеевым первого варианта своей системы элементов, Л. Мейер повторил свою попытку (пометив ее, кстати говоря, 1868 годом) и предложил таблицу из 16 вертикальных столбцов, близкую по существу к опубликованной годом ранее менделеевской таблице. Но и эта вторая таблица Мейера уступает менделеевской: в ней отсутствуют такие важные элементы, как водород и бор, расположение же ряда других элементов оставляет желать лучшего.

«Нельзя сомневаться, что имеется закономерность в численных величинах атомных весов», — констатирует Мейер в статье, сопровождающей первую его таблицу. И намекая на изменение Менделеевым атомных весов у ряда элементов, во второй своей статье, сопровождающей его вторую таблицу, пишет: «Однако, было бы преждевременно предпринимать на основании таких шатких опорных пунктов изменение принятых ныне атомных весов».

В этих словах сказался ученый узкого кругозора, боящийся выводов и обобщений из наблюдаемых научных фактов. Мейер держал, по существу, периодический закон «в руках» и установил даже периодическую повторяемость атомных объемов элементов (рис. 38), но, будучи типичным «архивариусом фактов», не решился на смелые выводы и уступил честь открытия периодического закона Менделееву.

При обобщении всех доменделеевских попыток систематизации элементов возникает вопрос: почему же никому из перечисленных ученых не удалось построить естественной системы элементов (отражающей закон развития материи), хотя многие из них и были на пороге ее построения? Ответим на него следующее: все эти ученые не шли да-

Таблица Лотара Мейера (1864)

	4-атомные	3-атомные	2-атомные	1-атомные	1-атомные	2-атомные
Разница ~ 16	{ C = 12,0	N = 14,04	O = 16	F = 19,9	Li = 7,03 16 Na = 23,05	Be = 8,3? 14,7 Mg = 24
Разница ~ 16	{ 16,5	17	16	16,5	16	16
Разница ~ 45	{ Si = 28,5 45 —	P = 31,0 44 As = 75,0	S = 32 47 Se = 78,8	Cl = 35,46 44,5 Br = 79,97	K = 39,13 46 Rb = 85,1	Ca = 40,0 47,6 Sr = 87,6
Разница ~ 45	{ 45	45,6	49,5	46,8	48	49,5
Разница ~ 90	{ Sn = 117,6 89,4 Pb = 207,0	Sb = 120,6 87,4 Bi = 208	Te = 128,3	J = 126,8	Cs = 133,0 TI - 204?	Ba = 137,1 — —

лее констатации аналогии и закономерностей лишь между явно сходными элементами в отдельных рядах; сами же эти ряды не были между собой связаны в единое целое — систему. Никому из ученых не приходила в голову естественная мысль, что должно иметься некоторое сходство и между, казалось бы, несходными элементами (например, между натрием и хлором), как между ступенями развития единой материи. В этой метафизичности их мышления и следует искать объяснение причины их неудач, равно как в правильном (хотя бы и стихийном) диалектико-материалистическом подходе Менделеева к анализу природных явлений следует искать причину необычайного успеха предпринятого им труда по систематизации элементов.

ГЛАВА 2

ВЫЯВЛЕНИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ ВСЕОБЩЕЙ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕМЕНТАМИ. ОТКРЫТИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

§ 1. Идея систематизации химических элементов начинает увлекать Менделеева с начала 60-х годов в связи с его педагогической работой и подготовкой учебника «Основы химии». Это увлечение не случайно. Менделеев был непревзойденным мастером обобщений, теоретического объяснения фактических химических данных.

60-е годы были эпохой еще продолжавшегося смешения таких элементарных, с современной точки зрения, понятий, как атом и молекула, элемент и простое вещество, молекулярный и атомный веса. Ведь только в 1852 г. было введено в науку новое прогрессивное представление об атомности (валентности). Ведь только в 1860 г. состоялся съезд химиков в г. Карлсруэ, на котором оформилось в общих чертах атомно-молекулярное учение.

Ученые продолжали еще изображать одно и то же вещество разными формулами. Например, воду изображали формулами HO и H_2O ; перекись водорода — формулами HO , H_2O_2 , HO_2 ; уксусную кислоту — целым рядом формул. Все свойства вещества казались одинаково важными и равноценными. Какому же из них отдать предпочтение, какое из них принять за основу систематизации? (В рассмотренных выше доменделеевских попытках систематизации за основу принимались и химическое сходство, и атомный вес, и эквивалентный вес, и валентность.)

Менделеев избирает за основу систематизации элементов атомный вес как выразитель массы атомов, как основной решающий признак элемента. Атомный вес — вот архимедов рычаг, вот его «рабочее средство» системати-

зации, удачно выбранное им из суммы всех прочих свойств вещества и давшее ему возможность превратить хаос накопленных химической наукой фактов и понятий в стройную систему — фундамент всего грандиозного здания современной химии. Уже в этом выборе ясно сказалась материалистичность научного мышления Менделеева.

Первый шаг в работе Менделеева по созданию системы элементов и заключался в том, что он расположил все известные ему в то время элементы (числом 63) в непрерывный вертикальный ряд по возрастанию их атомного веса и, проанализировав этот ряд, подметил, что в нем наблюдается явственная повторяемость свойств элементов через определенные неодинаковые интервалы.

Выбор атомного веса как основы систематизации и первый этап своей работы Менделеев обосновывает так: «Учитывая, что масса вещества (атомный вес) по смыслу всех точных сведений о явлениях природы есть именно такое свойство, от которого должны зависеть все прочие свойства, ...свойство, остающееся постоянным при всех переменных с телом и при всех его соединениях, присущее элементу, т. е. не углю, не алмазу, не графиту, а углероду..., я написал на карточках названия всех известных элементов и их главные свойства и, расположив их в порядке возрастания величин атомного веса, подметил повторяемость свойств...». (Описываемый Менделеевым методический прием известен под шуточным названием «карточного пасьянса».)

Второй шаг в работе Менделеева заключался в том, что он разделил свой непрерывный вертикальный ряд карточек элементов на отрезки неодинаковой длины и сопоставил эти отрезки друг с другом с таким расчетом, чтобы карточки элементов с аналогичными свойствами располагались на одной и той же горизонтали.

Сделать это, однако, было не так-то просто. В отношении ряда элементов (например, торий Th) ему пришлось усомниться в их атомных весах; другие (например, йод J) пришлось расставить не в порядке возрастания атомного веса, а лишь в соответствии с их химическими свойствами. Ряд элементов пришлось «выдернуть» из тех «отрезков» непрерывного ряда, в которых они очутились, и вставить в другие. Наконец, в февра-

ле 1869 г. Менделеев рассылает наиболее видным ученым, а затем сообщает на заседании Русского химического общества (6 марта по ст. ст.) первый вариант своей системы, озаглавленный: «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве»¹. Это название прямо указывает, что Менделеев создавал систему не только на основе атомного веса, но и на основе химического сходства. Используя атомный вес как общий принцип систематизации, Менделеев в ряде случаев смело приносил его в жертву другому принципу, дополняющему и корректирующему первый, — химическому сходству.

Рассмотрим подробнее конструкцию первого варианта менделеевской системы элементов (табл. IV).

Таблица IV

Система элементов Д. И. Менделеева (1869)

H 1			Tl 50	Zr 90	? 180
			V 51	Nb 94	Ta 182
			Cr 52	Mo 96	W 186
			Mn 55	Rh 104,4	Pt 197,4
			Fe 56	Ru 104,4	Ir 198
			Ni-Co 59	Pd 106,6	Os 199
			Cu 63,4	Ag 108	Hg 200
			Zn 65,2	Cd 112	
			? 68	U 116	Au 197?
			? 70	Sn 118	
			As 75	Sb 122	Bi 210?
			Se 79,4	Te 128?	
			Br 80	I 127	
			Rb 83,4	Cs 133	Tl 204
			Sr 87,6	Ba 137	Pb 207
			Ce 92		
			La 94		
			Di 95		
			Th 118?		
Li 7	Be 9,4	Mg 24			
	B 11	Al 27,4			
	C 12	Si 28			
	N 14	P 31			
	O 16	S 32			
	F 19	Cl 35,5			
	Na 23	K 39			
		Ca 40			
		? 45			
		?Er 56			
		?Y 60			
		?In 75,6			

В этом варианте сходные элементы расположены в 19 горизонтальных рядах, которые более или менее соответ-

¹ Ввиду болезни Д. И. Менделеева это сообщение было сделано проф. Н. А. Меншуткиным.

ствуют подгруппам современной периодической системы. Эти ряды разбиты на шесть вертикальных столбцов — отрезков прежнего единого ряда элементов; в этих столбцах явственно проступают черты будущих периодов.

Анализируя получившееся расположение элементов, Менделеев заметил, что по вертикалям его системы, в которых расположены элементы самого различного характера (металлы, неметаллы, элементы с промежуточными свойствами), атомные веса возрастают сверху вниз, как правило, малыми, более или менее равномерными скачками. Очевидно, именно такова закономерность изменения атомных весов элементов при постепенном переходе от одного «полноса» свойств их (металличность) до другого (неметалличность), делает вывод Менделеев. По горизонталям же системы Менделеева атомные веса слева направо увеличиваются резкими, все возрастающими скачками. Очевидно, именно такова закономерность изменения атомных весов в любом ряду сходных элементов, снова заключает Менделеев. Эти закономерности выражают, разумеется, неизвестный еще общий закон, по которому развивается материя. И Менделеев, поняв, что это действительно закономерности, сейчас же использует их для неожиданно смелых выводов.

Дело в том, что в первом варианте таблицы получилось четыре пробела (на таблице IV они обведены рамкой). Не хватало четырех элементов, которые могли бы удовлетворять обем отмеченным закономерностям в изменении атомных весов с одной стороны, и в то же время быть: один — аналогом бора (В) и алюминия (Al) (9-й сверху горизонтальный ряд), другой — аналогом углерода (С) и кремния (Si) (10-й сверху ряд); третий — аналогом титана (Ti) и циркония (Zr) (1-й сверху ряд); четвертый — аналогом церия (Ce) (16-й сверху ряд). Отсутствие этих элементов, очевидно, следовало считать нарушением отмеченных закономерностей, * отступлением от единого плана построения материи, в который Менделеев, как стихийный материалист, твердо верил.

Менделеев и предсказывает, что должны существовать в природе неизвестные еще пока элементы. По их месту в системе, по окружению их другими, известными элементами, можно, как это легко видеть, наметить их атомные веса (последние должны удовлетворять отмеченным закономерностям изменения атомных весов по вертикалям

и по горизонталям), а за ними и прочие свойства, которые, разумеется, также должны быть средними арифметическими из свойств окружающих элементов: справа и слева, сверху и снизу.

Этими четырьмя предсказанными Менделеевым на основе первого варианта его системы элементами являются: галлий (ат. вес ~68), германий (ат. вес ~70), гафний (ат. вес ~180) и скандий (ат. вес ~45).

В том же году Менделеев формулирует и основные тезисы (положения) своего периодического закона: а) элементы, расположенные по величине атомного веса, представляют явственную периодичность свойств; б) величина атомного веса определяет характер элемента; в) элементы, наиболее распространенные в природе, обладают малыми атомными весами и резко выраженными свойствами; это — типические элементы (первых трех вертикальных столбцов); г) можно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел (элементов); д) величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, если известны его аналоги; е) некоторые аналоги элементов открываются по величине веса их атомов.

Сказанное ясно показывает, насколько глубже, диалектичнее и смелее подходил Менделеев к вопросу систематизации элементов, чем его предшественники, в частности Л. Мейер. По Менделееву, все элементы, а не только элементы-аналоги, связаны между собой теми или иными закономерностями, как звенья развития единой материи¹. Поэтому уже первый вариант Менделеева — это не таблица разрозненных групп, ничем не связанных друг с другом: это единая стройная система, отражающая собой закон развития материи, всеобщую взаимосвязь элементов.

§ 2. Однако Менделеев, как это и полагается истинному ученому, не успокоился на достигнутом. Уже в 1870 г., в первом издании своего знаменитого учебника «Основы химии», Менделеев помещает второй вариант своей системы, озаглавленный «Естественная система элементов» (табл. V). Этот вариант, создание которого явилось третьим за-

¹ Менделеев писал: «В сопоставлении исходных элементов заключается по-моему основной признак, отличающий мою систему от систем моих предшественников». Заметим кстати, что об этих системах Менделеев узнал лишь после того, как создал свою систему.

Таблица V

Естественная система элементов Д. И. Менделеева (1870)

	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII переходная к группе I
Типичные элементы	H I Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
1 пер. { Ряд 1	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
Ряд 2	K 39	Ca 40	— 44	Ti 50?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe Co Ni Cu 56 59 59 63
2 пер. { Ряд 3	(Cu) 63	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	
Ряд 4	Rb 85	Sr 87	(Y) 88?	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru Rh Pd As 104 104 106 108
3 пер. { Ряд 5	(Ag) 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128?	I 127	
Ряд 6	Cs 133	Ba 137	— 137	Ce 138?	—	—	—	
4 пер. { Ряд 7	—	—	—	—	—	—	—	
Ряд 8	—	—	—	—	Ta? 182	W 184	— :	Os Jr Pt Au 199? 198? 197 197
5 пер. { Ряд 9	(Au) 197	Hg 200	— 204	Pb 207	Bi 208	—	—	
Ряд 10	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	
Высшая соединяющая окись	R ₂ O	R ₂ O ₂ или RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ₄ или RO ₂	R ₂ O ₅	R ₂ O ₆ или RO ₃	R ₂ O ₇	R ₂ O ₈ или RO ₄
Высшее водород- ное соединение			(RH ₃)	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	

ключительным шагом в работе Менделеева над системой, часто называют классической (короткой) формой периодической системы. Он представляет собой в своей основе повернутое на 90° зеркальное отражение первого варианта. Бывшие вертикальные столбцы первого варианта, несколько уточненные, превращаются здесь в настоящие периоды, расположенные по горизонтали. По вертикалям же располагаются здесь ряды сходных элементов (бывшие горизонтали первого варианта), сведенные по два в группы, на основе проявляемой элементами этих рядов высшей валентности по кислороду. Число групп — восемь; VIII группа состоит из трех (или четырех) вертикальных рядов.

Если в первом варианте менделеевской системы мы имели следующую цепь логического и конструктивного усложнения: отдельный элемент — ряд сходных элементов — совокупность рядов, то есть вся система в целом, — то во втором варианте, несомненно, более совершенном, мы уже имеем: отдельный элемент — ряд сходных элементов — группа — вся система в целом. Ныне ряды сходных элементов называют иначе — «подгруппами»; следует заметить, что Менделеев только вступил на путь создания этого важного понятия, сдвигая элементы в пределах группы — одни (нечетных рядов) вправо, другие (четных рядов) влево; довести этот путь до конца он не смог.

Второй вариант дал возможность Менделееву: 1) предсказать 12 элементов: скандий (Sc), галлий (Ga), германий (Ge), технеций (Tc), рений (Re), гафний (Hf), полоний (Po), астатин (At), франций (Fr), радий (Ra), актиний (Ac), протактиний (Pa); кроме того, лантаниды и заурановые элементы. 2) Для 10 элементов изменить принятые в то время атомные веса и соответственно валентность по кислороду в 1,5—2 раза, что казалось тогда почти кощунством. Это элементы: бериллий (Be), индий (In), ванадий (V), торий (Th), уран (U), лантан (La), церий (Ce) и три других лантанида. 3) Исправить атомные веса у 10 элементов. 4) Восемь элементов разместить в системе вопреки принятым в то время представлениям об их сходстве с другими.

Менделеев пишет: «...оказалось, что способ распределения элементов по их атомным весам не противоречит естественному сходству, а указывает на него. Наблюдается



Д. И. Менделеев.

строгая последовательность в изменении атомных весов по горизонтали и по вертикали в сходных группах. Эти же сходства предопределяют и валентность. Открываются новые пути к определению и исправлению атомных весов, к открытию новых элементов, к отысканию новых аналогий между ними».

В своей работе над созданием системы элементов Менделеев изучил и использовал многие оригинальные работы, в частности работы русских ученых первой половины XIX в. Авдеева и Клауса. Авдеев впервые указал на двухвалентность глиция (старое название бериллия), в отличие от иностранных ученых,

считавших бериллий на основе большого сходства его с алюминием элементом трехвалентным; Менделеев и поместил бериллий в один горизонтальный ряд (а затем в одну группу) с магнием и кальцием. К. К. Клаус (1796—1864) много работал над изучением металлов семейства платины; он открыл в платиновых рудах новый элемент и назвал его рутений (Ru) в честь России (латинское название России — Ruthenia); он же указал на сходство между рядами металлов: рутений (Ru) — родий (Rh) — палладий (Pd) и осмий (Os), иридий (Ir) — платина (Pt). Подмеченное Клаусом сходство помогло Менделееву уточнить расположение элементов в пределах своеобразной VIII группы.

В 1871 г. Менделеев сформулировал открытый им периодический закон: «Свойства простых тел, также формы и свойства соединений элементов, находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

(Часто этот закон приводят в формулировке: «Свойства элементов, а также их простых и сложных соединений, находятся в периодической зависимости от их атомных весов».)

В такой простой, предельно сжатой форме был выска-

зан гениальным русским химиком величайший закон природы и всего современного естествознания.

Убежденный в том, что им вскрыта «научная правда» в строении материи, Менделеев решает на невиданный в истории химии шаг. Бросая вызов ученому миру, он не только предсказывает существование ряда новых элементов, но для трех из них (галлия, скандия и германия, названных им соответственно: экаалюминием, экабором и экасилицием) описывает в виде примера с потрясающей точностью не только их свойства и свойства их соединений, но даже и методы, которыми они могут быть открыты (!!). Он пишет: «Решаюсь предсказать свойства неизвестных элементов и их соединений для того, чтобы самому увериться и других химиков заставить уверовать в справедливость моих рассуждений, лежащих в основе построения системы».

Ниже сопоставлены предсказанные Менделеевым и найденные свойства экасилиция (германия).

Предсказано Менделеевым для экасилиция — Es (1871)	Найдено Винклером (1886) и другими для германия (Ge)
1. Атомный вес 72	1. Атомный вес 72
2. Удельный вес 5,5	2. Удельный вес 5,5
3. Атомный объем 13	3. Атомный объем 13,4
4. Плавкий металл, улетучивающийся в сильном жару	4. Плавится при 960°, выше — улетучивается
5. Металл не будет вытеснять H ₂ из кислот	5. Металл не растворяется в HCl и в H ₂ SO ₄
6. Формула высшего окисла EsO ₂	6. Формула высшего окисла GeO ₂
7. Удельный вес окисла 4,7	7. Удельный вес окисла 4,7
8. Окисел будет легко восстанавливаться до металла	8. Окисел восстанавливается до металла при нагревании в струе H ₂
9. Основные свойства гидрата окиси слабые	9. Основные свойства гидрата окиси слабые
10. Соли будут легко разлагаться водой	10. Соли легко разлагаются водой
11. Хлорид формулы EsCl ₄ будет жидкость с темп. кипения около 90° и удельным весом 1,9	11. GeCl ₄ — жидкость, с темп. кипения 83° и удельным весом 1,887
12. Образует металлоорганическое соединение формулы Es(C ₂ H ₅) ₄ с темп. кипения 160° и уд. весом 0,96	12. Металлоорганическое соединение имеет формулу Ge(C ₂ H ₅) ₄ с темп. кипения 163°,5 и уд. весом 0,99

Предсказано Менделеевым для экасилиция — Es (1871)	Найдено Винклером (1886) и другими для германия (Ge)
13. Водородное соединение EsH_4 газообразно и малопостоянно (но более постоянно, чем SnH_4)	13. Водородное соединение GeH_4 — непостоянный газ, дающий при слабом нагре- вании зеркало из Ge. Более стойкий газ, чем SnH_4 (открытый лишь в 1924 г.!)

Свою глубокую веру в справедливость и бессмертие открытого им закона Менделеев подтвердил следующими пророческими словами: «Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а обещаются только надстройка и развитие». Следует заметить, что Менделеев был сам поражен глубиной открытого им закона и необъятностью всех тех закономерностей, которые находят в нем свое выражение. (О многих закономерностях, о тесной связи и периодической системы со строением атома, о полном отражении ею этой связи Менделеев, к сожалению, не знал.) Вместе с тем он сознавал, что формулировка его закона имеет лишь характер констатации факта, но не объяснения его; что этот закон как бы извне налагается на химические элементы, а не вытекает логически из строения их атомов, тайну которого науке еще предстояло открыть. Отсюда и его вера в то, что этот закон будет рано или поздно объяснен и развит.

Как же отнесся к статье Менделеева о периодическом законе (опубликованной в немецком химическом журнале в 1872 г.) ученый мир Запада? Сделанный Менделеевым вызов был расценен вначале как мальчишеская дерзость и встречен, по словам чешского химика Болеслава Браунера, холодным заговором молчания. «Эта великая идея оставалась без внимания потому, что принадлежала русскому химику», — с горечью констатирует Браунер.

Признание пришло к Менделееву не сразу. В 1875 г. французский ученый Лекок-де-Буабодран открыл путем спектрального анализа пиренейской руды новый элемент, который он и назвал в честь своей родины галлием. Определив его важнейшие свойства и в том числе удельный вес (равный 4,7), он опубликовал свое открытие в «Докладах» Парижской академии наук. Вскоре после этого он получает письмо из Петербурга от неизвестного русского ученого, который пишет ему примерно следующее: удельный вес

(=4,7) открытого Вами галлия неверен; он должен быть 5,9—6. Проведите новые определения с более чистым образцом, я очень заинтересован в этом: ведь Ваш галлий — это предсказанный мною экаалюминий!

Задетый «за живое» не то дерзостью, не то недоверием к его работе со стороны русского ученого, Лекок-де-Буабодран проделявает новые определения с тщательно очищенным на этот раз образцом галлия: удельный вес — 5,96! Можно было бы не добавлять, что после этого французский ученый поспешил ознакомиться с вышеназванной статьей Менделеева. «Я думаю, нет надобности настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов г. Менделеева», — писал французский ученый об этом небывалом в истории химии казусе.

В 1879 г. шведский ученый Ларс Нильсон открыл новый элемент скандий, а в 1886 г. немецкий ученый Винклер — элемент германий. Блестящее совпадение свойств всех трех названных элементов со свойствами, предсказанными Менделеевым для этих же элементов, но названных им иначе, заставило ученый мир Запада отнестись с должным уважением к творению великого русского химика. Так, Нильсон, открыв скандий, пишет: «Нет никакого сомнения, что в скандии открыт экабор. Так подтверждаются самым наглядным образом мысли русского химика».

Винклер, убедившись, что открытый им германий является не чем иным, как менделеевским экасилицием, пишет: «Вряд ли может существовать более яркое доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем открытие до сих пор гипотетического экасилиция; оно составляет, конечно, более чем простое подтверждение смелой теории — оно знаменует собою выдающееся расширение химического поля зрения, гигантский шаг в области познания».

Еще в 1870 г. Менделеев обратил внимание на отсутствие в природе элементов с атомными весами ~ 4 и ~ 20 (в его системе они должны были бы расположиться между водородом — H и литием — Li и между фтором — F и натрием — Na). Разумеется, свойства элемента с атомным весом ~ 20 , если таковой есть в природе, элемента промежуточного между самым типичным неметаллом — фтором и типичным металлом — натрием, не могут быть «промежуточными» из свойств названных элементов: элементы, содержащие металлические и неметаллические свойства,

располагаются в середине периодов. Очевидно, свойства этого элемента должны быть какими-то особыми. Но что это за свойства — предвидеть было трудно.

Но вот в 1883 г. Н. А. Морозов (1854—1946), ученый и революционер, большой мастер научного предвидения, предсказывает существование химически инертных элементов. Путь, которым он пришел к этой смелой догадке, весьма своеобразен. Будучи глубоко убежденным в справедливости менделеевской периодической системы, Морозов создает по ее образцу свою «периодическую систему карбогидридов» (то есть углеводородов и их радикалов). Последняя состоит из восьми вертикальных групп (различных гомологических рядов углеводородов и их радикалов) и семи горизонтальных рядов — аналогов менделеевских периодов, то есть представляет собой шахматно-клеточную таблицу, вполне аналогичную менделеевской (табл. VI). Периодические свойства системы

Таблица VI

							H ₂	
	—	—	C	CH≡	CH ₂ =	CH ₃ —	(CH ₄)	1-й период
	C ₂	C ₂ H—	(C ₂ H ₂)	C ₂ H ₃ —	(C ₂ H ₄)	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₆	2-й
	(C ₃ H ₂)	C ₃ H ₃ —	C ₃ H ₄	C ₃ H ₅ —	C ₃ H ₆	C ₃ H ₇ —	C ₃ H ₈	3-й
Типы (группы)	VI	V	IV	III	II	I	0	
	C _n H _{2n-4}	C _n H _{2n-3}	C _n H _{2n-2}	C _n H _{2n-1}	C _n H _{2n}	C _n H _{2n+1}	C _n H _{2n+2}	
								← Возрастание неопределенности

«карбогидридов» и явственная аналогия групп их с группами системы Менделеева приводят Морозова к логическому выводу, что предельным углеводородам общей формулы $C_n H_{2n+2}$, веществам химически мало деятельным (и инертным) его системы, должны соответствовать и в системе Менделеева какие-то отсутствующие в ней пока элементы, и н е р т н ы е по своей природе. Морозов предрекает, что эти элементы должны быть г а з а м и и

искать их следует в в о з д у х е (!). Это предсказание, сделанное им в каземате Шлиссельбурга (куда Морозов был заключен царским правительством за революционную деятельность), вскоре блестяще оправдалось: в период с 1893 по 1901 г. были открыты в воздухе Рамзаем и другими учеными сначала инертный газ аргон, за ним гелий, далее неон, криптон и ксенон и, наконец, последним — эманация радия (радон), то есть все шесть ныне известных инертных газов.

Интересно отметить, что Рамзай, открыв аргон и гелий и чувствуя, что открытие инертных элементов на этом не закончилось (такие элементы можно было предполагать между каждым типичным неметаллом и следующим за ним типичным металлом, в частности — между фтором и натрием), попытался описать (как сам рассказывал об этом) «по примеру учителя нашего Менделеева, поскольку возможно было, ожидаемые свойства и предполагаемые отношения газообразного элемента, который должен был бы заполнить пробел между гелием и аргоном» (то есть неона).

Естественно, что открытие инертных газов, предвиденных Менделеевым и Морозовым (каждым из них по-своему), не только не поколебало периодическую систему (как это пытались изобразить некоторые иностранные ученые), а, наоборот, логически развило ее и дополнило элементами, заканчивающими периоды и занимающими в системе промежуточное, «нейтральное» место между типичными неметаллами и типичными металлами. Это открытие явилось очередным триумфом русской химической науки, триумфом Менделеева и Морозова.

И вот параллельно с признанием ученым миром периодического закона и периодической системы элементов и надвигающейся для Менделеева славой начинаются и нелепые претензии иностранцев на приоритет в открытии закона. Французы пытаются приписать приоритет ученому Бегье де-Шанкуртуа, англичане — Джону Ньюлендсу, немцы — Лотару Мейеру. Мейер, открыто претендовавший вначале на соавторство, впоследствии признавался: «Охотно сознаюсь, что мне не хватало смелости к столь далеко идущим предположениям, которые Менделеев высказал с уверенностью». И тем не менее, несмотря на этот отчетливый самоотвод, в немецкой химической литературе до сих пор приписывается Мейеру соавторство в установлении периодического закона (?).

Менделеев, отстаивая не столько свой собственный приоритет, сколько, как он подчеркивает, «честь русского имени», парирует эти необоснованные претензии: «Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий... и оправдания их в опытной проверке. Увидев периодический закон, я вывел из него такие логические следствия, которые могли показать, верен ли он или нет... Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы. Ни де-Шанкуртуа..., ни Ньюлендс..., ни Л. Мейер не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять «принятые атомные веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим охватывать еще доселе необобщенные факты, как это сделано мною с самого начала».

Но Менделеев охотно отдает в то же время должное другим ученым и называет: Лекока-де-Буабодрана, Нильсона, Винклера и Рамзая «укрепителями» периодического закона. (Заметим, что справедливость требует отнести к числу этих ученых и Морозова.) И действительно, в результате открытий, сделанных названными учеными, периодическая гипотеза впервые выдержала опытную проверку, стала достоверным знанием, объективной истиной, абсолютным законом природы.

Как будет далее показано, ни открытие в течение последующих 86 лет новых элементов в числе 38 (в том числе многих, предсказанных Менделеевым), ни открытие радиоактивных превращений, ни открытие изотопов, ни установление сложности строения атома, ни открытие искусственной взаимопревращаемости элементов — словом, ни одно из новых поразительных открытий не поколебало периодического закона и системы. Эти открытия, наоборот, укрепили и дополнили их, вскрыли причину периодичности свойств элементов и сделали периодический закон еще более непреложным и величественным.

ГЛАВА 3

КОНСТРУКЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. ЗНАЧЕНИЕ ЕЕ

§ 1. Периодическая система элементов Менделеева, графически выражающая периодический закон, в своей классической форме представляет собой шахматно-клеточную таблицу (см. таблицу в конце книги).

Каждый элемент занимает определенную клетку. Это — его занумерованное место в системе. Эти клетки получились за счет пересечения вертикальных и горизонтальных граф (полос). Вертикальные графы, пронумерованные сверху цифрами I—VIII и 0, называются группами. Горизонтальные графы, пронумерованные слева цифрами I—VII, называются периодами.

Первоначально система элементов Менделеева состояла из восьми групп. Группа — это совокупность элементов, имеющих одинаковую валентность по кислороду (положительную валентность) в их высших солеобразующих окислах. Нет элементов, у которых высшая валентность по кислороду была бы более восьми; поэтому и число групп — восемь. Это число не случайное, а имеет физический смысл: оно совпадает, как это будет видно из дальнейшего, с максимальным числом электронов во внешнем слое атома.

Номер группы указывает на высшую валентность по кислороду находящихся в этой группе элементов. Установив на основании системы, что, например, элемент титан (№ 22, Ti) находится в IV группе, мы заключаем, что его высшая валентность по кислороду равна четырем и формула его высшего солеобразующего окисла — TiO_2 .

Но имеются и исключения из этой общей закономерности. Так, медь (№ 29, Cu) и золото (№ 79, Au) находятся в I группе. Однако их высшие солеобразующие

окислы имеют формулу не $\text{Э}_2\text{O}$ (где Э — один из этих элементов), а $\text{Э}_2\text{O}_3^1$, то есть высшая положительная валентность этих элементов выходит за пределы номера их группы. Рассмотрим далее элемент кислород (№ 8, O), находящийся в VI группе. Окислов он не имеет, и его высшую положительную валентность устанавливают по его соединению с наиболее металлоидным элементом — фтором. В этом соединении (OF_2) валентность кислорода равна двум. Фтор (№ 9, F), находящийся в VII группе, имеет высший устойчивый окисел не F_2O_7 (такой окисел неизвестен), а лишь F_2O или OF_2 . В этом соединении валентность фтора по кислороду не положительная, как у других элементов в их окислах, а отрицательная, так как фтор металлоиднее кислорода: фтор вообще не проявляет валентности по кислороду в понимании «положительная валентность». (Он мог бы проявить таковую лишь при соединении с элементом еще более металлоидным, чем он сам, но такого элемента не существует.)

Из элементов VIII группы только у двух, а именно: рутения (№ 44, Ru) и осмия (№ 76, Os) высшая валентность по кислороду равна 8 соответственно номеру группы (их высшие окислы — RuO_4 , OsO_4). У всех же остальных высшая валентность по кислороду значительно меньше. Так, высший окисел железа (№ 26, Fe) — FeO_3 , где железо шестивалентно. Это по существу группа исключений из указанной выше закономерности.

Когда Менделеев создавал свою периодическую систему, ему не были известны элементы — инертные газы. Выше отмечалось, что последние были предсказаны в 1883 г. Н. А. Морозовым. После их открытия в период с 1893 по 1901 г. возник вопрос о включении их в периодическую систему. Мнения ученых относительно способа этого включения разошлись. Рамзай (Англия) и другие иностранные ученые добавили к восьми прежним группам системы девятую, предназначенную для инертных газов, обозначив ее цифрой «0» соответственно нульвалентности этих элементов (отсутствию способности к химическому соединению с другими). Менделеев согласился с этим предложением. Подобную конструкцию имеет большинство таблиц периодической системы, принятых в наших учебниках, причем в одних вариантах таблиц нулевую группу помещают

¹ Помимо окисла CuO , недавно открыт окисел Cu_2O_3 .

между VII и VIII группами, в других — после VIII группы, в третьих — перед I группой.

Другие ученые вслед за предложением Морозова сохранили прежнее менделеевское число групп — восемь, включив инертные газы в VIII группу. За последнее время число сторонников такого конструирования системы все возрастает.

Размещение инертных газов в VIII группе имеет ряд преимуществ, сообщая системе большую стройность и приводя ее в большее соответствие со строением атомов элементов. Основное возражение против этого размещения — несоответствие валентности инертных газов (0) номеру группы (8) — легко отвести повторным указанием на то, что VIII группа особенная: это группа почти сплошных отклонений от закономерности, а насколько отклоняется валентность элемента от номера группы — вопрос второстепенный.

Группа — понятие широкое. В одну и ту же группу могут входить элементы, мало похожие друг на друга. Например, элементы VII группы хлор (№ 17, Cl) и марганец (№ 25, Mn) мало похожи друг на друга: хлор — газ, неметалл; марганец — твердое вещество, металл. Между ними нет почти ничего общего, за исключением одинаковой высшей валентности по кислороду: формулы их высших окислов однотипны (Cl_2O_7 , Mn_2O_7).

Так как рациональная система элементов должна отражать и более глубокое сходство, то естественно, что наряду с понятием «группа» постепенно создавалось и уточнялось понятие более узкое — «подгруппа». Формирование этого понятия происходило в основном уже в послеменделеевский период.

Менделеев разделял элементы группы на «подгруппы», не соответствующие современным, вынося в одну «подгруппу» элементы четных рядов, в другую — нечетных. Так, в VII группе у него получались две «подгруппы»: а) фтор (F) — марганец (Mn) и б) хлор (Cl) — бром (Br) — йод (J). Остальные элементы VII группы были тогда неизвестны (см. табл. V).

Подгруппой называется совокупность элементов, обладающих не только одинаковой высшей валентностью по кислороду, но и общими химическими свойствами, записанными, как далее будет показано, от сходной структуры электронной оболочки их атомов. Чтобы выявить подгруппу в пределах группы, символы элементов одной и той же подгруппы располагают по одной вертикальной линии. Так, например, в V группе различают: а) подгруппу азота: азот (N) — фосфор (P) — мышьяк (As) — сурьма (Sb) —

висмут (Bi) и б) подгруппу ванадия: ванадий (V) — ниобий (Nb) — тантал (Ta). Обе подгруппы по своим химическим свойствам мало похожи друг на друга, но их связывает в единое целое (группу) одинаковая (равная пяти) высшая валентность по кислороду элементов каждой подгруппы.

Все подгруппы (вертикальные столбцы элементов) периодической системы делятся на три категории: а) главные (основные), б) побочные (дополнительные), в) вторые побочные, или лантанидно-актинидные.

Такое разделение на три категории оправдывается — далее это будет показано — как разным характером построения электронной оболочки у атомов элементов разных подгрупп, так и участием у них в реакциях электронов разных слоев оболочки. Путать между собой эти три категории подгрупп никоим образом нельзя.

Главные (основные) подгруппы наиболее длинные. Верхний элемент главной подгруппы находится во II периоде. Так, в V группе главной является подгруппа азота (пять элементов); верхний ее элемент — азот (N) — находится во II периоде. В каждом последующем периоде главная подгруппа имеет своего представителя: в III периоде — фосфор (P), в IV — мышьяк (As) и т. д.

Побочные подгруппы более короткие. Верхний элемент любой побочной подгруппы находится в IV периоде. Так, в V группе побочной является подгруппа ванадия (три элемента); верхний ее элемент — ванадий (V) находится в IV периоде. В каждом последующем периоде побочная подгруппа также имеет своего представителя: в V периоде — ниобий (Nb), в VI — тантал (Ta) и т. д.

В первых семи (I—VII) группах системы в каждой группе имеется одна главная (основная) подгруппа и одна побочная. Всего получается семь главных и семь побочных подгрупп. В VIII группе имеются три короткие (побочные) подгруппы: подгруппа железа (Fe — Ru — Os), подгруппа кобальта (Co — Rh — Ir), подгруппа никеля (Ni — Pd — Pt). Верхние элементы этих подгрупп, то есть Fe, Co, Ni — элементы IV периода.

Нулевая группа состоит из одного длинного вертикального столбца инертных газов, составляющих главную (и единственную) подгруппу. Если относить инертные газы к VIII группе, упразднив совершенно 0 группу, то VIII группа будет состоять из главной подгруппы (инертные газы) и из трех побочных.

Таким образом, всего в основной таблице системы мы насчитываем при любом варианте размещения инертных газов 8 главных (основных) подгрупп и 10 побочных¹.

Совпадение числа главных подгрупп с максимальным числом внешних электронов атома (8) наводит на мысль, что главные подгруппы это такие, у атомов элементов которых очередные электроны последовательно поступают во внешний слой. И действительно, у элементов главной подгруппы I группы (у подгруппы лития) во внешнем слое атомов имеется 1 электрон, у элементов главной подгруппы VII группы (у галогенов) во внешнем слое атомов — 7 электронов, у инертных газов (кроме гелия) — элементов «0» группы или, лучше, главной подгруппы VIII группы — 8 электронов.

Помимо основной таблицы, периодическая система элементов включает в себе еще дополнительную табличку, состоящую из 14 вертикальных коротких столбцов (вторых побочных подгрупп), образованных элементами лантанидами и актинидами. Эти столбцы-подгруппы и составляют третью категорию подгрупп. Каждая такая подгруппа включает всего два элемента, из которых верхний элемент — лантанид, а нижний — актинид. Следовательно, верхний элемент любой такой подгруппы находится в VI периоде; в каждом последующем периоде и эти подгруппы имеют (или должны иметь) своего представителя.

Расшифровка понятий: побочные подгруппы, вторые побочные подгруппы и объяснение числа тех и других будут даны после рассмотрения теорий строения атома (гл. 7).

На основе сказанного выявляются очень важные для понимания периодической системы и для установления связи ее со строением атома математические закономерности, выражающие собой сложность закона развития материи.

Чтобы яснее понять их, еще раз отметим следующее.

Имеются три категории подгрупп: главные подгруппы, побочные, вторые побочные (лантанидно-актинидные). Главных подгрупп восемь. Из них первые две (подгруппа лития — Li и подгруппа бериллия — Be) несколько отличаются от шести следующих (подгрупп: бора B, углерода C, азота N,

¹ Включение в главные подгруппы водорода (H) и гелия (He) несколько противоречит правилу, что верхний элемент любой главной подгруппы находится во II периоде.

кислорода О, фтора F и инертных газов) некоторыми особенностями поступающих во внешний слой атома очередных электронов (подробнее см. главу 12), то есть делятся как бы на две подкатегории. Верхний элемент главной подгруппы находится во II периоде. Побочных подгрупп 10. Верхний элемент любой побочной подгруппы находится в IV периоде. Вторых побочных подгрупп 14. Верхний элемент любой из этих подгрупп находится в VI периоде.

Ясно видно, что с каждым новым четным периодом появляется новая категория подгрупп. Это не случайность, а закономерность в строении системы, соответствующая какой-то закономерности в развитии атомов от простого к сложному. И, вслед за Менделеевым, подметив закономерность, мы захотим на основе ее сделать кое-какие прогнозы. Что ожидали бы мы с появлением в системе VIII периода? (Дальнейшее расширение периодической системы за счет синтеза новых элементов не исключено.) Ответ на основе теории строения атома гласит: появления новой (четвертой) категории подгрупп со своим особым характером построения электронной оболочки их атомов. А сколько было бы по счету таких подгрупп четвертой категории, которые мы по логике вещей назвали бы «третьими побочными подгруппами»? Подмеченная закономерность в числе подгрупп разной категории, а именно в ряду чисел: 8—10—14, а точнее в ряду чисел: 2—6—10—14, составляющем арифметическую прогрессию, подскажет нам возможное число подгрупп четвертой категории (очередное число прогрессии) — 18.

В разных вариантах таблиц главную и побочную подгруппы располагают по-разному. Ту подгруппу, которая по своему характеру более металлична (независимо от категории подгрупп), располагают левее, подгруппу же менее металлическую — правее. Так, в VII группе более металлической является подгруппа марганца (марганец Mn — техний Tc — рений Re): ее и располагают левее другой подгруппы, типично металлоидной (фтор F — хлор Cl — бром Br — йод J — астатин At). В других вариантах таблиц сделано наоборот.

Полезно знать, что в некоторых группах (во II, в III, в IV) главная и побочная подгруппы близки друг к другу по свойствам своих элементов. Особенно ярко это проявляется на примере III группы, обе подгруппы которой

в целом настолько близки по свойствам, что в одних вариантах таблиц в главную подгруппу включают элементы: бор (В), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl), а в побочную — скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La), актиний (Ac). Такая конструкция III группы, основанная на аналогии в строении атомов элементов, встречается в таблицах периодической системы, помещенных в учебниках Левченко, Глинки, Некрасова. В других вариантах таблиц (например, в таблицах, изданных для школ) в главную подгруппу включены: бор (В) — алюминий (Al) — скандий (Sc) — иттрий (Y) — лантан (La) — актиний (Ac), а в побочную — галлий (Ga) — индий (In) — таллий (Tl). Такая конструкция основана на аналогии в свойствах простых веществ, отвечающих данным элементам.

В других же группах характер обеих подгрупп сильно разнится между собой, что особенно четко видно на примере VII группы. Здесь «переплестать» между собой эти две подгруппы было бы уже невысказано.

Согласно правилу, высказанному впервые Н. А. Морозовым, сумма валентностей по кислороду и по водороду, или арифметическая сумма положительной и отрицательной валентностей у элементов — неметаллов (то есть у элементов главных подгрупп IV — V — VI — VII групп), равна восьми. Отсюда валентность элементов этих подгрупп по водороду равна восемь минус номер группы (8—№). Так, если, например, у фосфора (№ 15, P, главная подгруппа V группы) высшая валентность по кислороду равна 5, то его высшая валентность по водороду равна 3. Если формула его высшего оксида — P_2O_5 , то формула его высшего газообразного водородного соединения — PH_3 .

§ 2. Горизонтальные графы (полосы) таблицы — это периоды. Три первые из них однорядные, остальные двухрядные (седьмой период незакончен и пока изображается однорядным). Периодом называется совокупность элементов, расположенных в порядке постепенного возрастания атомных весов, начинающаяся с типично металлического элемента (щелочного металла) и заканчивающаяся типично неметаллическим элементом (галогеном); заключительный элемент каждого периода — инертный газ. Таким образом, на протяжении каждого периода проходит вся гамма оттенков в характере элемента от одного

«полюса» свойств (типичная металличность) до противоположного «полюса» свойств (типичная неметалличность) и до третьего «полюса» (химическая инертность), причем по пути от первого полюса ко второму мы встретим элементы промежуточного между металлом и неметаллом характера, совмещающие в той или иной степени их свойства. Такие элементы можно называть в широком смысле слова а м ф о т е р н ы м и (двойственными).

Число элементов в разных периодах различно: в I периоде два элемента, во II и III — по восьми элементов, в IV и в V — по 18 элементов, в VI — 32 элемента. VII период, пока незаконченный, содержит всего 15 элементов (теоретически в нем может содержаться также 32 элемента).

Названные числа не случайны, они являются удвоенными квадратами натурального ряда чисел: $2=2\cdot 1^2$; $8=2\cdot 2^2$; $18=2\cdot 3^2$; $32=2\cdot 4^2$. Иначе говоря, число элементов в любом периоде подходит под общую алгебраическую формулу $2n^2$, где n — небольшое целое число.

Эта новая математическая закономерность позволяет предугадать число элементов в VIII периоде ($2\cdot 5^2=50$). Столько же должно было бы быть и в IX периоде (число элементов в соседних периодах — II и III, IV и V, VI и VII, VIII и IX — повторяется!). Выйти за пределы этой закономерности ни один период не может: она составляет одну из сторон периодического закона.

Первый период включает элементы: водород (H) и гелий (He). Это период особенный; в нем «пробег» свойств от типично металлических до типично неметаллических осуществляется в одном элементе — водороде, совмещающем в себе металлические и неметаллические свойства¹. Поэтому в разных таблицах периодической системы водород относят то к главной подгруппе I группы, то к главной подгруппе VII группы (к галогенам). Иногда его помещают во главе каждой из этих подгрупп, подчеркивая тем самым, что в нем одном «проходится» почти весь период, закономерно завершающийся, как и другие, инертным газом (гелием).

Второй период называют малым; все восемь элементов

¹ Подобно атомам металлов его атом легко отдает электрон; поэтому водород включают в ряд активностей металлов; водород образует соединения со многими металлами типа сплавов. С другой стороны, подобно атомам галогенов, его атом способен принимать электрон, а молекула его, подобно молекулам галогенов, двухатомна.

его разносятся закономерно уже по всем группам системы. Период этот начинается со щелочного металла лития (№ 3, Li), доходит до ярко выраженного неметалла фтора (№ 9, F) и заканчивается инертным газом неоном (№ 10, Ne).

Третий период также называют малым; все восемь элементов его, разнесенные по всем группам системы, проявляют максимальную валентность по кислороду в полном соответствии с номером своей группы, чего нельзя сказать про некоторые элементы II периода (O, F). Начинается этот период со щелочного металла натрия (№ 11, Na), перед концом периода стоит типичный неметалл хлор (№ 17, Cl), а заканчивает период, как обычно, инертный газ (№ 18, Ar — аргон).

Четвертый период — большой, состоит из 18 элементов. Начинается он с типично щелочного металла калия (№ 19, K). При перемещении по периоду вправо металлические свойства постепенно ослабевают, однако от скандия (№ 21, Sc, III группа) до цинка (№ 30, Zn, II группа) включительно значительно медленнее, чем в предыдущих периодах. Поэтому здесь в те группы, где находятся типичные неметаллы, попадают в качестве элементов побочных подгрупп металлы средней металличности: ванадий (V), хром (Cr), марганец (Mn). В VIII группу помещаются целых три элемента (триада), близких по свойствам: железо (Fe) — кобальт (Co) — никель (Ni). После того как все восемь групп исчерпаны, оставшиеся восемь элементов IV периода снова разносятся по группам, начиная с первой, в виде второго (нечетного по порядковому номеру) ряда этого же периода. И в этом ряду при движении слева направо металличность все более падает, неметалличность нарастает. В конце периода уже находится неметалл бром (Br), а за ним следует, как всегда, инертный газ (№ 36, Kr — криптон).

Таким образом, в каждой группе (кроме VIII) в IV периоде имеются два элемента: один из первого (четного) ряда, с преобладающими металлическими свойствами; другой из второго (нечетного) ряда, с преобладающими, как правило, неметаллическими свойствами.

Пятый период — большой, также состоит из 18 элементов. Начинаясь типично щелочным металлом рубидием (№ 37, Rb) и заканчиваясь элементом — неметаллом йодом (№ 53, I), а затем инертным газом (ксеноном, № 54, Xe), этот период по своей структуре и по размещению его элементов по группам и двум рядам вполне подобен IV периоду.

И здесь в первом (четном) ряду периода находятся элементы с преобладающими металлическими свойствами, во втором (нечетном) — элементы с преобладающими неметаллическими.

Формирование побочных подгрупп начинается как в IV, так и в V периодах с III группы (скандий, Sc — IV период; иттрий, Y — V период), а заканчивается II группой (цинк, Zn — IV период; кадмий, Cd — V период). Счет побочных подгрупп надо начинать с III, а не с I группы.

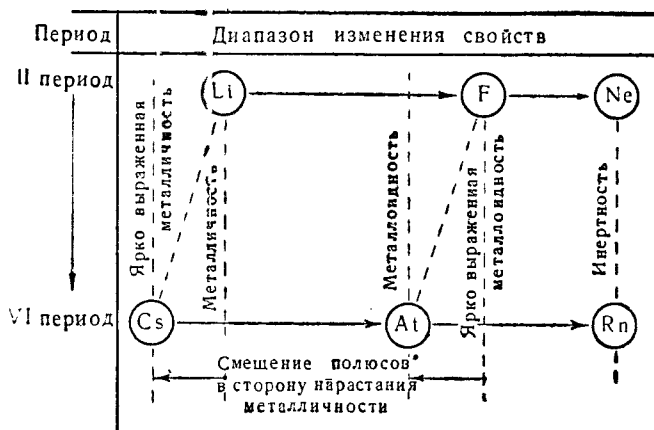


Рис. 5.

Из сказанного следует, что таблицу периодической системы, для упрощения изображаемую на плоскости, целесообразнее представлять себе свернутой в виде рулона с таким расчетом, чтобы последняя подгруппа VIII группы (Ni — Pd — Pt) соприкоснулась с побочной подгруппой I группы (Cu — Ag — Au): такое представление нагляднее подчеркивает непрерывность развития материи, совершаемого по восходящей (винтовой) линии.

Шестой период — самый большой, состоит из 32 элементов. Он начинается с ярко выраженного щелочного металла цезия (№ 55, Cs), доходит до элемента — галогена астатина (№ 85, At) и заканчивается инертным газом радоном (№ 86, Rn). Однако здесь постепенный переход от очень ярко выраженных металлических свойств к неметаллическим (вы-

раженным далеко не столь резко, как в верхних периодах) осуществляется еще медленнее¹. Особенно замедленное ослабление металличности наблюдается у серии из 14 элементов VI периода — л а н т а н и д о в или редкоземельных (№ 58, церий Ce; № 71, лютеций Lu²). Все лантаниды по химическим свойствам очень сходны друг с другом, проявляют преимущественно валентность по кислороду, равную 3 (хотя немногие проявляют валентность 4 и даже 5), в силу чего их, по предложению чешского ученого Богуслава Браунера, помещают в одну клетку с лантаном (№ 57, La), а их символы выносят под основную таблицу в виде упоминавшейся нами дополнительной таблички. При этом условии VI период становится похожим по структуре на IV и V периоды и содержит, подобно им, в основной таблице 18 элементов.

Формирование побочных подгрупп начинается и в этом периоде с III группы (№ 57, La, лантан) и заканчивается II группой (№ 80, Hg, ртуть).

Седьмой период незакончен, он включает пока 15 элементов. По своей структуре он должен быть подобным VI периоду. Начинается он с самого типичного щелочного металла франция (№ 87, Fr). При перемещении по периоду вправо металлические свойства постепенно падают. Как и в VI периоде, здесь также имеется серия элементов с замедленным падением металличности; они идут за актинием (№ 89, Ac) и называются а к т и н и д а м и. Серия эта состоит пока из 12 элементов (№ 90, торий Th — № 101), теоретически же должна состоять из 14. Актиниды не столь сходны между собой и с актинием, как лантаниды между собой и с лантаном: их уже не помещают в одну клетку с актинием. Многие из них, наряду с валентностью 3, проявляют и валентности 4—5—6. Например, высший окисел урана (№ 92, U) — UO_3 . Их также выносят в нижнюю табличку, располагая вместе с родственными им по строению атома лантанидами в виде коротких вертикальных столбиков — подгрупп.

¹ При перемещении по периодической системе вниз имеет место значительное смещение «полюсов», между которыми происходит изменение свойств в различных периодах, в сторону нарастания металличности. Эту мысль можно передать графической схемой (рис. 5).

² Термин «лантаниды» означает: идущие за лантаном. Ввиду же большого сходства лантанидов с лантаном (№ 57, La) их называют иногда л а н т а н о и д а м и (лантаноподобными).

Из приведенного анализа различных периодов следует, что соседние по периоду элементы в верхних периодах более резко отличаются по своим свойствам, нежели соседние по периоду элементы в нижних периодах. Так, например, свинец (№ 82, Pb) и висмут (№ 83, Bi), соседи по VI периоду, гораздо более похожи друг на друга, чем углерод (№ 6, C) и азот (№ 7, N), соседи по II периоду. Этот вывод очень важен для понимания периодической системы.

§ 3. Большое значение имеет понятие: порядковый номер элемента («менделеевское число», № или N). Он указан в таблице для каждого элемента наряду с его атомным весом. Так, у серы (S) № = 16, у олова (Sn) № = 50 и т. д. Хотя Менделеев и расположил элементы в принципе по возрастанию их атомных весов, однако номер элемента не есть функция его атомного веса: некоторые элементы расположены Менделеевым вопреки их атомному весу на основе их химического сходства с другими. Эти исключения следующие: аргон (Ar, ат. вес 39,9; № = 18) и калий (K, ат. вес 39,1; № = 19); кобальт (Co, ат. вес 58,9; № = 27) и никель (Ni, ат. вес 58,7; № = 28); теллур (Te, ат. вес 127,6; № = 52) и йод (I, ат. вес 126,9; № = 53). Ныне к этим исключениям добавились: торий (Th, ат. вес 232,1; № = 90) и протактиний (Pa, ат. вес 231; № = 91). Расстановка элементов и их нумерация, начатая Менделеевым и ныне окончательно завершенная, экспериментально проверена при помощи рентгеновых лучей (см. гл. 6) и не подлежит никакой ревизии. Менделеевская система не есть только плод логических построений ученого, хотя и опирающихся на обширный фактический материал. Это — экспериментально проверенное построение, гениальная структурограмма атомов.

Правильнее считать атомный вес элемента функцией его порядкового номера: атомные веса меняются в целом соответственно изменению порядковых номеров, однако не пропорционально возрастанию этих последних, т. е. не по линейной зависимости, а по криволинейной (рис. 6).

По вычислениям И. Р. Морозова (1950), эта зависимость отвечает формуле $W = (2 + N)_{12/10}$. Так, например, для бора (B, № = 5) ат. вес $W = (2 + 5)_{12/10} = 10,8$; для полония (Po, № = 84) ат. вес $W = (2 + 84)_{12/10} = 210$. Не подчиняются этой зависимости H и He.

Свойства элементов меняются в периодической системе закономерно в разных направлениях. Различают три таких

направления: горизонтальное, вертикальное и диагональное. По горизонтальному направлению, рассматриваемому обычно слева направо по периоду, при переходе от предыдущего элемента к последующему атомный вес постепенно возрастает, что сопровождается постепенным ослаблением металлических свойств и одновременным нарастанием металлоидных (неметаллических). Это изменение происходит быстрее в верхних периодах и все замедленное в последующих.

Горизонтальное направление приводит к правой стороне системы, которой, отбрасывая VIII и 0 группы, считают VI и VII группы.

В главных подгруппах этих групп и сосредоточены, особенно в верхней части, типичные неметаллы. Элементы же, у которых совмещаются металлические и неметаллические свойства, расположены в середине таблицы (например, главная подгруппа IV группы).

По вертикальному направлению, рассматриваемому обычно сверху вниз по подгруппам (не по группам!), при переходе от выше расположенного элемента

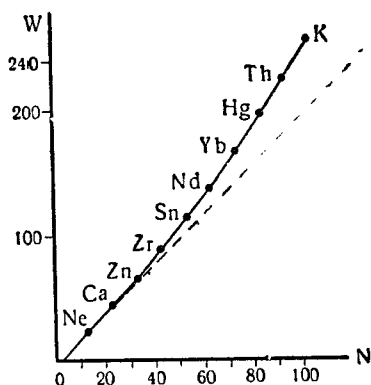


Рис. 6. График зависимости атомных весов (W) от порядковых номеров (N).

к ниже расположенному, атомный вес возрастает значительными, все прогрессирующими скачками, свойства же меняются постепенно в сторону усиления металличности. Поэтому элементы с большей металличностью сосредоточены внизу таблицы. Сопоставляя сказанное о горизонтальном и вертикальном направлениях, можно заключить, что левый нижний угол периодической системы — область наиболее типичных металлов (Rb, Cs, Fr; Ba, Ra); правый верхний угол — область наиболее типичных неметаллов (N, P; O, S; F, Cl, Br); сердцевина системы — область типичных амфотеров (Al; Zn; Ga; Ge; As; Cd; In; Sn; Sb).

Диагональное направление, идущее в основном из левого верхнего угла системы к правому нижнему, связывает элементы, находящиеся в разных группах

и в разных периодах и значительно отличающиеся своими атомными весами, но тем не менее отчасти сходные по свойствам. Рассмотрим, например,

треугольник $\text{Be} \rightarrow \text{B}$.



Бериллий (№ 4, Be, II группа, II период) отчасти похож на алюминий (№ 13, Al, III группа, III период). Однако эти элементы расположены не друг под другом, а наискось, по диагонали. В чем же причина некоторого их сходства? Заменим направление по диагонали (от Be к Al) направлением вправо по горизонтали, а затем вниз по вертикали. При переходе от Be к B металличность ослабевает, при переходе от B к Al она возрастает, то есть сдвиг свойств вправо более или менее компенсируется сдвигом свойств вниз, в результате чего свойства Be отчасти сходны со свойствами Al. Аналогичный вывод о некотором сходстве между собой можно сделать и для пар: Li — Mg; Na — Ca; B — Si и др.

Пересечение всех трех направлений: вправо и влево от данного элемента, вверх и вниз, наискось по диагоналям — приводит к так называемой «звездности» периодической системы, выявленной впервые выдающимся русским геохимиком А. Е. Ферсманом (1883—1945). «Звездность» системы проявляется в том, что каждый элемент выступает в окружении четырех главных соседей — сверху и снизу (по подгруппе), справа и слева (по периоду) и четырех второстепенных, расположенных по диагоналям от него. Свойства элемента являются средними арифметическими из свойств его главных соседей и почти средними из свойств второстепенных, то есть определяются его местом в системе, его окружением. Это ценнейшее качество системы и позволило Менделееву безошибочно предсказать свойства для пустовавших клеток, то есть неизвестных в то время элементов. Можно сказать и обратное: место элемента в системе определяется совокупностью его свойств. «Звездность» Менделеевской системы, — пишет акад. А. Е. Ферсман, — ведущее направление для установления законов изоморфизма (однотипности кристаллических форм), геохимического распределения, технических процессов, поисков аналогов...»

§ 4. Установлением периодического закона и созданием

периодической системы элементов Менделеев возвел учение об атоме и учение об элементе на высшую ступень развития, слив их воедино. Развивая ломоносовское представление об элементе, Менделеев пишет: «Под именем элементов должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. Если простому телу соответствует понятие о частице (корпускуле, молекуле.— *Н. А.*), то элементу отвечает понятие об атоме».

Удачно оперируя двумя основами своей систематизации (атомным весом и химическим сходством), исправляя и уточняя одну из этих основ другой,— Менделеев заменяет расположение элементов в точном соответствии с возрастанием их атомных весов своим своеобразным «менделеевским рядом», чем предопределяет для каждого элемента порядковый номер и тем самым особое место (клетку) в системе. Номер элемента в системе, его место в ней становится важнейшим характеризующим элемент показателем: понятие «элемент» обогащается и выходит по существу за пределы вышеприведенного менделеевского определения. Элемент — это не только определенный вид атомов. Это вид атомов, являющийся ступенью в последовательном усложнении атомов от простых к сложным, вид, определяемый местом, занимаемым им в общей системе атомов.

По В. И. Ленину, тождество противоположностей в том и заключается, что каждое отдельное определяется через общее; общее определяется через отдельное. Вышеприведенное диалектическое определение отдельного (элемента) через общее (систему) правильное и глубже выражает сущность понятия «химический элемент».

По Энгельсу, «...всякое действительное исчерпывающее познание заключается в том, что мы в мыслях поднимаем единичное из единичности в особеннсть, а из этой последней во всеобщность...». Менделеев и осуществил при создании своей системы этот правильный путь научного познания: он поднял единичное (элемент) в особеннсть (подгруппа, группа) и далее во всеобщность (систему). Вся система является неразрывным единством целого и единичного: каждый элемент можно понять и изучить только в связи со всей системой

(в связи с местом этого элемента в системе), а всю систему можно охватить в полном объеме и значении только в свете свойств каждого отдельного элемента.

Периодический закон и периодическая система элементов открыли собой новую эру в химии, физике, металлосведении, геохимии, явились отправным базисом для новых исканий и открытий, стимулировали их. Важнейшими из этих открытий являются:

1) Поиски предсказанных Менделеевым элементов привели к открытию всех намеченных им элементов, к открытию (созданию) ряда предугаданных им заурановых элементов. Современная периодическая система состоит из 101 элемента и пустующих внутренних клеток в ней уже не существует.

2) Работы по исправлению и уточнению атомных весов некоторых элементов, уточнению формул их окислов, максимальных валентностей в соединениях, положение некоторых из них (лантанидов, актинидов) в системе.

3) Поиски причины периодичности, попытки выяснить «физический смысл» понятий: группа, подгруппа, период, номер периода, порядковый номер. Все это привело к оправданию «предчувствия» Менделеева о сложности строения атома, то есть к выяснению строения атомов, к выявлению связи их строения с периодической системой и в конечном счете к таким поразительным открытиям нашего века, как взаимопревращение элементов, выделение атомной энергии, синтез новых элементов, новых разновидностей атомов у ранее известных. На базе изучения и анализа периодической системы создаются уже не стихийно, а в «плановом порядке» новые химические соединения и сплавы с любыми желаемыми свойствами, становится яснее картина распределения элементов на земном шаре, во вселенной, в организмах: перед различными науками открылись новые немыслимые ранее горизонты.

Периодическая система Д. И. Менделеева привела в стройный порядок обширный, веками накапливавшийся фактический материал по свойствам химических элементов и их простых и сложных соединений. Она озарила этот материал новым светом, позволила осмыслить его с научной, философской, методико-педагогической точек зрения, увязала в единое стройное целое. Менделеевская система, как указывает А. Е. Ферсман, объединила прошлые научные

факты (и, смеем надеяться, будущие. — Н. А.) «в единой пространственной, хронологической, генетической, энергетической связи». Она неизмеримо облегчила изучение химии, сделала ее в полном смысле слова наукой, к тому же наукой, доступной для широких масс. Методико-педагогическая направленность периодической системы сомнений не вызывает. Без периодической системы химия была бы и поныне «жреческой наукой», наукой для избранных, сборником не связанных друг с другом сведений и рецептов, напоминающих времена алхимии. Периодическая система — к в и н т э с с е н ц и я х и м и ч е с к о й н а у к и, краткий конспект химии, костяк, который можно облачать в бесконечный по объему и значению фактический химический материал, величайший по своему значению «справочник» и «путеводитель» химика и физика.

Изучение химии во всем мире ведется ныне по примеру «Основ химии» Д. И. Менделеева на базе периодической системы и в свете этой системы. Свойства элементов и их соединений изучаются не разрозненно, а по группам, по подгруппам, по периодам периодической системы.

Как научное, так и педагогическое значение периодической системы состоит в том, что она отражает собой: а) свойства атомов (элементов), б) свойства простых тел, отвечающих данным элементам, в) свойства сложных тел (например, водородных или кислородных соединений элементов), г) характер связи при различных сочетаниях атомов, д) строение электронной оболочки атомов, е) строение ядер атомов, ж) изменение устойчивости их при переходе от простых к сложным.

Менделееву больше, чем кому-либо из ученых (не считая Ломоносова и Бутлерова), обязана химия своим современным расцветом, а химическая педагогика своими успехами¹.

¹ Философско-мировоззренческое значение периодической системы будет рассмотрено после ознакомления с теориями строения атома (см. гл. 12).

ГЛАВА 4

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОТКРЫТИЯ НА РУБЕЖЕ XIX—XX вв.

На рубеже XIX—XX вв. в физике и химии произошли чрезвычайно важные для дальнейшего развития этих наук открытия, значение которых В. И. Ленин определил как «революцию» в естествознании. Рассмотрим важнейшие из этих открытий, без понимания сущности которых невозможно понимание дальнейшего излагаемого материала. К ним относятся: открытие катодных, анодных и рентгеновых лучей; изучение спектра водорода; открытие фотоэлектрического эффекта; измерение светового давления; создание квантовой теории излучения; установление взаимосвязи между массой и энергией; опытное доказательство реальности атомов и молекул; явление радиоактивности.

§ 1. Катодные лучи были открыты в 1879 г. английским ученым Круксом. Если соединить электроды, впаянные в стеклянную трубку, содержащую сильно разреженный газ, с источником высокого напряжения, то от пластинки катода исходят «лучи», обнаруживаемые по свечению стекла трубки или находящегося в ней газа. Эти «катодные лучи» разогревают тела, на которые они падают, двигают очень легкие предметы, следовательно, имеют некоторую массу и обладают кинетической энергией. Энергия эта зависит от их скорости, а последняя — от приложенного к электродам напряжения (скорость катодных лучей составляет несколько десятков тысяч километров в секунду и может приближаться к скорости света). В электрическом поле катодные лучи отклоняются в сторону положительно заряженной пластинки (рис. 7,а), в магнитном — согласно известному правилу левой руки (рис. 7,б). Из сказанного следует, что катодные лучи заряжены отрицательно. Можно

так расположить электрическое и магнитное поля, чтобы они взаимно компенсировали свое влияние на катодные лучи; тогда последние отклоняться не будут. Свойства катодных лучей не зависят ни от материала, из которого сделан катод, ни от природы разреженного газа, находящегося в трубке. Из этого следует, что частицы, из которых состоят эти «лучи», являются обязательной составной

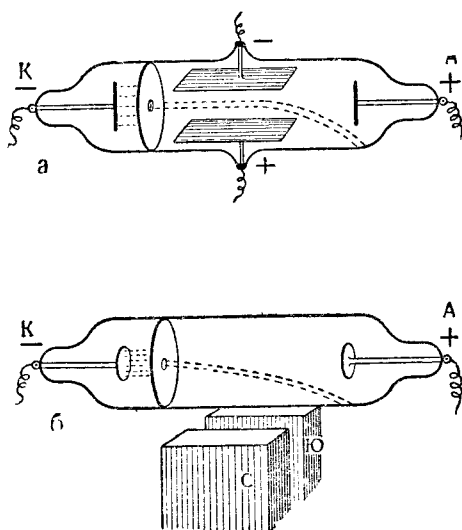


Рис. 7. Отклонение катодных лучей в электрическом и магнитном поле.

частью атомов любых элементов и отрываются от этих последних под воздействием электричества. Открытие катодных лучей было первым опытным подтверждением сложности строения атома.

Дальнейшее изучение катодных лучей английским ученым Дж. Дж. Томсоном показало, что они представляют собой поток «атомов» отрицательного электричества, названных, по предложению Стоуна, электронами и обозначаемых символами e^- или β^- .

Мысль об атомарной структуре электричества была высказана в 1881 г. Гельмгольцем на основе анализа второго закона Фарадея. Согласно этому закону, грамм-эквиваленту любого элемента соответствуют 96 500 кулонов электриче-

ства (эта величина называется ф а р а д о й и обозначается буквой F). Число атомов в грамм-атоме любого элемента, как это было установлено позднее, равняется $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро, N_0). Отсюда следует, что величина заряда электрона (а также любого одновалентного иона) составляет

$$\bar{e} = \frac{F}{N_0} = \frac{96\,500}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кул.} = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.}$$

Величина заряда электрона была определена экспериментально лишь в 1917 г. американским ученым Милликэном. В прибор, изображенный в разрезе на рисунке 8, вдувались при помощи пульверизатора мельчайшие капельки масла. Часть их проникла через отверстие в верхней положительно заряженной пластинке конденса-

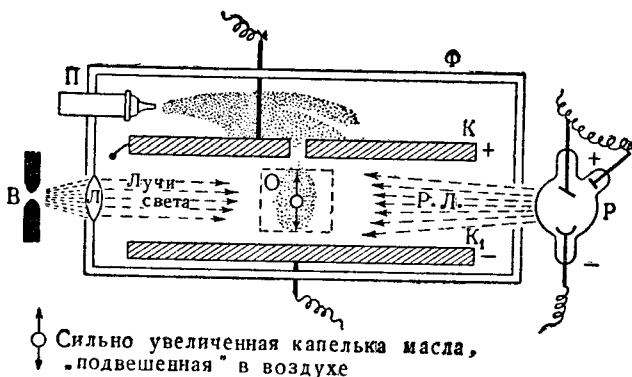


Рис. 8. Схема прибора Милликэна.

Ф — футляр прибора; К—К₁ — пластинки конденсатора; П — пульверизатор; В — дуга Петрова для освещения; Р — рентгеновская трубка; Л — линза; О — окошко в передней стенке прибора для наблюдения. $\hat{Q}$ — сильно увеличенная капля масла, «подвешенная» в воздухе; Р. Л. — лучи Рентгена.

тора в электрическое поле и падала вниз под действием силы тяжести. Определяя при помощи микроскопа, установленного против отверстия в передней стенке прибора, скорость падения капелек, можно было определить и массу их. Затем в пространство между пластинками конденсатора впускались лучи Рентгена, ионизирующие воздух, то есть выбивающие электроны из его атомов. Электроны оседали на капельках масла, заряжая их, после чего капельки находились уже под действием двух сил: направленной вниз силы тяжести и направленной вверх силы электростатического притяжения к положительно заряженной пластинке. Регулируя заряд конденсатора, можно было добиться «подвешивания» капелек в воздухе между пластинками конденсатора; при этом, очевидно, вес капелек уравновешивался ее притяжением к пластинке, то есть имело место равенство: $F \cdot e_n = mg$, где F — величина заряда пластинки, e_n — заряд капелек, m — масса ее, g — ускорение силы тяжести.

На основе многих опытов Милликэн определял наименьший из зарядов (e мин.), несомых отдельными капельками, который и должен представлять собой элементарный заряд электричества (заряд электрона). Величины остальных зарядов капель выражались числами, кратными этому элементарному заряду.

Заряд электрона, по Милликэну, $4,77 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.; ныне эта величина уточнена до вышеприведенного значения.

Отношение заряда электрона к его массе (определенное измерением кривизны траектории электронов в магнитном и электрическом полях) постоянно и составляет $5,3 \cdot 10^{17}$; отсюда легко найти и собственную массу (массу покоя) электрона (m_0): $m_0 = \frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{5,3 \cdot 10^{17}} = 9,106 \cdot 10^{-28}$ г. (В относительном выражении масса электрона составляет $\frac{1}{1837,5}$ массы атома водорода.)

Электрон не имеет строго ограниченного размера и лишь приближенно можно наметить его «радиус» ($\sim 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$)¹.

В пояснение образования катодных лучей добавим следующее: газы, состоящие из атомов или молекул, являются диэлектриками; однако они всегда содержат некоторое количество положительно заряженных частиц (ионов) — результат ионизации газа космическими лучами. В электрическом поле разрядной (катодной) трубки эти ионы движутся с большими скоростями и, падая на катод, выбивают из его атомов поток электронов (катодных «лучей»), устремляющихся к аноду.

В 1881 г. Эдисон (США) установил, что электроны могут также испускаться и металлами при накаливании последних (термоэлектронная эмиссия).

Анодные лучи были открыты в 1886 г. Гольдштейном. Это — поток невидимых, положительно заряженных ионов газа, наполняющего катодную трубку, образующихся при действии на молекулы (атомы) этого газа катодных лучей (рис. 45, а). Являясь своего рода «ядрами отдачи», эти ионы движутся в направлении, обратном движению катодных лучей, то есть как бы исходят от анода (отсюда их название а н о д н ы е). Если в катоде проделать отверстия (каналы), то часть анодных лучей по инерции проникнет через них в закатодное пространство (отсюда другое их название — к а н а л о в ы е л у ч и).

¹ $\text{\AA}$ — ангстрем, мера длины для измерения очень малых расстояний и равная 10^{-8} см.

Было установлено, что заряд этих положительных ионов кратен заряду электрона; из этого следовало, что ион — это атом, отдавший один или несколько электронов, и что, следовательно, электроны — неперенная составная часть атомов.

§ 2. Изучение оптического спектра водорода. Для разработки теории строения атома, излагаемой в главе 6, огромное значение имело изучение характера структуры видимой части оптического спектра водорода, а в дальнейшем и спектров лучей Рентгена. Рассмотрим получение и структуру этих спектров.

Структура видимой части оптического спектра водорода представлена на рисунке 9. Цветные линии этой части спектра (результат разложения пучка световых лучей стеклянной призмой или дифракционной решеткой), отвечающие лучам разной длины волны (λ) и, следовательно, разной частоты колебаний (ν), следуют друг за другом в определенной последовательности, все более и более сближаясь (рассматривая график справа налево). Уже давно было несомненно, что в этом сближении имеется определенная закономерность. В 1885 г. швейцарский учитель Бальмер путем кропотливого арифметического подбора нашел, что эта своеобразная последовательность чередования может быть выражена математически. Оказалось, что частоты колебаний разных лучей, соответствующих разным линиям этой части спектра, подходят под общую формулу:

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{сек}^{-1} \dots \quad (1),$$

где m — любое целое число, начиная с 3 (то есть $m=3-4-5\dots$). Из формулы (1) следует, что величина ν всегда пропорциональна переменной разности $\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$; коэффициент же пропорциональности (обозначим его буквой K) всегда постоянен ($3,3 \cdot 10^{15}$).

Для первой линии спектра, обозначаемой H_α , $m=3$ и частота колебаний соответствующего ей луча составляет:

$$\nu = K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = K \cdot 0,138 \text{ сек}^{-1}.$$

Для второй линии спектра (H_β) $m=4$ и частота колебаний луча составляет: $\nu = K \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) = K \cdot 0,187 \text{ сек}^{-1}$.

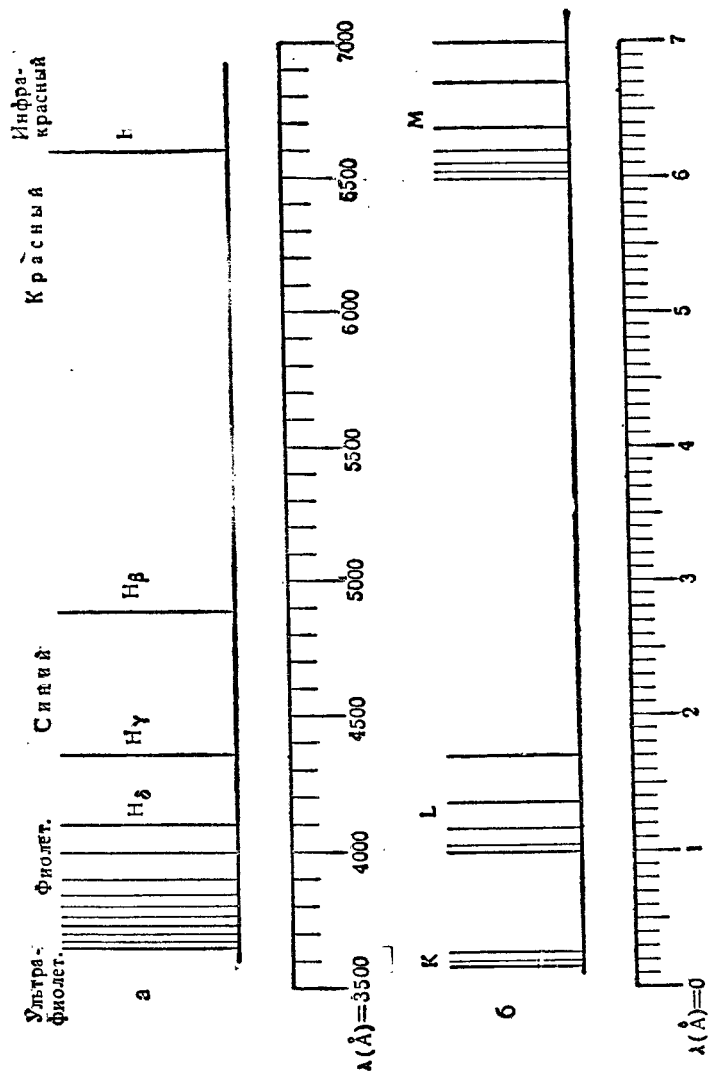


Рис. 9. а) Видимый спектр водорода (серия Бальмера). б) Рентгеновский спектр вольфрама.

Для третьей линии спектра (H_γ) $m=5$ и $\nu=$
 $=K \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = K \cdot 0,210 \text{ сек}^{-1}$.

Для четвертой линии спектра (H_δ) $m=6$ и $\nu=$
 $=K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) = K \cdot 0,222 \text{ сек}^{-1}$.

Легко заметить, что хотя при движении влево по графику частоты колебаний излучений все возрастают (излучения становятся все более коротковолновыми), но при простом увеличении частот колебаний от излучения к излучению все уменьшается (сравните ряд чисел: 0,138 — 0,187 — 0,210 — 0,222...), что соответствует все большему и большему сближению спектральных линий.

Напомним, что длина волны λ связана с частотой колебаний ν зависимостью

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ сек}^{-1} \dots \quad (2),$$

где c — скорость света ($\cong 300\,000 \text{ км/сек} \cong 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$), λ — длина волны в сантиметрах. Из этой формулы следует, что $\frac{1}{\lambda}$ — обратное значение длины волны, или «волновое

число», выражаемое в см^{-1} и обозначаемое $\bar{\nu}$, равно $\frac{\nu}{c}$.

Поэтому иногда формулу Бальмера изображают иначе: $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ см}^{-1}$, где $R = \frac{K}{c} = 1,1 \cdot 10^5$ — константа Ридберга.

Своей линейчатой структурой спектр водорода свидетельствовал о том, что потеря энергии (соответственно порождаемым излучениям) происходит не непрерывно (иначе спектр был бы сплошным), а определенными порциями. Своеобразное же закономерное чередование линий наводило на мысль, что эти порции излучаемой энергии — не одинаковы. В целом напрашивался вывод о своеобразной дискретности (зернистости) внутренней структуры атома, которую наука еще предстояло вскрыть.

Лу ч и Р е н т г е н а. В 1895 г. немецкий ученый Рентген, изучая катодные лучи, обнаружил, что при падении последних на стекло катодной трубки от стекла исходит особое невидимое излучение. Последнее действует на фотопластинку; проникает в той или иной степени через бумагу, дерево, картон, ткани тела и пластинки легких металлов, но задерживается тяжелыми металлами (барием,

свинцом); вызывает люминесценцию (флюоресценцию) некоторых веществ, например платино-синеродистого бария $Ba [Pt (CN)_6 (H_2O)]$. Эти лучи, названные вначале по причине их загадочности x (икс)-лучами, а ныне называемые лучами Рентгена, не отклоняются в электрическом и магнитном полях (то есть электронейтральны) и способны ионизировать газы, превращая атомы их путем выбивания электронов в положительно заряженные ионы. Вскоре было установлено, что лучи Рентгена образуются и при падении катодных лучей на пластинку — антикатод, сделанную из металла или иного твердого вещества (рис. 10,а).

Ныне рентгеновы лучи, в зависимости от их назначения, получают различными путями. Соответственно этому и рентгеновские трубки бывают двух основных типов: ионные (газовые) трубки

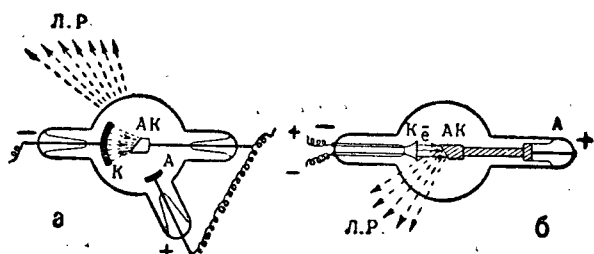


Рис. 10. Трубка Рентгена (а) и трубка Кулиджа (б).
 К — катод; А — анод; АК антикатод. Л. Р. — лучи Рентгена,
 е — электроны.

и электронные трубки. В первых, являющихся по существу катодными трубками, лучи Рентгена возбуждаются катодными лучами, исходящими от катода (Al) и падающими на металлический (W, Pt) анод — антикатод. Эти трубки бывают различных систем. На рисунке 10,а изображена «классическая» рентгеновская трубка. Ее недостаток — невозможность менять антикатод и, следовательно, частоту колебаний лучей — устранен в разборных металлических трубках Хаддинга, позволяющих заменять один антикатод другим.

В электронных трубках с очень высоким вакуумом лучи Рентгена возбуждаются термоэлектронами, образующимися при накаливании электрическим током вольфрамовой спирали и бомбардирующими анод. Эти трубки, например трубка Кулиджа (рис. 10,б), позволяют путем изменения напряжения изменять частоту колебаний.

Лучи Рентгена смешанные. Они состоят из лучей торможения, образующихся за счет торможения электронов на аноде — антикатоде, и характеристических, зависящих лишь от материала анода.

Дальнейшее изучение показало, что лучи Рентгена представляют собой электромагнитное излучение, аналогичное другим излучениям так называемого электромагнитного спектра (шкалы), одни из которых были известны раньше (видимые, или оптические, лучи; ультрафиолетовые лучи; инфракрасные лучи), другие были открыты или искусственно получены позднее (γ -лучи, радиоволны). Все эти категории излучений отличаются друг от друга интервалами своих длин волн, а следовательно, и частот колебаний.

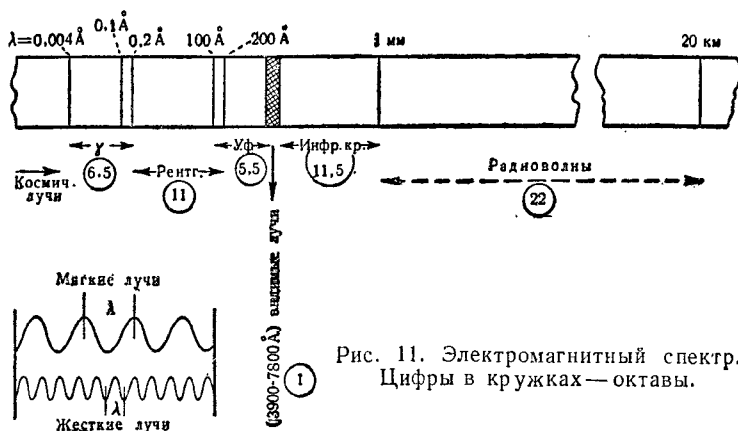


Рис. 11. Электромагнитный спектр. Цифры в кружках — октавы.

На рисунке 11 изображен электромагнитный спектр в виде своеобразной масштабной линейки. На этой линейке отмечены интервалы длин волн различных электромагнитных излучений. Цифры в кружках означают октавы (октава — интервал, при котором длина волны удваивается). Масштаб линейки выражен в октавах.

При перемещении по линейке вправо длины волн все возрастают, а частоты колебаний уменьшаются: излучения от «жестких» переходят к «мягким».

Длины волн лучей Рентгена колеблются в пределах от $0,1 \text{ \AA}$ до $200 \text{ \AA}$, а их частоты колебаний легко рассчитать по формуле (2). Лучи Рентгена принадлежат вместе с γ -лучами к категории «жестких» излучений, обладающих большой энергией.

Обращает на себя внимание громадный диапазон в изменении длин волн у разных излучений: от тысячных долей

ангстрема (у γ -лучей) до нескольких километров (у радиоволн).

Электромагнитным излучениям присуще явление дифракции, которое приводит к образованию спектра, что наблюдается при прохождении луча через дифракционную решетку (стеклянную пластинку с часто нанесенными штрихами). Явление разложения световых лучей было известно давно, разложить же лучи Рентгена долгое время не удавалось по причине малых длин их волн.

В 1912 г. швейцарскому физiku Лауэ пришла идея разложить лучи Рентгена при помощи граней кристаллов. Закономерно построенная кристаллическая структурная решетка из атомов, молекул или ионов может играть, оказывается, роль очень частой дифракционной решетки, просветы которой (расстояния между находящимися в «узлах» решетки частицами) соизмеримы с длиной волны лучей Рентгена. Метод Лауэ оказался чрезвычайно плодотворным. Полученные по этому методу фотографии спектров лучей Рентгена (рис. 9,б) имеют линейчатую структуру, то есть представляют собой чередование черных спектральных линий характеристических лучей на сером фоне пластинки.

Эти линии группируются по три и более в отдельные серии, обозначаемые буквами $K-L-M-N-O-P-Q$. Одна серия отделена от другой неравными, все возрастающими промежутками. Да и в самих сериях линии постепенно отходят друг от друга на все возрастающие расстояния (сравнить со строением спектра водорода).

Рентгеновские спектры сравнительно просты. Их линейчатый, со своеобразным расположением линий характер, подобно линейчатому характеру оптического спектра, также наводит на мысль о дискретности строения атомов и дискретности их энергетических состояний.

§ 3. Фотоэлектрический эффект был открыт в 1887 г. Г. Герцем и вскоре же подробно изучен русским физиком А. Г. Столетовым. Явление это состоит в испускании электронов металлами, а также некоторыми полупроводниками (селен), при их освещении. Большинство металлов дает этот эффект лишь при их освещении ультрафиолетовыми лучами, обладающими большой энергией; щелочные металлы, атомы которых легко отщепляют электроны, дают этот эффект и под действием более «мягких» лучей — лучей видимого света. По своей сущности это

явление как бы обратное образованию электромагнитных излучений (лучей Рентгена) при действии катодных лучей (электронов) на металлы.

На рисунке 12а, изображена схема прибора «фотоэлемента», основанного на фотоэлектрическом эффекте

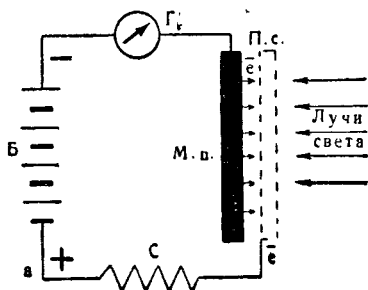


Рис. 12 а. Схема фотоэлемента.

М. п. — металлическая пластинка; П. с. — проводочная сетка; Б — электро-батарея; С — сопротивление; Г — галь-ванометр.

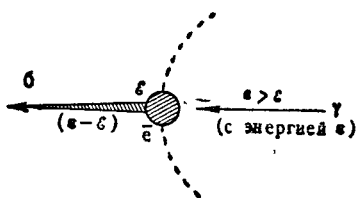


Рис. 12 б. Схема фотоэлектри-ческого эффекта.

e^- — электрон; γ — фотон.

и позволяющего превра-щать энергию, несомую светом, в электрическую энергию. Если осветить металлическую пластинку светом от сильного источ-ника, то она начнет ис-пускать электроны; послед-ние, попадая на распо-ложенную напротив пластин-ки проводочную сетку, замкнут цепь (стрелка гальванометра отклонит-ся).

Оказалось, что сила получающегося фотоэлект-ротока зависит лишь от интенсивности (яркости) освещения, а напряжение (или, иначе, энергия фото-электронов) — только от частоты светового излу-чения. Для каждого металла имеется своя крайняя час-тота излучения, ниже кото-рой фотоэлектрический эф-фект отсутствует. Объяснить

фотоэффekt на основе волновой природы света было не-возможно. Поэтому открытие этого явления имело большое значение для разработки новой теории светового излу-чения — квантовой.

Многочисленные опыты показали, что электроны катод-ных лучей, термоэлектроны, фотоэлектроны имеют совер-шенно одинаковые свойства.

Квантовая теория излу-чений была создана в 1900—1905 гг. немецкими учеными М. План-ком и А. Эйнштейном. Теория эта распространяла представ-ление об атомарном строении вещества на происходящие в

природе энергетические процессы. Согласно теории квантов энергия, несомая световыми лучами, излучается (поглощается) не непрерывным потоком, а определенными порциями — к в а н т а м и. Частица света, обладающая этой порцией энергии, называется ф о т о н о м. (Иногда понятия «квант» и «фотон» смешивают, что не совсем правильно.)

Атомистические представления ныне прочно вошли в научный обиход. «Атом» света — фотон; «атом» отрицательного заряда электричества — электрон; «атом» положительного заряда электричества — позитрон; «атом» магнетизма — магнетон.

Величина кванта ϵ различна для разных излучений и пропорциональна частоте колебаний ν , то есть

$$\epsilon = h \cdot \nu \text{ эрг}, \quad (3)$$

где h — коэффициент пропорциональности (константа Планка, «квант действия»). Коротковолновые излучения (γ -лучи), имеющие большую частоту колебаний, имеют и большую величину своих «квантов». Излучения с большей длиной волны (световые лучи) имеют меньшую величину «квантов».

Произведение энергии на время называется в механике «д е й с т в и е м» (не путать с мощностью — отношением энергии ко времени). Так как энергия выражается в эргах, а время в секундах, то «действие» (обозначим его H) выражается произведением эргов на секунды. Если энергия «квантуется» (состоит из целого числа n мельчайших порций-квантов), то и «действие» также должно «квантоваться», состоять из целого числа n мельчайших «квантов действия», то есть $H = nh \dots (4)$. Численно «квант действия» равен $6,623 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$.

Теория квантов объяснила ряд научных фактов. Так, фотохимическое действие красных лучей слабое (их кванты малы), фиолетовых сильное (их кванты крупные), ультрафиолетовых еще сильнее. Люминесценция (флюоресценция) — процесс, когда вещество облучается лучами одного цвета, одной частоты, а испускает лучи другого цвета, другой частоты, — объясняется тем, что при падении лучей на вещество часть их энергии поглощается, то есть величина их квантов уменьшается; новым же квантам отвечает меньшая частота колебаний, то есть характер лучей изменяется в сторону лучей более «мягких». Объяснила она и фотоэлектрический эффект (рис. 12б). Фотон, падая на металл, выбивает из него электрон подобно тому, как бильярдный шарик выбивает другой. Энергия фотона (квант ϵ) расходуется на работу E по вырыванию электрона из атома и на сообщение электрону кинетической энергии, равной разности этих величин ($\epsilon - E$). Если величина кванта ϵ меньше величины E , то электрон не расстанется с атомом и фотоэффекта не будет («мягкие» лучи фотоэффекта не вызывают). Интен-

сивность освещения скажется лишь на количестве квантов, то есть на количестве вырываемых электронов, на силе фототока: напряжение же фототока зависит от энергии электронов, от скорости их, в свою очередь зависящей от величины квантов, то есть от величины γ падающего на металл света.

§ 4. Установление взаимосвязи между массой и энергией. В 1905 г. А.² Эйнштейн создал свою известную теорию относительности.

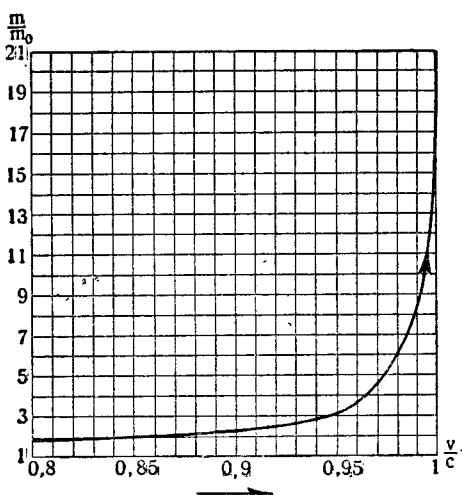


Рис. 13. Изменение массы движущегося тела в зависимости от скорости.

Основные выводы из этой теории, очень важные для понимания химических и ядерных превращений, следующие:

а) скорость движения тел не может превышать скорость света ($c = 300\,000$ км/сек $= 3 \cdot 10^{10}$ см/сек);

б) масса движущегося тела увеличивается с его скоростью (согласно формуле Лорентца — Эйнштейна):

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \dots (5)^1,$$

где m_0 — масса покоящегося тела, m_v — масса того же тела, движущегося со скоростью v (динамическая масса), c — скорость света. Эту математическую зависимость можно изобразить графически (рис. 13), где на оси абсцисс отложено отношение $\frac{v}{c}$, на оси ординат — отношение $\frac{m_v}{m_0}$.

¹ Томсон показал, что увеличение скорости электронов (катодных лучей) приводит к появлению у движущегося электрона дополнительной электромагнитной массы. Было установлено, что изменение массы электрона от скорости подчиняется формуле 5. Эйнштейн распространил эту формулу на все движущиеся тела.

Кривая показывает, что пока отношение $\frac{v}{c}$ не превышает 0,85, увеличение массы сравнительно невелико (отношение $\frac{m_v}{m_0}$ изменяется от 1 до 2). Но по мере возрастания отношения $\frac{v}{c}$ (особенно начиная с достижения им величины $\sim 0,95$) отношение $\frac{m_v}{m_0}$ увеличивается во много раз (кривая резко загибается вверх). При скорости $v=c$ знаменатель дроби превращается в 0, а сама дробь, то есть величина m_v , — в бесконечность.

Заметим, что для значительных масс, движущихся со сравнительно небольшими скоростями, увеличение массы от скорости ничтожно мало. Так, масса Земли (скорость ее 30 км/сек) возрастает согласно формуле (5) всего на $5 \cdot 10^{-9}$ от ее первоначальной (покоящейся) массы. У снаряда весом в 1 кг при скорости полета 1000 м/сек масса увеличивается на $5,5 \cdot 10^{-12}$ г.

Однако для частиц малой массы, летящих со скоростями, близкими к скорости света (например, электроны катодных лучей), масса может возрастать во много раз. Так, при скорости 299 500 км/сек масса электрона возрастает приблизительно в 22 раза.

У электронов космических лучей (скорость их почти совпадает со скоростью света) масса возрастает в сотни раз!

Некоторые затрудняются понимать этот вывод из теории относительности. Почему у движущегося тела масса становится больше? Откуда «берется» это приращение массы? Напомним, что масса характеризует инертность и тяготение тела. Эти свойства у движущегося тела меняются; следовательно, меняется и масса.

Движение тела немыслимо вне среды. Изменение массы у движущегося тела влечет за собой соответственное изменение массы: либо среды, взаимодействующей с этим телом; либо другого тела, сообщившего движение первому;

в) между энергией и массой существует взаимосвязь, выражаемая формулой:

$$\Delta E = \Delta m c^2 \dots, \quad (6)$$

где ΔE — изменение энергии в эргах, Δm — изменение массы в граммах, c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/сек). Заметим, что к этому же соотношению приводили замеча-

тельные опыты русского физика П. Н. Лебедева, установившего, что свет имеет массу, и измерившего в 1899 г. световое давление.

По данным Лебедева, 1 м^2 черной поверхности испытывает давление от перпендикулярно падающих на нее лучей света $4 \cdot 10^{-8} \text{ г}$. Давление P света на пластинку равно произведению массы световых частиц на их скорость: $P = mc$. В то же время по электромагнитной теории импульс (давление) света на пластинку равно $\frac{E}{c}$, где E — энергия света, падающего на пластинку в единицу времени; откуда $mc = \frac{E}{c}$ и $E = mc^2$.

Остановимся на этом соотношении. Оно получило неудачное название закона эквивалентности (равнозначности) массы и энергии и означает, что масса и энергия неразрывно связаны друг с другом (что с такой прозорливостью подметили в свое время Ломоносов и Менделеев). Это соотношение, величайшее научное обобщение XX в., показывает, что любому изменению количества массы соответствует строго определенное изменение количества энергии, связанной с этой массой, и любому изменению количества энергии любого вида соответствует строго определенное изменение количества массы, связанной с этой энергией. Оно означает, что нет массы, лишенной энергии, и нет энергии, лишенной массы.

Если в формуле (6) принять $\Delta m = 1 \text{ г}$, то $\Delta E = 9 \cdot 10^{20} \text{ эргов} = 2,16 \cdot 10^{10} \text{ ккал} = 25 \text{ млн. квт-ч}$, то есть уменьшению массы на 1 г соответствует выделение громадной энергии (с которой она связана) $9 \cdot 10^{20} \text{ эрг}$ (1). Обратное, одному эргу энергии соответствует ничтожно малая масса (с которой она связана) $\frac{1}{9 \cdot 10^{20}} \text{ г}$. Очевидно, при любом процессе, связанном с выделением (поглощением) энергии, происходит также незначительное изменение общей массы вещества. Закон сохранения веса при подобных процессах становится не совсем точным, если трактовать его формально, то есть не учитывать ту массу, которая соответствует выделившейся энергии. Но он, разумеется, остается в силе, если эту массу учитывать.

Пусть два вещества А и В образуют при реакции вещество С с выделением некоторой энергии ΔE . Обозначив сумму масс начальных веществ M_1 , массу вещества С через M_2 и массу, эквивалентную согласно формуле (6) выделившейся энергии ΔE , через Δm , получаем: $A + B$ (масса M_1) = C (масса M_2) + ΔE (масса Δm).

Подобные уравнения (изображаемые здесь в общем виде) называются **термохимическими**, так как энергетические изменения при реакции обычно учитываются в виде теплоты.

Если говорить **формально** о массах веществ до и после реакции, то, поскольку при реакции **выделилась** энергия ΔE (реакция **экзотермическая**), эквивалентная некоторой массе Δm ($= \frac{\Delta E}{c^2}$), то $M_1 > M_2$. Но по

существованию $M_1 = M_2 + \Delta m$, то есть закон сохранения массы соблюдается. Следует только помнить, что часть массы (Δm) при этом «рассеивается», обычно в форме кинетического движения, теплоты, передававшейся окружающему пространству. Равным образом при обратной **эндотермической** реакции ΔE (масса Δm) + С (масса M_2) = $A + B$ (масса M_1) недостающая до баланса масс ($\Delta m + M_2 = M_1$), масса Δm , подводится к веществу С вместе с приложенной энергией (например, кинетической).

Подобные термохимические уравнения, к которым в дальнейшем нам придется прибегать при рассмотрении химической связи и ядерных реакций, могут повести к неправильному, но зачастую практикуемому выводу: что разница в массах до и после реакции, а именно масса Δm превратилась в энергию (ΔE) (!?).

Сам способ изображения термохимических реакций, в уравнениях которых смешаны вещества А, В, С с их массой и энергия E , располагает к такому ложному выводу, так как мы как бы подменяем мало нас интересующую ничтожную массу Δm более нас интересующей значительной выделившейся (поглощенной) энергией ΔE .

Даже при наиболее экзотермических (например, взрывных) химических реакциях «распыление» массы (Δm), или, как его иначе называют, **дефект массы**, незначительно. Так, при реакции $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O + 68,5 \text{ ккал}$ сумма масс взятых водорода и кислорода равна 18,016 г.

Но масса образовавшейся воды меньше на величину $\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{68,5}{3 \cdot 10^{10}} = 3,2 \cdot 10^{-9}$ г. Проверить этот дефект массы современными аналитическими приемами невозможно (точность взвешивания пока еще не превышает 10^{-8} г).

При ядерных реакциях дефект массы во много раз больше, и он экспериментально установлен (см. гл. 9).

Закон сохранения массы можно выразить математически: $\Sigma M = \text{const}$; закон сохранения энергии можно выразить: $\Sigma E = \text{const}$, где ΣM (ΣE) — сумма масс (сумма энергий) системы до и после реакции. Взятые в отдельности оба закона не выражают взаимосвязи между ними, подчеркнутой впервые Ломоносовым. Поэтому ныне их объединяют в единый закон сохранения материи (установлением которого наука обязана ряду ученых, в основном Ломоносову и Эйнштейну), являющийся основой естественно-научного обоснования материализма.

Математически этот закон выражается двояко: $\Sigma E + Mc^2 = \text{const}$. Или $\Sigma M + \frac{E}{c^2} = \text{const}$, где E и Mc^2 — разные формы движения единой материи (выражены в эргах); M и $\frac{E}{c^2}$ — разные виды масс единой материи (выражены в граммах).

Закон сохранения материи предполагает также сохранение общего заряда, сохранение количества движения (mv), сохранение момента количества движения (mvr) системы до и после реакции.

§ 5. Опыты Перрена. В конце XIX в. атомно-молекулярному учению, возведенному на высшую ступень развития созданием системы элементов Д. И. Менделеева, пришлось испытать ожесточенный натиск со стороны приверженцев «энергетической школы» химиков, возглавлявшейся немецким ученым В. Оствальдом, которого В. И. Ленин охарактеризовал как «очень крупного химика и очень путаного философа»¹.

Оствальд пытался оторвать материю от движения (энергии) и, признавая примат (первенство) энергии над мате-

¹ В. И. Ленин, Сочинения, т. 14, изд. 4, стр. 155.

рией, пытался рассматривать химические вещества и элементы лишь как формы проявления энергии, поле приложения ее. Взгляды Оствальда — дальнейшее развитие монадологии Лейбница — типичны для идеалистической философии. Сторонники этой «энергетической» школы, влияние которой проникло и в Россию (Оствальд был одно время профессором Рижского политехнического института), смотрели на атомно-молекулярное учение лишь как на методический прием, с помощью которого можно пояснить основные законы химии, но реальность существования атомов и молекул категорически отрицали, уподобляя веру в них средневековым верованиям в нечистую силу. «Атомы скоро будут существовать лишь в пыли архивов», — предрекал Оствальд.

Отрицая атомы и молекулы, «энергетики» отрицали, разумеется, периодический закон и периодическую систему элементов, что было с их стороны вполне последовательным: ведь именно этот закон и система элементов утверждали в науке материалистический атомизм и диалектико-материалистическое миропонимание и направляли естествознание по новому пути, предвещавшему идеализму неизбежное поражение.

«Мы имеем дело не с законом природы, но с принципом классификации чего-то не вполне определенного», — писал Оствальд про периодический закон в своих «Основах неорганической химии». В другом месте, явно противореча самому себе, Оствальд выдвигает Л. Мейера в соавторы периодического закона, добавляя: «у Менделеева была просто счастливая рука» (!?).

Однако целый ряд научных фактов упрямо продолжал свидетельствовать в пользу реальности атомов и молекул. Одним из таких фактов было броуновское движение, открытое в 1827 г. шотландским ботаником Броуном (этим названием обозначают наблюдаемое в микроскоп беспорядочное зигзагообразное движение взвешенных в капле жидкости мельчайших твердых коллоидных частиц). Причиной этого движения является тепловое движение невидимых молекул жидкости: таков был вывод, сделанный в 60-х годах XIX в., исходя из кинетической теории газов, созданной в период 1738—1860 гг. на основе убеждения ученых в реальности существования атомов и молекул (подробнее см. гл. 17).

Одно из положений этой теории гласило, что число мо-

лекул газа (концентрация его) уменьшается с высотой. Высота, на которой число молекул каждого газа уменьшается вдвое (обозначим ее h), обратно пропорциональна его массе (молекулярному весу M). Так, например, если у газа кислорода (O_2) концентрация молекул уменьшается вдвое на высоте в 5 км, то у газа аргона (Ar) она уменьшается вдвое уже на иной высоте (x) согласно соотношению: $\frac{h_{O_2}}{h_{Ar}} = \frac{M_{Ar}}{M_{O_2}}$; $\frac{5}{x} = \frac{40}{32}$, откуда $x = 4$ км.

Выводы из кинетической теории газов, экспериментально проверенные, также являлись косвенным свидетельством в пользу реальности атомов и молекул. Однако эти доводы были все же недостаточно сильны, чтобы противостоять натиску «энергетиков». С последними повели непримиримую борьбу В. И. Ленин в области философии, Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров в области химии. Но честь экспериментально обоснованного удара по воззрениям энергетиков принадлежала французскому ученому — материалисту Перрену (1908). Последний рассуждал так: если бы опытным путем удалось доказать, что распределение по высоте мельчайших, взвешенных в какой-либо жидкости частиц твердого вещества является аналогичным распределению по высоте газовых молекул (рассчитываемому на основе молекулярно-кинетической теории), то тем самым мы, признавая реальность твердых частиц (а они ведь вполне реальны), должны были бы логически допустить и реальность невидимых газовых молекул.

С большим трудом Перрен изготовил несколько устойчивых суспензий (взвесей) смолистого вещества (гуммигута) в спирто-водной среде и поместил их в узкие высокие стеклянные цилиндры. Фотографируя через микроскоп распределение шариков смолы в этих взвесях на разной высоте (удельный вес смолы был ему известен; размеры шариков в разных суспензиях были разные), Перрен мог подсчитать на фотографиях число шариков, заключенных в определенном объеме суспензий на разных высотах, а также установить объем шариков. На основе его опытов, классических по технике выполнения, оказалось, что уменьшение числа шариков с высотой, зависящее от размеров и массы их, подчиняется той же самой закономерности, что и у газов, то есть высота h , на которой наблюдается уменьшение вдвое числа шариков каждой суспензии, обратно пропорциональна их

массе, то есть: $\frac{h_I}{h_{II}} = \frac{m_{II}}{m_I}$ (где индексами I и II обозначены р а з н ы е суспензии).

Перрен вычислил и число молекул, содержащихся в 1 грамм-молекуле (моле) любого вещества (моль любого вещества в газообразном состоянии занимает объем 22,42 л). Это число, так называемое «ч и с л о А в о г а д р о», обозначается N_0 и оказалось, по Перрену, равным $6,5 \cdot 10^{23}$.

Ныне «число Авогадро», вычисляемое экспериментальным путем на основе более 10 методов физической химии, уточнено до среднего значения $6,023 \cdot 10^{23}$. Подобное поразительное совпадение теоретических расчетов и экспериментов является одним из неоспоримых доказательств реальности атомов и молекул.

По «числу Авогадро» и молекулярному весу веществ можно рассчитать абсолютный вес молекулы и атома, объем и радиус их у разных элементов. Так, вес молекулы кислорода равен $\frac{32}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,3 \cdot 10^{-23}$ г, вес атома — вдвое меньше.

Рассчитаем объем и радиус, например, атома натрия (Na).

Атомный вес Na — 22,997, удельный вес — 0,97, пары Na состоят из атомов. А т о м н ы й о б ъ е м (объем 1 грамм-атома), равный атомному весу, деленному на удельный вес, составляет для Na $\frac{22,997}{0,97} = 23,7$ см³. В этом объеме содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов.

Отсюда объем 1 атома Na равен $\frac{23,7}{6,02 \cdot 10^{23}} = 3,93 \cdot 10^{-23}$ см³ = $39,3 \text{ \AA}^3$.

Рассматривая атом как шарик (объем шара равен $\frac{4}{3}\pi r^3$), легко найти и радиус атома натрия ($r_{Na} \cong 2 \text{ \AA}$).

Лишь после того, как была экспериментально доказана реальность атомов и молекул, то есть восторжествовали материалистические представления над идеалистическими в этом основном вопросе миропонимания, значение периодической системы элементов возросло еще больше и на очередь властно встал вопрос о том, как устроен атом.

ГЛАВА 5

ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ. РАДИОАКТИВНЫЕ СЕМЕЙСТВА. ЗАКОНЫ РАДИОАКТИВНОСТИ. МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ ЕЕ

§ 1. В 1896 г. французский ученый Анри Беккерель поставил опыты с целью выяснения природы в то время еще загадочных x -(икс) лучей, открытых Рентгеном. При образовании их всегда наблюдалось желто-зеленое свечение (флюоресценция) стекла; быть может в этом свечении и заключается причина x -лучей? Или, быть может, x -лучи сопутствуют этому свечению? — вот вопросы, которые задал себе Беккерель, специалист по флюоресценции. (Флюоресценция, или, как ее теперь называют, люминесценция, заключается в испускании света в темноте некоторыми веществами, предварительно облученными светом.) Желая испытать различные флюоресцирующие вещества, он взял для начала соль урана. Его случайный выбор оказался на редкость удачным! Эту соль он насыпал на завернутую в черную бумагу (непропускаемую для световых лучей) фотопластинку и выставил на свет. Проявив пластинку через некоторое время, Беккерель обнаружил на ней затемненное пятно, контуры которого совпадали с контурами насыпанной соли. Он решил, что это пятно — результат действия на пластинку x -лучей, исходящих из флюоресцирующей под действием света соли урана. Случилось так, что один из следующих опытов Беккерель производил в пасмурный день. Ожидать значительной флюоресценции (и, следовательно, испускания x -лучей) было нельзя. Беккерель прекратил опыт, поместив пластинку, завернутую в черную бумагу и с насыпанной сверху солью урана, в темный шкаф. Проявив на всякий случай пластинку через несколько дней, он, к своему удивлению, обнаружил на ней четкое затемненное пятно, снова

соответствующее по форме рассыпанной соли. Очевидно, причиной потемнения пластинки была не флюоресценция! Скоро Беккерель установил, что потемнение пластинки вызывалось всегда лишь солями урана.

Исходившее из них новое загадочное излучение действует на фотопластинку, проходит через бумагу и даже тонкие слои металла, ионизирует воздух. Если зарядить электроскоп трением его металлических шариков эбонитовой палочкой (листочки электроскопа при этом разойдутся), а затем направить на пространство между листочками «лучи Беккереля», то листочки электроскопа спадут: воздух, ионизируясь под действием этих лучей, делается электропроводным, и электроскоп разрядится.

За изучение нового загадочного излучения взялись: Мария Складовская-Кюри (1867—1934), полячка по национальности, и ее муж, французский ученый Пьер Кюри. Целью их работы было выяснить: только ли соли урана испускают эти таинственные лучи? После нескольких лет кропотливого и напряженного труда, проводившегося ими в тяжелых материальных условиях, они обнаружили аналогичное излучение у тория и его солей, а затем и у вновь открытых ими новых элементов — полония (№ 84, Po) и радия (№ 88, Ra). Эти новые элементы, предвиденные еще Менделеевым, они выделили с колоссальными трудностями из чешской урановой смоляной руды, почему-то испускавшей «лучи Беккереля» гораздо интенсивнее прочих солей: причина, оказывается, заключалась в том, что примешанный к урану радий испускает эти лучи в миллион раз сильнее урана. Поэтому, по предложению М. Кюри, новое излучение («лучи Беккереля») было названо радиоактивным, а способность веществ испускать эти лучи — радиоактивностью.

Радиоактивное излучение обладает, кроме отмеченных выше, и другими замечательными свойствами: оно невидимо, оказывает сильное химическое действие (разлагает даже прочные химические вещества — H_2O , HCl , вызывает переход некоторых элементов из одного аллотропного видоизменения в другое, изменяет окраску и вызывает люминесценцию некоторых веществ). Оно обладает физиологическим действием: разрушает ткани организма (особенно легко злокачественные опухоли), убивает бактерии, в малых дозах стимулирует рост растений. Оно не зависит от внешних воздействий: ни давление, ни температура, ни катализа-

торы, ни свет не влияют на интенсивность радиоактивного излучения.

В изучение этого явления включались все новые крупные ученые: Резерфорд, Содди, Рамзай. Сам Менделеев на старости лет ездил во Францию знакомиться с этим замечательным явлением, которому суждено было произвести полный переворот в физике и в химии («великий революционер радий», — так прозвали ученые радий вскоре после его открытия).

По гипотезе Резерфорда и Содди (1903) радиоактивное излучение представляет собой процесс с а м о п р о

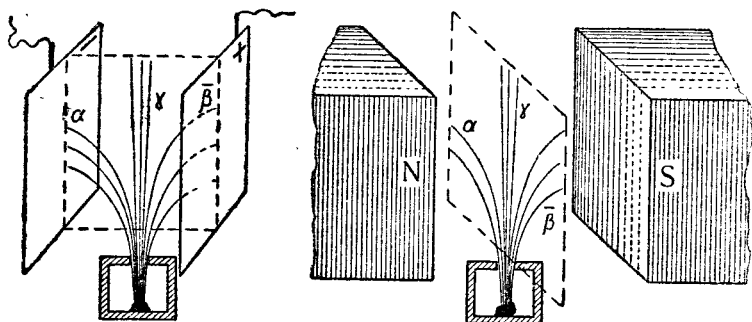


Рис. 14. Отклонение радиоактивных лучей в электрическом и магнитном полях.

извольного распада некоторых (тяжелых) атомов, приводящий к превращению одного элемента в другой. (В этом явлении природа как бы подтверждала правильность воззрений алхимиков на принципиальную возможность превращения элементов друг в друга.) Эти же ученые доказали неоднородность радиоактивного излучения, а именно — расщепление пучка этих лучей в электрическом и магнитном полях на «лучи» трех категорий, названных α -(альфа), β -(бета) и γ -(гамма)лучами; бета-лучи в дальнейшем мы будем называть минус бета-лучами и обозначать их $\bar{\beta}$ (рис. 14).

Важно знать свойства этих отдельных составляющих радиоактивного излучения. Так, α -лучи, слегка отклоняющиеся или к отрицательно заряженной пластинке и в магнитном поле имеют значительную массу, близкую к массе атомов гелия (то есть 4), но, в отличие от них, несут двойной положительный элементарный электрический заряд. Ско-

рость их составляет от 15 000 до 30 000 км/сек. Они быстро теряют свою энергию, и их проникающая способность невелика, то есть они обладают малой (от 3 до 11 см) длиной пробега в веществе. Зато их ионизирующее действие велико. Выбивая электроны из других атомов (ионизируя их), они

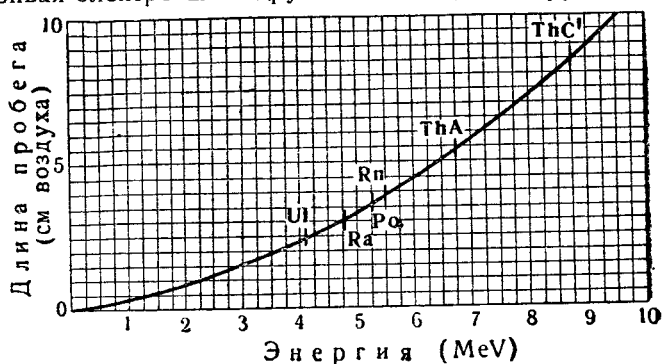


Рис. 15. Соотношение между энергией и пробегом в воздухе для α -частиц.

сами присоединяют по два электрона на одну α -частицу и превращаются в атомы инертного газа гелия.

Очевидно, α -частицы представляют собой положительно заряженные ионы гелия (не случайно во всех минералах, содержащих радиоактивные вещества, имеется и гелий). Их и называют поэтому иначе гелионами. Они-то и вызывают в основном люминесценцию некоторых веществ.

Отметим, что α -лучи, испускаемые различными радиоактивными элементами, имеют вполне определенную скорость (энергию), зависящую от природы излучившего их элемента, и, следовательно, вполне определенную длину пробега в какой-то определенной среде. Отсюда следует, что по длине пробега α -частиц в данной среде (например, в воздухе) можно однозначно определить энергию их и, следовательно, тот элемент, который их излучил. Сказанное ясно видно из графика (рис. 15), на котором показано соотношение длин пробега в воздухе α -частиц (излученных различными элементами) и их энергии, выраженной в мегаэлектронвольтах (Мэв)¹. Подсчитано, что 1 г радия излучает в 1 секунду

¹ Электронвольт (ев) — кинетическая энергия, приобретаемая электроном, проходящим в электрическом поле с разностью потенциалов в 1 в. $1 \text{ ev} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эргов}$ $1 \text{ ev/атом} = 23,06 \text{ ккал/г-а.}$ Мэв — мегаэлектронвольт — мера энергии в 1 млн. раз большая.

$3,7 \cdot 10^{10}$ α -частиц (это число получило название к ю р и). При этом выделяется за 1 час 137 кал.

β -лучи, значительно отклоняющиеся к положительно заряженной пластинке, а также в магнитном поле, а н а л о г и ч н ы к а т о д н ы м л у ч а м, то есть представляют собой поток электронов. Скорости (а следовательно, и энергия этих электронов) р а з л и ч н ы, даже если они излучаются одним и тем же элементом (!) и приближаются к скорости света, то есть к 300 000 км/сек. Проникающая способность их выше чем у α -частиц (длина пробега больше), но ионизирующее действие во много раз слабее. Траектории β -частиц даже в отсутствии электрического или магнитного поля криволинейны (траектории α -частиц криволинейны лишь при наличии поля).

Наконец, γ -л у ч и, не отклоняющиеся в электрическом и магнитном полях, являются одним из видов электромагнитных излучений. Это самый «жесткий», то есть с наименьшими длинами волн порядка $\lambda = (0,004 - 0,2) \text{ \AA}$, вид излучений, нам известный; γ -лучи распространяются со скоростью света, обладают очень значительной энергией и проникающей способностью, но ничтожной ионизирующей. Именно они и обладают фотохимическим действием, то есть «чернят» фотопластинку. (γ -излучение правильнее считать не самостоятельным видом радиоактивного излучения, а явлением, с о п у т с т в у ю щ и м α , а чаще β -излучениям.)

Совсем не обязательно, чтобы радиоактивный элемент излучал лучи всех трех названных категорий. Некоторые из этих элементов, например радий и радон, излучают лишь α -частицы, другие же β (обычно вместе с γ -лучами). Лишь немногие радиоактивные элементы, например радий-це (RaC), способны, формально говоря, излучать одновременно лучи всех трех категорий. (По существу такие элементы испускают три вида лучей не одновременно, а последовательно.) П р а к т и ч е с к и и излучение радия состоит из лучей всех трех категорий (о причине этого см. ниже).

Радиоактивный распад радия можно выразить следующими схемами: $\text{Ra}^{226} - \alpha^4 = \text{Rn}^{222}$, или: $\text{Ra}^{226} = \alpha^4 + \text{Rn}^{222}$. Из этих схем видно, что радий сам по себе превращается в другой элемент — радон (Rn).

Этот газ был выделен Резерфордом из воздуха, в котором он накапливался за счет излучения α -частиц из радия, и назван первоначально эманацией радия — Em. Рамзай определил атомный вес

этого элемента — 222. Позже этот элемент стали называть питоном — Nt. Ныне его именуют радоном — Rn.

Это замечательное явление естественной трансмутации (превращаемости) элементов за счет испускания различных частиц (в приведенном примере α -частиц) с несомненностью доказывало сложность атома, давало представление о некоторых составляющих его частицах (α , β), возрождало старую мысль о единстве материи, то есть о единстве состава атомов различных элементов, ставило в порядок дня разгадку тайны строения атома и как отдаленную перспективу — возможность искусственного превращения элементов.

§ 2. В последующее за открытием радиоактивности двадцатипятилетие, в результате усиленного изучения этого загадочного явления природы целой когортой выдающихся исследователей (это изучение шло параллельно с изучением строения самого атома), было с несомненностью установлено, что отдельные виды радиоактивных лучей (α , β , γ) образуются за счет сердцевины атома, его ядра. Было установлено, что радиоактивность присуща в основном лишь тяжелым элементам седьмого периода и трем последним элементам шестого.

Первые 83 элемента периодической системы не радиоактивны; все последующие, без исключения, радиоактивны. Можно было думать, что с утяжелением атома в его ядре нарастают какие-то внутренние противоречия, приводящие на известной грани к неустойчивости ядра, то есть к радиоактивности. Радиоактивные излучения — это по существу те частицы, которые выбрасывает неустойчивое ядро в процессе естественной и самопроизвольной перестройки в сторону упрощения его состава и доведения его до устойчивой грани.

Ныне установлено, что многие и более легкие элементы (калий — K, рубидий — Rb, индий — In, лантан — La, самарий — Sm, лютеций — Lu и рений — Re) обладают слабой радиоактивностью. Принципиально говоря, это свойство присуще всем элементам периодической системы; вопрос сводится лишь к скорости радиоактивного распада. У подавляющего большинства элементов скорость распада настолько ничтожна, что с ней можно не считаться, и эти элементы практически нерадиоактивны.

Было также установлено, что естественный радиоактивный распад — процесс многоступенчатый; начинаясь с какого-то элемента-«прародителя», он приводит к образованию целой серии нестойких (радиоактивных) «дочерних» эле-

ментов и в конце концов заканчивается на определенном, уже устойчивом (нерадиоактивном) элементе-«потомке». Следовательно, радиоактивные элементы, происшедшие от одного и того же «прародителя», находятся в генетической связи друг с другом. Оказалось, что имеется всего три элемента — «прародителя», образующих своеобразные «радиоактивные семейства», или «радиоактивные ряды»: 1) семейство урана (№92, U), 2) семейство тория (№90, Th) и 3) семейство актиния (№89, Ac); так как истинным «прародителем» этого семейства оказался уран с массой 235 («актиноуран»), то оно ныне именуется семейством актиноурана (см. таблицу в конце книги).

В пределах каждого семейства происходит своя серия превращений за счет излучения α - или β - (вместе с γ -) лучей с образованием относительно нестойких (радиоактивных) промежуточных «дочерних» продуктов. Если подсчитать общее число α -частиц, выбрасываемых элементом-«прародителем» и всеми «дочерними» элементами в пределах каждого семейства, то окажется, что в пределах «семейства» урана выбрасывается всего 8 α -частиц; каждая α -частица уносит с собой массу, равную 4. Поэтому масса атома-«прародителя», равная 238, постепенно уменьшаясь, снижается до $238 - 8 \cdot 4 = 206$. Эту массу и будет иметь конечный продукт распада этого семейства, «потомок» уже нерадиоактивный. При проверке его химических свойств он оказался свинцом (№ 82, Pb).

Отметим, что излучение некоторыми «дочерними» атомами β - и γ -лучей к существенной потере массы не ведет и на приведенные расчеты влияния не оказывает.

Названия «дочерних» элементов всех трех радиоактивных семейств создавались различными учеными стихийно, без какого-либо плана и системы. Некоторые из этих названий весьма сложны и неудачны, например: уран икс-2 (Ux₂), радиоторий (RaTh), мезоторий-2 (MTh-2) и др. Поскольку эти названия создались исторически, замена их теперь более рациональными повлекла бы за собой путаницу.

Из схемы радиоактивного распада в семействе урана видно, что у некоторых «дочерних» элементов семейства (у радия-це RaC) распад может заключаться в одновременном излучении как α -, так и β -, и γ -частиц. При этом порождаются два новых дочерних элемента: в первом случае —

радий-це 2 (RaC''), во втором — радий-це 1 (RaC'). Благодаря этому в схеме распада образуется своеобразная «в и л к а»; такие «вилки» встречаются и в остальных семействах.

В пределах семейства тория атомом-«прародителем» и всеми «дочерними» элементами излучается в общей сложности шесть α -частиц. Масса атома-«прародителя», уменьшаясь постепенно, снижается с 232 до $232 - 6 \cdot 4 = 208$. Такую массу имеет последний нерадиоактивный «потомок» этого семейства, оказавшийся по своим химическим свойствам также свинцом (!).

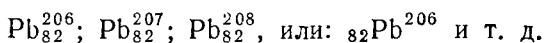
Аналогичная картина наблюдается и в семействе «актино-урана». Масса атома-«прародителя» постепенно уменьшается, теряя в общей сложности семь α -частиц; конечный продукт распада, элемент нерадиоактивный, имеет массу, равную $235 - 7 \cdot 4 = 207$. И этот элемент также оказался свинцом (!). К 1910 г. ученые должны были признать (пока еще только на примере свинца) новый неожиданный факт: масса атома не определяет собой однозначно химического элемента, как это было принято думать со времен Дальтона и особенно Менделеева: один и тот же элемент может, оказывается, иметь атомы различной массы. Сбылось предвидение таких прогрессивно мыслявших ученых, как Бутлеров, Морозов, Крукс, которые считали, что среди множества атомов данного вида (элемента) могут быть и р а з н о в и д н о с т и п о м а с с е¹.

Так как атомный вес элемента свинца (а именно 207,2) представляет собой промежуточную величину между крайними значениями масс разновидностей атомов свинца, полученных в результате радиоактивного распада в различных семействах, то можно было думать, что природный свинец представляет собой смесь в определенной пропорции этих разновидностей по массе и атомный вес этого элемента — 207,2 — является результирующим из этой пропорции. Так оно и оказалось.

Позже, после того как у атома элемента была установлена еще одна важная константа — заряд ядра (Z), всегда равный порядковому номеру (№) элемента в менделеевском

¹ В 1881 г. Бутлеров сделал авторскую заявку в Русское физико-химическое общество о постановке им опытов, имеющих целью доказать наличие у элемента (он избрал фосфор) атомов разной массы (!).

ряду¹, эти отличающиеся по массе разновидности атомов одного и того же элемента, имеющего определенный заряд и порядковый номер и занимающего поэтому определенное место в периодической системе, стали именовать **и з о т о п а м и** (одинаковоместными). Для отличия изотопов, например свинца, друг от друга их изображают следующими символами:



(Масса атома изотопа или **м а с с о в о е ч и с л о**, обозначаемое обычно общим символом *A*, пишется вверху справа, а порядковый номер (№) элемента, определяющий место элемента в системе и величину заряда его ядра, — справа или слева от символа элемента внизу.)

Было бы логичнее именовать атомный вес элемента — промежуточный из масс составляющих его изотопов — **элементным весом**. Такое название применял и сам Менделеев; применяют его и некоторые другие ученые.

Все ныне известные 43 вида естественных природных радиоактивных атомов распределены, как было отмечено выше, по трем радиоактивным семействам. Однако далеко не все из этих видов атомов являются самостоятельными новыми элементами; многие из них размещаются в периодической системе в качестве изотопов уже известных нам элементов. Если вначале явление изотопии считалось исключительно присущим свинцу, то дальнейшие исследования показали, что это явление весьма распространенное в периодической системе. Так, например (см. таблицу в конце книги), один из «дочерних» элементов семейства урана ионий (Io) с массой атома 230 и порядковым номером 90 является одним из изотопов элемента тория (№ 90, Th) и его можно обозначать Th_{90}^{230} ; «дочерний» элемент радий-де (RaD) того же семейства с массой 210 и с порядковым номером 82 является радиоактивным изотопом элемента свинца (№ 82, Pb) и обозначается Pb_{82}^{210} . Сам родоначальник семейства актиния — атом «актиноурана» с массой 235 и с порядковым номером 92 — является одним из изотопов элемента урана (№ 92, U) и обозначается U_{92}^{235} . Некоторые ученые ныне склонны даже считать, что все радиоактивные семейства происходят от различных изотопов элемента урана. В общем все 43 вида

¹ Менделеевским рядом ныне называют естественную последовательность элементов в периодической системе.

радиоактивных природных атомов были размещены по 12 клеткам периодической системы в качестве изотопов 12 элементов. Совокупность изотопов одного и того же элемента, занимающих одно и то же место в менделеевском ряду и одну и ту же клетку в периодической системе, называется **п л е я д о й**.

Отметим, что некоторые виды радиоактивных атомов являются изотопами устойчивых элементов. Это, например, радиоактивные изотопы элементов с порядковыми номерами 81—82—83; так, атом радия-де (RaD) — изотоп устойчивого свинца. Следовательно, у одного и того же элемента могут быть разновидности по массе (изотопы) **р а з н о й** **с т е п е н и** **у с т о й ч и в о с т и**.

Наличие у одного и того же элемента атомов **р а з л и ч -**
н о й **м а с с ы** (явление изотопии) может по-
вести к тому, что у двух атомов, принадлежащих **р а з -**
н ы м (обычно соседним) элементам, может оказаться оди-
наковая масса. Такие атомы получили название **и з о б а -**
р о в (равновесящих).

Например, в семействе урана (см. таблицу в конце книги) изобарами являются: атом урана икс-1 (U_{x_1}) и атом урана икс-2 (U_{x_2}) с одинаковой массой 234, но отличающиеся величиной заряда ядра и порядковым номером; атом радия-бе (RaB) — атом радия-це (RaC) и атом радия це-1 (RaC') с одинаковой массой 214, но также отличающиеся величиной заряда ядер и порядковыми номерами, и др.

Массы всех элементов, членов каждого радиоактивного семей-
ства, подчиняются общей алгебраической формуле. В семействе то-
рия — формуле $A = 4n$ (где A — масса любого элемента семейства,
 n — целое число); в семействе урана — формуле $A = 4n + 2$;
в семействе «актиноурана» — формуле $A = 4n + 3$; четвертое радио-
активное семейство с общей формулой $A = 4n + 1$, существовавшее
в отдаленные времена, с течением времени исчезло с лица земли.
Ныне оно воссоздано искусственно при помощи ядерных реакций
(см. гл. 9).

§ 3. В 1903 г. Резерфорд и Содди, пытаясь как-то обос-
новать радиоактивные излучения, высказали вполне ло-
гичное предположение, основанное на теории вероятности,
что чем больше наличное количество радиоактивного
элемента, тем больше доля его атомов, распадающихся
в единицу времени. Это предположение известно ныне под
названием **з а к о н а** **р а д и о а к т и в н ы х** **п р е в р а -**
щ е н и й. Закон этот имеет статистический характер и
гласит: «Число распадающихся в единицу времени атомов

радиоактивного элемента (обозначаем это число — P) пропорционально общему наличному числу N атомов этого элемента, то есть $P = \kappa \cdot N$, где κ — коэффициент пропорциональности, или константа радиоактивного распада. Она характеризует своей величиной данный элемент и показывает, какая часть атомов его распадается в 1 секунду, то есть определяет вероятность распада. Так, например, если $\kappa_{Ra} \cong 1,4 \cdot 10^{-11}$ или $14 \cdot 10^{-12}$, то это показывает, что за 1 секунду распадаются приблизительно 14 атомов из биллиона.

Величина, обратная константе радиоактивного распада, называется средней продолжительностью жизни радиоактивного элемента. Она обозначается символом T и показывает, из скольких атомов данного элемента каждую секунду распадается один атом. Согласно сказанному, $T = \frac{1}{\kappa}$ и для вышеприведенного примера T составляет $\frac{1}{1,4 \cdot 10^{-11}} = \frac{10^{11}}{1,4} = \frac{10^{12}}{14} \cong 71,4$ млрд. Из приведенного примера видно, что «продолжительность жизни» радиоактивного элемента — понятие условное: оно измеряется не в единицах времени, а числом атомов. Если у одного элемента каждую секунду распадается один атом из десяти, а у другого один из тысячи, то продолжительность жизни первого выражается числом 10, а второго числом 1000, то есть второй в 100 раз долговечнее.

Очевидно, чем меньше константа радиоактивного распада или чем больше средняя продолжительность жизни радиоактивного элемента, тем устойчивее данный элемент.

Третьей важной константой, применяемой для характеристики радиоактивного элемента, является период полураспада. Эта константа обозначается символом τ (тау); это время, за которое любое первоначальное количество (N_0) радиоактивного элемента уменьшается вдвое.

Все названные константы связаны между собой соотношением:

$$T = \frac{1}{\kappa} = \frac{\tau}{0,693} \dots, \quad (7)$$

где 0,693 — натуральный логарифм двух (математический вывод опускаем).

Период полураспада τ различных радиоактивных элементов — константа, наиболее часто применяемая для их характеристики. Значение ее может очень сильно колебаться

для различных элементов; чем больше величина τ , тем элемент устойчивее. Приведем для сравнения некоторые значения этой константы: для нерадиоактивных элементов $\tau = \infty$; для урана $\tau = 4,5 \cdot 10^9$ лет; для радия $\tau = 1586$ лет; для радона $\tau = 3,82$ дня; для тория це-1 (ThC') $\tau = 3 \cdot 10^{-7}$ сек.

Было установлено, что чем больше энергия (E) α -частицы и, следовательно, длина ее пробега в веществе, тем меньше период полураспада τ излучившего ее элемента. Количественная связь величин E и τ установлена законом Гейгера-Нуттала, позволяющим по длине пробега α -частицы вычислять τ коротко живущих элементов (математическое выражение закона опускаем).

Элементы с малыми значениями периода полураспада должны были бы давно исчезнуть с лица земли, если бы они

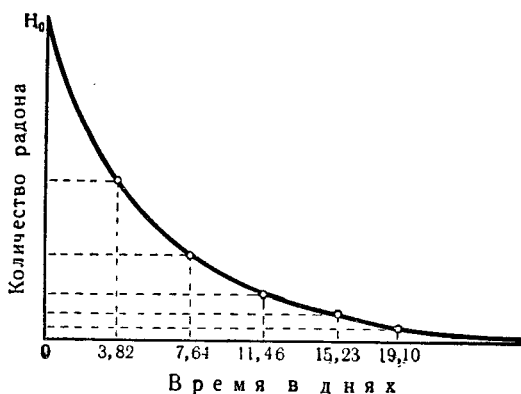


Рис. 16. График радиоактивного распада радона.

не возникали заново за счет радиоактивного распада других, с большей продолжительностью жизни. Несомненно, что целый ряд радиоактивных элементов практически уже исчез с лица земли за время ее существования; некоторые из этих элементов ныне воссоздаются искусственными методами, о чем будет сказано ниже.

Радиоактивный распад — процесс теоретически бесконечно долгий. Это легко показать на примере распада инертного газа радона. Изобразим кривую (график) этого распада, отложив на оси абсцисс системы координат время t , а на оси ординат — наличное количество H этого радиоактивного элемента (рис. 16). Пусть в начальный момент отсчета ($t=0$) первоначальное количество радона составляет H_0 г. Через про-

межуток времени, равный периоду полураспада τ этого элемента, то есть через 3,82 дня, количество радона уменьшится вдвое и составит $\frac{H_0}{2}$ г. Изобразим в системе координат соответствующую точку. Через новый промежуток времени, равный 3,82 дня, количество радона уменьшится еще вдвое, то есть станет равно $\frac{H_0}{2^2}$ г. Наносим эту новую точку. Продолжая аналогичное рассуждение и нанесение новых точек и дальше, мы увидим, что по истечении времени, равном n периодам полураспада, все еще останется неразложившимся $\frac{H_0}{2^n}$ г радона. Кривая распада радона, полученная соединением найденных точек, асимптотически приближается к оси абсцисс, но никогда с ней не сливается. Разумеется, через очень продолжительное время количество остающегося радона становится аналитически неопределимым и можно говорить о его практически полном распаде.

Следовательно, понятие «средняя продолжительность жизни» радиоактивного элемента нельзя уподоблять средней продолжительности жизни живых существ. Чем больше первоначальное количество радиоактивного элемента, тем больше среди них доля долго живущих атомов, которые прекратят свое существование лишь через очень продолжительное время. Поэтому-то и введено понятие «период полураспада» τ , а не период полного распада. Практически τ можно найти, наблюдая в функции от времени спад и н т е н с и в н о с т и I радиоактивного распада, пропорциональной наличному количеству неразложившегося элемента, отложенной на ординате.

Для всех промежуточных «дочерних» элементов радиоактивных семейств имеет место не только их распад с переходом из одного в другой, но и их накопление за счет порождения их предыдущими членами семейства. В радиоактивном препарате какого-либо радиоактивного элемента всегда имеется поэтому смесь радиоактивных элементов, и результирующие кривые радиоактивного распада имеют на деле более сложный вид. Непрерывно происходящим последовательным переходом одного радиоактивного элемента в другой, другого в третий и т. д. (причем разные члены ряда излучают то α -, то β - и γ -лучи) и объясняется то, что п р а к т и ч е с к и радиоактивное излучение состоит из лучей всех трех категорий.

Важно отметить, что для любого радиоактивного семейства (ряда) всегда соблюдается правило, согласно которому число P распадающихся в одну секунду атомов одинаково для всех членов ряда. Но так как средняя продолжительность жизни T у разных элементов различна, то это возможно лишь при условии, что наличное количество N атомов различных элементов ряда также различно и тем больше, чем больше средняя продолжительность их жизни. Это — необходимое условие для поддержания по всему ряду одинаковой отмеченной выше интенсивности распада. Поэтому в любом радиоактивном ряду в равновесии между собой находятся различные количества членов ряда, что приводит к важному соотношению:

$$\frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} = \frac{N_3}{T_3} = \dots \text{const} \quad (8)$$

(вместо величины T можно подставить в эту формулу пропорциональные ей величины: τ или κ). Из постоянства этого соотношения следует, что $N_1 T_2 = N_2 T_1$; или: $N_1 \tau_2 = N_2 \tau_1$; или, наконец: $N_1 \kappa_1 = N_2 \kappa_2$. Подобные равенства имеют место для любых пар элементов одного радиоактивного семейства (ряда).

Приведенные соотношения позволяют делать важные расчеты, в частности судить о возрасте минералов и Земли. Так, например, анализом урановых руд установлено, что в них на $3 \cdot 10^6$ весовых частей урана приходится лишь 1 весовая часть радия. Если, предположим, нам известен период полураспада радия ($\tau = 1586$ лет), но неизвестен таковой для урана ($\tau = ?$), то на основании равенства $N_{\text{Ra}} \cdot \tau_{\text{U}} = N_{\text{U}} \cdot \tau_{\text{Ra}}$ можно, подставляя числовые данные, найти τ_{U} . Имеем: $1 \cdot \tau_{\text{U}} = 3 \cdot 10^6 \cdot 1586$; $\tau_{\text{U}} = 3 \cdot 10^6 \cdot 1586 = 4,5 \cdot 10^9 = 4,5$ млрд. лет.

Акад. В. Г. Хлопин, исходя из содержания в различных минералах элементов гелия и свинца, на основе аналогичных расчетов определил возраст нашей планеты приблизительно в 3,2 млрд. лет (!).

Иногда при радиоактивных распадах наблюдается явление, названное после установления строения ядра ядерной изомерией: в результате какого-либо определенного излучения из атомов исходного элемента образуются атомы дочернего элемента, несколько отличающиеся друг от друга — они обладают одинаковой массой, но разной продолжительностью

ж и з н и. Так, например, у одних атомов дочернего элемента семейства урана Ux_2 (урана-икс-2) $\tau = 1,14$ мин.; у других, обозначаемых, в отличие от первых, символом Uz (уран-зет), $\tau = 6,7$ час.

Ядерные изомеры занимают, разумеется, одно и то же место в периодической системе (см. таблицу в конце книги).

В 1912 г. польский ученый Казимир Фаянс и английский ученый Содди подметили важное правило сдвига (закон смещения), согласно которому при α -пре-

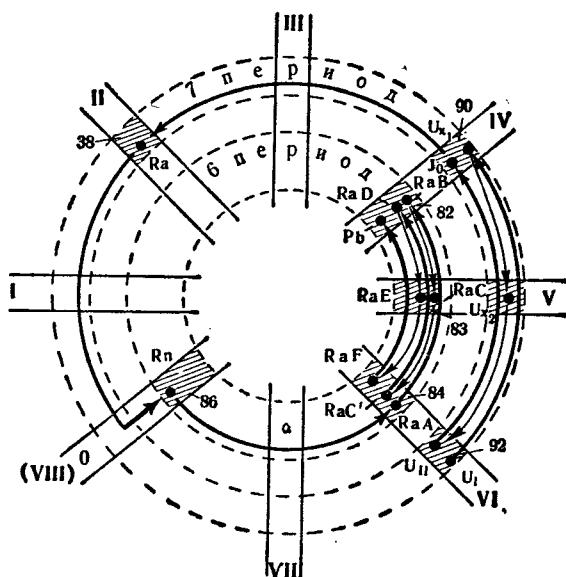


Рис. 17. Радиоактивные превращения в семействе урана. Закон смещения.

Движение против часовой стрелки (жирные линии) — α -излучение. Движение по часовой стрелке (тонкие линии) — β -излучение. Несколько атомов в защитной клетке — изомеры. Римские цифры — группы периодической системы.

вращении (то есть при излучении радиоактивным элементом α -частицы) образовавшийся «дочерний элемент» занимает в периодической системе место на две клетки (на две группы) влево от излучающего; при β -превращении (то есть при излучении β -частицы) «дочерний элемент» занимает место на одну клетку (на одну группу) вправо от излучающего. Так, атом урана (№ 92, U, VI группа), выбрасывая α -частицу, об-

разует атом урана икс-1 (U_{x_1}), являющегося изотопом тория (№ 90, Th, IV группа); поэтому U_{x_1} и помещают в IV группу, в одну клетку с торием. В свою очередь атом урана икс-1 (U_{x_1}), выбрасывая β -частицу, образует атом урана икс-2 (U_{x_2}), являющегося изотопом протактиния (№ 91, Pa, V группа); поэтому U_{x_2} помещается в V группу в одну клетку с протактинием.

Следует помнить, что масса исходного атома при α -излучении уменьшается на четыре единицы, а при β -излучении — практически не изменяется.

На основании сказанного все радиоактивные превращения в семействе урана можно выразить более полной схемой, иллюстрирующей закон смещения (рис. 17).

Закон смещения принес очередной триумф системе элементов Менделеева, позволившей «вывести» этот закон, а на основе его — логически разместить в системе не только отдельные элементы, но и целые периоды и х. Свое полное объяснение и дальнейшее развитие этот закон получил, однако, значительно позднее, лишь после разработки теории строения ядра (см. гл. 10).

§ 4. Для определения радиоактивных излучений и изучения радиоактивности применяется целый ряд методов и приборов. К числу их относятся:

1. Метод сцинтилляций (прибор — спинтарископ).
2. Метод ионизации (приборы: камера Вильсона, счетчики разных систем).
3. Метод фотографирования с применением фотопластинок, покрытых толстослойными эмульсиями.

Метод сцинтилляций. Некоторые вещества, например кристаллический сернистый цинк ZnS , платино-синеродистый барий $Ba[Pt(CN)_6(H_2O)]$ и др., способны давать в темноте явление сцинтилляции (искрения) при падении на них α -частиц. Наводя на экран, покрытый одним из таких веществ, радиоактивные лучи от какой-либо радиоактивной соли, можно заметить в темноте яркие вспышки (искрения) и по числу их даже судить о числе ударившихся об экран α -частиц.

На этом принципе Крукс создал в начале XX в. прибор — **спинтарископ** (рис. 18). Он представляет собой небольшую трубку, дно которой покрыто сернистым цинком; в выдвижную крышку вставлена лупа. Внутри трубки над дном укреплена игла, на острие которой нанесено незначи-

тельное количество радиоактивной соли. В темноте можно наблюдать через лупу вспышки (искрения) от ударов α -частиц об экран.

Этот прибор, сыгравший в свое время значительную роль в изучении радиоактивности, в настоящее время применяется лишь для грубой качественной констатации этого свойства.

Следует заметить, что β -частицы дают еле различимые искрения.

Огромную роль в обнаружении и в исследовании радиоактивных излучений сыграл прибор — камера Вильсона.

В начале XX в. английский физик Вильсон установил, что для конденсации водяных паров (например, для обра-

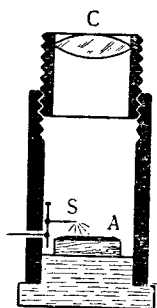


Рис. 18. Схема спинтарископа.

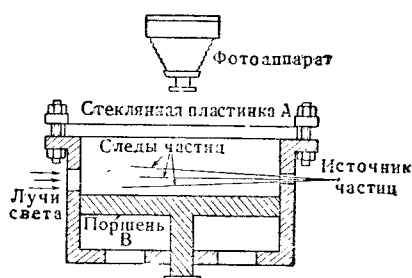


Рис. 19. Схема камеры Вильсона.

зования тумана в воздухе) одного состояния перенасыщения их недостаточно: необходимо еще наличие центров конденсации, роль которых играют пылинки воздуха (обычно заряженные адсорбированными ионами) или ионы газов. Это наблюдение он и использовал для создания прибора, позволяющего наблюдать (фотографировать) движение невидимых глазом заряженных частиц (α , β) в воздухе.

Дело в том, что α - и β -частицы при своем движении через газы ионизируют их; следовательно, в воздухе, пересыщенном водяными парами, по пути движения этих частиц должен образовываться видимый туманный след (т р э к), который можно сфотографировать. (Аналогичный видимый самолет: выхлопные газы двигателя самолета содержат пыль и ионы, которые и являются центрами конденсации пересыщенных водяных паров атмосферы.)

Камера Вильсона (рис. 19), в которой осуществляется описанный процесс, представляет собой металлическую коробку, снабженную двигающимся поршнем и содержащую увлажняемый воздух (увлажнение достигается смачиванием водой или спиртом окрашенной в черный цвет желатины, покрывающей верхнюю часть поршня, или же наливанием воды в боковые «карманы» камеры). При выдвигании поршня воздух камеры, расширяясь, охлаждается и водяные (спиртовые) пары, переходя в пересыщенное состояние, го-

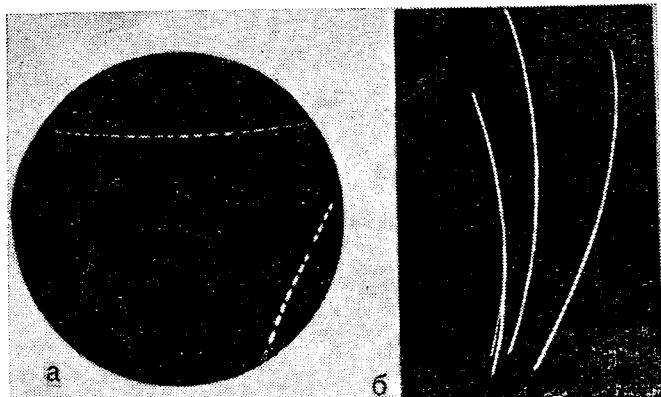


Рис. 20а. Трэки α -и β -частиц.

Рис. 20б. Трэки α -частиц
в магнитном поле.

товы к конденсации. (Однако конденсации не происходит, так как еще отсутствуют центры конденсации.) Камера имеет застекленные отверстия (для бокового освещения) и снабжена стеклянной крышкой, через которую и производится фото-съемка (обыкновенная или стереоскопическая) туманных следов — трэков. Заряженные частицы (впускаемые в камеру сбоку через зазор, закрытый тончайшей пластинкой из слюды, или же образующиеся при каком-либо радиоактивном процессе в самой камере), играя роль центров конденсации пересыщенных паров, делают видимым свой путь. По «жирности» и по длине трэков можно судить о природе заряженных частиц и об их энергии. Так, след α -частицы жирный; след β -частицы тонкий, прерывистый, так как ионизирующее действие ее слабое (рис. 20а). На черном фоне,

создаваемом окрашенным поршнем, трэки ясно видны. Чтобы изгнать ионы, находящиеся в самом воздухе камеры, ее предварительно электризуют.

Все операции в современных камерах Вильсона автоматизированы. За короткое время с ее помощью можно получить множество снимков на киноплёнке.

Научная значимость этого замечательного прибора возросла еще более после того, как акад. Д. В. Скобельцын предложил помещать ее в магнитное (электрическое) поле. Последнее искривляет путь частиц (рис. 20, б). По направлению изгиба трэка можно определить знак заряда частицы. Измерением радиуса кривизны трэка можно найти: скорость движения частицы (если известна ее масса) или массу (если известны заряд частицы и напряженность поля).

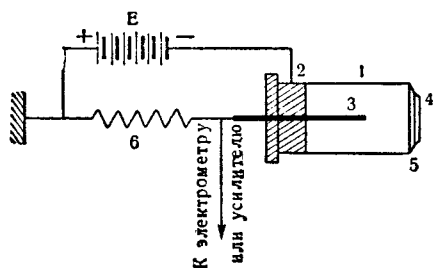


Рис. 21. Схема счетчика Гейгера.

1 — корпус счетчика; 2 — изолятор; 3 — металлическое острие; 4 — слюдяное окошко; 5 — вакуумное уплотнение; 6 — сопротивление; E — батарея высокого напряжения.

Счетчик Гейгера представляет собой металлический цилиндр, по оси которого расположена металлическая нить или игла (рис. 21). Стенки цилиндра и игла соединены с источником высокого напряжения и с чувствительным электрометром. Разность потенциалов источника подбирается с таким

расчетом, чтобы она была очень близка к той, при которой разреженный газ, наполняющий цилиндр, мог бы «пробиваться» током (обычно $\sim 1000\text{--}4000\text{ в}$).

Если через специальные, закрытые тонкой слюдяной пластинкой отверстия в цилиндр проникнет положительно или отрицательно заряженная частица — продукт радиоактивного распада, то она ионизирует на своем пути (при движении к отрицательно заряженным стенкам цилиндра или к положительно заряженной игле) молекулы разреженного газа, наполняющего цилиндр. Последние, находясь в электрическом поле прибора, будут двигаться с ускорением к стенкам или к игле (смотря по знаку своего заряда), вызывая на своем пути ионизацию встречных молекул, которые в свою очередь будут при своем движении ионизировать все

новые и новые. В результате попадание в цилиндр одной заряженной частицы приведет к образованию целой лавины других частиц, фактически — к лавине ионов, то есть к мгновенному электротоку ($\sim 10^3$ сек.) через газ камеры. Этот мгновенный разряд заставит отклониться стрелку чувствительного электрометра: влетевшая в счетчик частица автоматически «регистрируется».

Существуют и другие системы «счетчиков», отличающиеся от описанной газом, применяемым для наполнения, степенью разряда его, напряжением, деталями конструкции.

Применение толстослойных эмульсий на фотопластинках предложено советскими учеными Л. В. Мысовским и А. П. Ждановым. Частицы, проходящие через толстый светочувствительный слой эмульсии, вызывают почернение зерен AgBr. След частиц рассматривается с помощью микроскопа или снимается на микрофотографию. В последнем случае трэки частиц напоминают таковые, полученные с помощью камеры Вильсона.

ГЛАВА 6

ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА В ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ РАЗВИТИИ. КВАНТОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

§ 1. В 1815 г. английский ученый Прутт, подметив, что атомные веса многих элементов близки к целым числам, высказал гипотезу, согласно которой атомы всех элементов образованы сочетанием в различном числе атомов водорода (атомный вес $H=1$). Водород, по его мнению, и есть та «первичная материя» (протил), существование которой предполагали еще древнегреческие философы. (Как известно, Менделеев возражал против такого проуттовского механистического понимания идеи сложности атома.)

Мысль о том, что атом есть сложная система, впервые отчетливо прозвучала в высказываниях профессора Московского университета М. Г. Павлова, которые по тому времени не могли быть подтверждены опытами. В 1819 г. Павлов развил материалистическую в своей основе теорию строения вещества, согласно которой: а) в природе доминирует движение, абсолютного покоя нет; б) свет имеет электрическую природу; в) все вещества образовались из первичной материи; г) материя связана в своем строении с электрическим зарядом и состоит из разноименно заряженных начал (полюсов); д) элементы имеют планетарное строение.

В 1888 г. Б. Н. Чичерин (Петербург) указывает, что атом представляет собой подобие солнечной системы; в центре его имеется положительно заряженное ядро, вокруг которого по закону тяготения вращается отрицательно заряженная периферия, состоящая из более мелких частиц.

Сложность атома и даже его делимость при известных условиях допускали Н. Н. Бекетов и А. М. Бутлеров. Д. И. Менделеев, в годы создания периодической системы

считавший атом мельчайшей неделимой частицей, к концу своей жизни допускал сложность строения атома, считая, что атом, хотя и неделимый химически, может состоять из меньших частиц «ультиматов» (крайних пределов делимости) и что «периодическая зависимость подтверждает такое предчувствие». Иными словами, Менделеев склонен был искать причину периодичности в сложности строения атома.

В 90-х годах XIX в. Н. А. Морозов высказывает предположение, что атом — сложная система, структурными единицами которой могут являться: частицы с массой 4, частицы с массой 2, частицы с массой 1, а также отрицательный и положительный электрические заряды («катодий» и «анодий»). Трудно не увидеть в этих намеченных им основных «кирпичиках» мироздания известные современной науке: α -частицы (с массой = 4 ед. массы), дейтероны (с массой = 2 ед. массы), протоны или нейтроны (с массой = 1 ед. массы), электроны и позитроны. Интересно, что эти частицы Морозов наметил на основе анализа изменения атомных весов элементов в периодической системе. Основываясь на своем предположении, Морозов горячо отстаивал идею взаимопревращаемости элементов (!).

В 1904 г. английский ученый Дж. Томсон высказывает мысль, что положительный заряд распределен равномерно по всему объему атома, а электроны, нейтрализующие этот заряд, вкраплены в положительно заряженное вещество атома, располагаясь в нем по концентрическим кольцам. Сходные элементы имеют в этих кольцах сходную расстановку электронов (попытка объяснить периодическую повторяемость свойств повторяемостью расположения внутриатомных электронов, общее число которых, по Томсону, примерно равно половине атомного веса элемента). Однако модели Томсона не объясняли закономерности расположения спектральных линий.

Первую экспериментально обоснованную модель атома дал в 1911 г. английский ученый Резерфорд. Он подметил, что воздух несколько отклоняет летящие α -частицы; это можно было установить с помощью передвижного экрана, покрытого сернистым цинком, при падении на него α -частиц. Дальнейшие опыты рассеивания α -частиц Резерфорд, Гейгер и Марсден производили при помощи тончайших металлических пластин, помещенных на пути полета α -частиц, излучаемых радиоактивным веществом (рис. 22). Оказалось, что чем больше атомный вес металла

и чем толще слой его, тем большее число частиц отклоняется на большие углы. Изредка наблюдались столь значительные углы отклонения, что можно было даже говорить об отскоке α -частицы от металлической преграды. Так как отношение числа отклоненных на разные углы α -частиц к общему числу их, излученных радиоактивным веществом на пластину, оказалось ничтожно малым, то пришлось отказаться от модели Томсона и предположить наличие в центре атома очень малого по размеру ядра с отно-

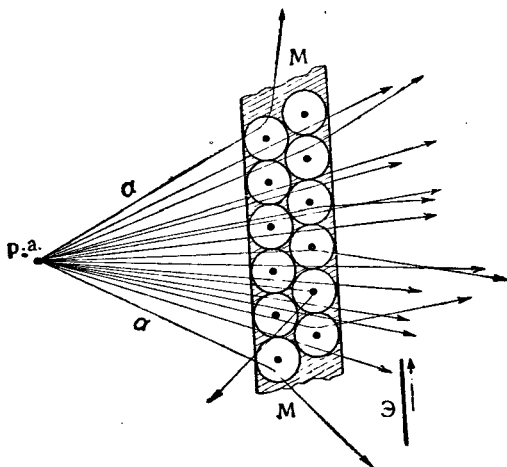


Рис. 22. Схема рассеивания α -частиц.
М—М — металлическая пластинка; р. а. — источник α -частиц; Э — экран с ZnS.

сительно значительными массой и положительным зарядом. Такой вывод был логичным, так как отклонение положительно заряженных α -частиц возможно лишь в случае прохождения их вблизи положительно заряженного ядра атома, а отскок их — лишь в случае прямого попадания в это ядро. Малый процент отклонений и особенно отскоков ($\sim 1:10\,000$) указывал на чрезвычайную «разреженность» структуры атома.

Представления Резерфорда, основанные на опытах, по существу совпали с провидениями Павлова и Чичерина. Эти представления получили название ядерной модели атома: в центре атома находится положительно

заряженное ядро, несущее всю основную массу атома; вокруг ядра по круговым орбитам вращаются электроны, число которых равно положительному заряду ядра. Соотношение размеров ядра и самого атома оказалось (для водорода) следующим: диаметр атома — 10^{-8} см, или $1 \text{ \AA}$, диаметр ядра (протона) равен $3 \cdot 10^{-13}$ см, или $3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$. (Если представить себе атом водорода увеличенным до размеров земного шара, то ядро по размеру можно уподобить яблоку, находящемуся в центре земли.)

Для обоснования рассеяния α -частиц Резерфорд предложил формулу:

$$N = N_0 \cdot n \cdot s \cdot \frac{Z \cdot e^2}{m v^2} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}} \dots, \quad (9)$$

где N — число α -частиц, рассеянных на данный угол φ ; N_0 — общее число α -частиц; n — число атомов металла в единице объема; s — толщина пластинки; m и v — масса и скорость α -частицы; e — заряд электрона; Z — величина положительного заряда ядра атомов пластинки. (Специальные опыты подтвердили пропорциональ-

ность числа N величине $\frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}$; пропорциональность числа N

остальным множителям формулы сомнений не вызывала.)

Как явствует из формулы, можно было надеяться на основе опытов по рассеянию α -частиц различными металлами найти Z (заряд ядра).

§ 2. В 1913 г. датский ученый Нильс Бор показал недостаточность резерфордовской ядерной модели атома. Ведь, по законам классической электромагнитной теории, периодическое вращательное движение электрона по круговой орбите вокруг ядра должно было бы привести к периодическому же изменению силы электрического поля в смежных с орбитой частях пространства и к образованию электромагнитного излучения, то есть к непрерывной убыли энергии электрона. Движение последнего должно было бы постепенно замедляться, он стал бы все более приближаться к ядру по спирали (соскакивая последовательно с одной орбиты на другую все меньшего радиуса) и в конце концов упал бы на ядро: неизбежная при этом нейтрализация зарядов электрона и ядра привела бы к разрушению атома. Подсчеты показывают, что все это произошло бы в миллионные доли секунды.

Излучение при таком вращательном движении электрона должно было бы иметь частоту ν , равную частоте обращения электрона по орбите. А так как эти частоты при все уменьшающихся радиусах орбит были бы сколь угодно мало различными, то спектр излучения был бы сплошным.

Факты противоречат этим выводам: атом устойчив и не самоуничтожается, а порождаемый им оптический спектр излучения имеет линейчатую (прерывистую) структуру с весьма характерным чередованием линий (см. гл. 4). Значит, формальное уподобление атома планетной системе не вскрывало еще всего своеобразия атома.

Н. Бор предложил свою теорию строения атома водорода, изложенную в виде двух постулатов. Теория эта была основана как на законах классической механики, так и на новой, к в а н т о в о й т е о р и и и з л у ч е н и я.

Бор пытается сначала решить вопрос о строении атома на основе механических планетарных представлений. Почему электрон не падает на ядро? Потому, что центробежная сила, развиваемая электроном при его вращении вокруг ядра и равная $\frac{mv^2}{r}$, уравнивает центростремительную силу тяготения его к ядру, равную $\frac{e^2}{r^2}$,

или:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \dots, \quad (10)$$

где m — масса электрона, e — заряд электрона, v — скорость его движения, r — радиус орбиты. Первые две величины нам известны; v и r — неизвестны. Решить уравнение (10) с двумя неизвестными нельзя. Тогда Бор остроумно привлекает к решению вопроса квантовую теорию (см. гл. 4, § 3).

Согласно последней, д е й с т в и е, производимое электроном при его вращении по любой орбите (равное, как этому учит механика, произведению массы электрона на его скорость и на длину окружности орбиты, то есть величине $mv \cdot 2\pi r$), должно состоять из целого числа n «квантов действия» h . Следовательно, орбиты электрона обязательно должны удовлетворять еще и равенству:

$$mv \cdot 2\pi r = nh \dots, \quad (11)$$

что, разумеется, возможно не для всех орбит, а лишь для

вполне определенных, стационарных (их иногда называют «дозволенными», или «боровскими»).

В уравнении (11), дополняющем уравнение (10), известны m, h, n, π . Неизвестны попрежнему v и r . Но теперь уже имеются два уравнения с двумя неизвестными, решить которые можно совместно, то есть найдя, например, из уравнения (11) значение v или r , подставить найденное выражение в уравнение (10). Тогда, по сокращении, получим:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \cdot n^2 \dots, \quad (12)$$

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n} \dots, \quad (13)$$

где r_n — радиус любой стационарной орбиты, v_n — скорость вращения электрона на ней.

Подставляя конкретные значения: $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек, $\pi = 3,141$; $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.; $m = 9,106 \cdot 10^{-28}$ г, получим:

$$r_n = (0,53 \cdot n^2) \text{ \AA} \dots \quad (12a)$$

$$v_n = 2187 \cdot \frac{1}{n} \text{ км/сек} \dots \quad (13a)$$

Для первой стационарной орбиты число $n = 1$ и, следовательно, $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$; $v_1 = 2187 \text{ км/сек}$. Для второй стационарной орбиты число $n = 2$ и, следовательно, $r_2 = 0,53 \cdot 2^2 = 2,12 \text{ \AA}$; $v_2 = \frac{2187}{2} = 1093,5 \text{ км/сек}$. Для третьей стационарной орбиты $n = 3$ и $r_3 = 0,53 \cdot 3^2 = 4,75 \text{ \AA}$; $v_3 = \frac{2187}{3} = 729 \text{ км/сек}$. И так далее.

Легко видеть, что радиусы стационарных орбит относятся между собой, как квадраты целых чисел: $r_1 : r_2 : r_3 : \dots = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots$. Скорости же движения электрона по этим орбитам относятся между собой как величины, обратные целым числам: $v_1 : v_2 : v_3 : \dots = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots$. Громадная скорость вращения электрона вокруг ядра приводит к тому, что он как бы «размазывается» по орбите (см. гл. 8).

Все сказанное и выражает сущность первого постулата Бора: электрон может вращаться вокруг ядра не по любым орби-

там, а только по вполне определенным, стационарным, или «тозовленным».

При вращении электрона по любой стационарной орбите с радиусами $r_1, r_2, r_3 \dots$ соответствующий этой орбите общий запас энергии его $E_1, E_2, E_3 \dots$ остается постоянным (электрон энергии не излучает). На первый взгляд это противоречит нашим представлениям о движении тела (частицы), связанном всегда с потерей энергии. Но такова особенность движения в микромире (атоме). Когда электрон вращается по первой орбите, запас его энергии E_1 минимальный (энергия возбуждения = 0), прочность же связи с ядром максимальная и атом находится в спокойном (устойчивом) состоянии.

Если подвести к атому энергию в виде тепловой, световой, электрической (то есть нагреть его, осветить, обстрелять катодными лучами), то электрон переместится на одну из более удаленных стационарных орбит: запас энергии его ($E_2, E_3, \dots$) станет большим, а прочность связи с ядром уменьшится, то есть атом перейдет в возбужденное (неустойчивое) состояние.

Чем дальше отойдет электрон от ядра, тем больше общий запас его энергии¹, тем менее прочна связь его с ядром, тем меньшая энергия требуется для дальнейшего перемещения электрона на орбиты более отдаленные. При подведении к атому энергии, равной максимальной энергии связи его с ядром, электрон вылетит вообще за пределы атома и последний станет ионом. Эта энергия ионизации составляет для атома водорода 312 ккал/г-а.

Энергию связи $E_{св}$ электрона с ядром на любой стационарной орбите рассчитывают по формуле:

$$E_{св} = \frac{312}{n^2} \text{ ккал/г-а.}$$

Очевидно, удалить электрон со второй орбиты ($n = 2$)

¹ При удалении электрона от ядра кинетическая энергия его, равная $\frac{mv^2}{2}$ или $\frac{e^2}{2r}$ (см. уравнение 10), убывает в связи с уменьшением скорости вращения; потенциальная же энергия ($= \frac{e^2}{r}$) резко возрастает подобно тому, как возрастает она у камня, поднимаемого все выше над землей. В результате общая энергия электрона, равная $-\frac{e^2}{2r}$, увеличивается.

в 4 раза легче, чем с первой ($n = 1$); удалить с третьей ($n = 3$) в 9 раз легче, чем с первой, и в $\frac{9}{4}$ раза легче, чем со второй, и т. д.

В возбужденном (неустойчивом) состоянии атом способен пребывать лишь миллионные доли секунды.

Возбужденному электрону свойственно снова вернуться на свою исходную орбиту. Атом переходит в более «спокойное» (устойчивое) состояние. При этом, согласно второму постулату Бора, разность энергий электрона на дальней ($E_{\text{дальн}}$) и на более ближней ($E_{\text{ближн}}$) орбитах выделится обратно в виде кванта в лучистой энергии: $E_{\text{дальн}} - E_{\text{ближн}} = \epsilon = h\nu$, откуда

$$\nu = \frac{E_{\text{дальн}} - E_{\text{ближн}}}{h} \dots \quad (14)$$

Итак, за счет обратного перехода электрона с любой дальней на любую ближнюю орбиту «рождается» квант светового излучения. В силу порционного характера излучения энергии электрон не может излучить (или поглотить) часть светового кванта. Поэтому невозможны орбиты, промежуточные между стационарными: чтобы электрон попал на них, требуется поглощение (выделение) нецелых порций энергии, а это невозможно. Так как возбужденный электрон может возвращаться с любой дальней на любую более близкую стационарную орбиту, а энергия его на разных орбитах разная, то и частоты излучений (ν), порождаемых этими разнообразными возвратами его, различны. Однако все они выражаются общей формулой:

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_{\text{ближн}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дальн}}^2} \right) \text{сек}^{-1} \dots, \quad (15)$$

где Z — заряд ядра (для атома водорода $Z = 1$), n — целые числа. Эта формула Бора выводится из формулы (14) заменой в ней обозначений $E_{\text{дальн}}$ и $E_{\text{ближн}}$ на конкретные значения общей энергии электрона (кинетической + потенциальной) на соответствующих орбитах (математический вывод опускаем).

Число n , входящее в уравнение (15), называется главным квантовым числом. Оно определяет собой номер стационарной орбиты (тем самым и величину

радиуса ее), равно как и общий запас энергии электрона на этой орбите. Поэтому стационарные орбиты называют еще энергетическими уровнями электрона. Рассчитанные по формуле (15) частоты колебаний излучений, порождаемых переходами электрона с любой дальней на любую ближайшую орбиту, совпали с экспериментально найденными значениями частот колебаний (при измерении линий видимой части спектра водорода).

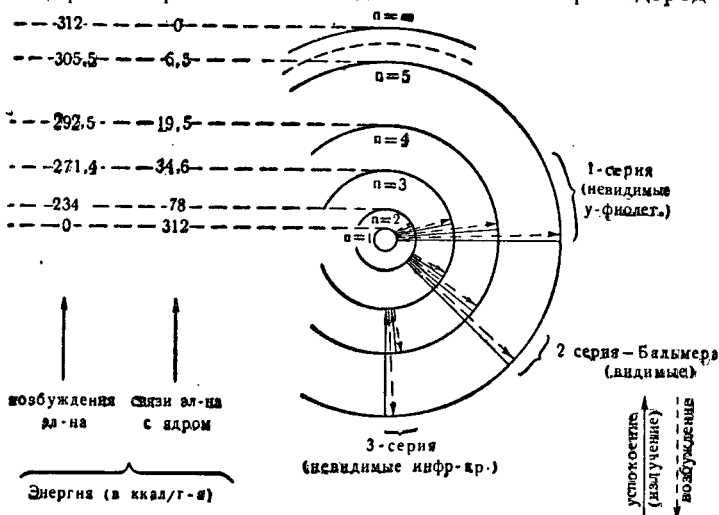


Рис. 23. Схема возникновения спектра водорода.
(Дозволенные орбиты в атоме водорода.)

Следовательно, теория Бора правильно отобразила основные закономерности строения атома и связала его строение с механизмом образования спектров. Это было крупнейшим шагом вперед в решении проблемы атома.

Механизм образования оптического спектра водорода состоит, по Бору, в следующем (рис. 23). При возбуждении атома и вызванном им переходе электрона с первой стационарной орбиты на вторую с последующим немедленным возвращением снова на первую появляется излучение с определенной длиной волны и частотой колебаний; последнюю легко рассчитать по формуле (15), поставив вместо общего обозначения $n_{\text{дальн}}$ число 2, а вместо $n_{\text{ближн}}$ число 1. В спектре мы получим при этом одну определенную линию. При переходе электрона с первой стационарной

орбиты на третью с последующим немедленным возвращением его снова на первую выделяется излучение с иной частотой колебаний, которую рассчитываем, подставив в формулу (15) вместо $n_{\text{дальн}}$ число 3, вместо $n_{\text{ближн}}$ число 1. Очевидно, эта частота излучения больше первой. В спектре мы получим *н о в у ю л и н и ю*, отстоящую относительно далеко от первой. При переходе электрона с первой орбиты на четвертую и возвращении обратно на первую выделяется излучение с частотой, которую рассчитываем, подставляя в формулу (15) вместо $n_{\text{дальн}}$ число 4, вместо $n_{\text{ближн}}$ число 1. Эта частота еще больше предыдущей, однако не настолько, насколько предыдущая частота больше первой. Поэтому и в спектре мы получим *н о в у ю л и н и ю*, отстоящую от второй *б л и ж е*, чем вторая от первой, и т. д. Короче говоря, при переходе электрона с *п е р в о й о р б и т ы* на любую дальнейшую и возвращении его снова на *п е р в у ю* получается серия излучений, а в спектре *с е р и я л и н и й*, располагающихся друг за другом с нарастающей частотой. Эта серия соответствует невидимым *у л ь т р а ф и о л е т о в ы м л у ч а м*. Такая же серия линий получится при переходах электрона с *о в т о р о й о р б и т ы* на любую более отдаленную и возвращении его снова на *в т о р у ю*. В этом случае при расчете частот излучений надо подставить в формулу (15) вместо $n_{\text{ближн}}$ число 2. Ясно, что частота колебаний излучений второй серии меньше, чем первой серии. Они соответствуют уже *в и д и м ы м л у ч а м* спектра водорода, для которых Бальмер и вывел свою формулу (см. гл. 4):

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{сек}^{-1},$$

являющуюся частным случаем формулы Бора (15), когда $z=1$, $n_{\text{ближн}}=2$, а m — любое следующее целое число, соответствующее $n_{\text{дальн}}$ формулы (15).

Переход электрона с *т р е т ь е й о р б и т ы* на любую более отдаленную с возвращением снова на третью даст новую серию излучений (невидимых и *н ф р а к р а с н ы х л у ч е й*) с еще меньшими частотами колебаний; в спектре мы получим третью серию линий. Всего в спектре атомарного водорода найдено пять серий линий (дело в том, что в атомарном водороде имеется множество атомов с электронами разных степеней возбуждения: у одних атомов электрон находится на первой орбите, у других на второй и т. д.); из них

две последние серии были предсказаны Бором на основе его теории, а затем уже обнаружены практически, что также доказывает ее материалистичность.

§ 3. На основе установленного строения атома водорода Бору удалось объяснить строение спектра этого элемента.

Но как устроены многоэлектронные атомы? Нельзя ли попытаться решить обратную задачу: на основе строения их спектров установить строение их электронной оболочки? Это оказалось возможным: спектры элементов и периодическая система — вот две путеводные звезды, которые вели за собой теорию строения атомов. Было установлено, что и многоэлектронные атомы до некоторой степени «в о д о р о д о п о д о б н ы», то есть и у них наблюдается закономерное распределение электронов на разных расстояниях от ядра, соответствующих разным значениям главного квантового числа n . Но, в отличие от атома водорода, у них на этих расстояниях находится уже вместо одного несколько электронов, обладающих примерно одинаковым запасом энергии и составляющих так называемый к в а н т о в ы й (энергетический) с л о й, как бы соответствующий определенной стационарной орбите или у р о в н ю э н е р г и и одного электрона в атоме водорода. Число электронов в разных квантовых слоях различно. Ввиду возрастания заряда ядра при переходе от водорода к последующим элементам эти квантовые слои будут находиться уже не точно на расстояниях радиусов стационарных орбит, а на все меньших и меньших: электронные слои постепенно приближаются к ядру. Однако по мере усложнения атома и число слоев и объем всей электронной оболочки увеличиваются.

Большую роль в дальнейшем развитии представлений об устройстве электронной оболочки атомов сыграло изучение явления м у л ь т и п л е т н о с т и, то есть раздвоения и даже большего «расщепления» спектральных линий при наблюдении их в спектроскопы с большей разрешающей способностью. Было также установлено, что при помещении атома в электрическое и магнитное поля явление мультиплетности еще более усиливается: спектральные линии расщепляются все более и более, причем в этих расщеплениях наблюдается определенная закономерность.

Расщепление спектральных линий в электрическом поле называют э ф ф е к т о м Ш т а р к а; расщепление в магнитном поле — э ф ф е к т о м З е е м а н а.

Сказанное иллюстрируется схемой рисунка 24, где изображена одна и та же серия спектральных линий.

Теория Бора оказалась бессильной объяснить эти научные факты. Бору не удалось преодолеть до конца некоторый механицизм своих представлений и расшифровать полностью качественное своеобразие атома. Надстройку к его теории дал в 1916 г. Зоммерфельд, а за ним и другие ученые, объяснившие причину мультиплетности.

Если появление одной спектральной линии объясняется, как было показано, переходом электрона с одного энергетического уровня на другой, то естественно было предположить, что расщепление спектральной линии, то есть появление вместо одной линии

двух или нескольких близко расположенных, свидетельствует о том, что в пределах определенных уровней энергии электроны атомов могут несколько отличаться своими энергетическими подуровнями. Совокупность близких по энергии подуровней образует электронный (квантовый) слой. Выявилась определенная закономерность в числе этих подуровней: число возможных для данного квантового слоя

подуровней обязательно равно номеру этого слоя, или, иначе говоря, значению главного квантового числа n . Так, при значении $n = 1$, то есть в первом квантовом слое (или слое К), имеется один подуровень, то есть здесь понятия уровень и подуровень совпадают. При значении $n = 2$, то есть во втором квантовом слое (или слое L) имеются два подуровня. При значении $n = 3$ в третьем квантовом слое (или слое M) имеются три подуровня. При значении $n = 4$ в четвертом квантовом слое (или слое N) — четыре подуровня (рис. 25).

Итак, электроны, находящиеся в одном квантовом (энергетическом) слое, имея примерно одинаковый запас энергии, могут, оказывается, несколько отличаться друг от друга своей энергией.

Если общий запас энергии электрона в разных энергетических слоях определяется номером этого слоя (или зна-

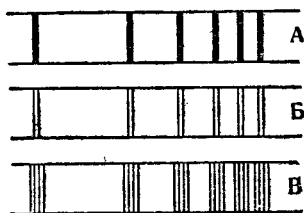


Рис. 24. Схема мультиплетности.

A — спектральные линии при наблюдении в обычный спектроскоп; B — спектральные линии при наблюдении в точный спектроскоп; B — то же при наблюдении атома в магнитном поле.

чением главного квантового числа n), то некоторая дифференциация в значениях энергии электрона (в пределах одинакового общего запаса энергии) определяется номером подуровня или значением побочного квантового числа k . Последнее подчинено главному и может меняться, как это видно из рисунка 25, в пределах от единицы до значения главного квантового числа n . Так, при значении $n = 3$ число k может принимать три значения: 1—2—3. Первый по счету, самый низший, то есть ближайший к ядру, энергетический подуровень каждого квантового слоя обозначают символом s . Второй по счету энергетический под-

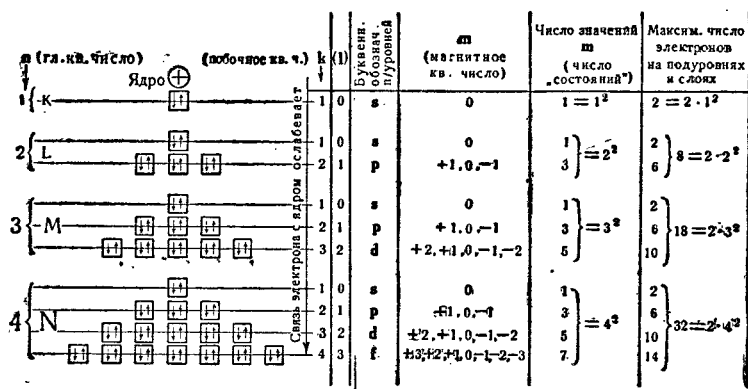


Рис. 25. Схема квантования энергии электронов.

□ — энергетическое «состояние» электрона; $\uparrow\downarrow$ — электроны с различными спинами.

уровень квантового слоя обозначают символом p ; третий по счету подуровень — символом d , четвертый подуровень — символом f .

Часто вместо побочного квантового числа k пользуются соответствующим ему азимутальным квантовым числом l , значения которого всегда на единицу меньше соответствующих значений побочного. Так, например, если для третьего квантового слоя значения побочного квантового числа k составляют: 1—2—3, то значения азимутального квантового числа l соответственно составят: 0—1—2 (тем и другим значениям отвечают s — p — d -подуровни).

В смысле геометрических модельных представлений наличие подуровней энергии у электронов слоя Зоммерфельд объяснил тем, что электроны, как правило, вращаются вокруг ядра по эллиптическим орбитам и лишь

в частных случаях по окружностям (как разновидностям эллипсов). Если для определения размера окружности достаточно одной определяющей величины, — величины радиуса ее, — то для определения эллипса надо знание двух определяющих величин: большой полуоси и малой. Большая полуось, как и радиус окружности, определяется значением главного квантового числа n , малая полуось — значением побочного квантового числа k . Для первого квантового слоя ($n = 1$; $k = 1$) обе полуоси совпадают и единственная форма орбиты, по которой могут вращаться электроны первого слоя, — окружность (дифференциации энергий у этих электронов нет). Для второго квантового слоя ($n = 2$; $k = 1$ и $k = 2$) при одном и том же значении большой полуоси малая полуось может принимать два значения. Здесь возможны две формы орбит, по которым могут вращаться электроны: эллипс с соотношением полуосей $1 : 2$ и окружность с соотношением полуосей (радиусов) $2 : 2$. Поэтому у электронов второго слоя имеются уже два энергетических подуровня. И так далее.

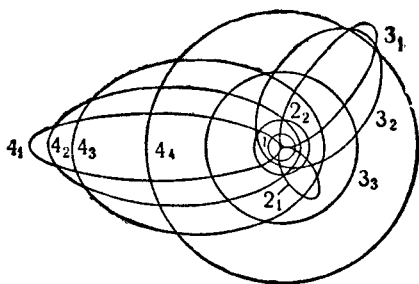


Рис. 26. Возможные электроинные орбиты атома водорода по Зоммерфельду.

С точки зрения энергетических представлений наличие в слое разных подуровней, то есть некоторое различие энергетических характеристик электрона, объясняется тем, что при движении электрона по эллипсу скорость v его на разном удалении от ядра, находящегося в фокусе эллипса, изменяется. Меняется и его масса m (см гл. 4), а вместе с ней и момент количества движения, равный произведению mvr .

Сказанное поясняется схематическим изображением возможных для разных квантовых слоев форм электронных орбит (рис. 26).

Но и на этом усложнении представлений об устройстве электронной оболочки атома теория не остановилась. Предстояло еще объяснить усиление мультиплетности в электрическом и магнитном полях. Это было сделано путем логического развития той же основной идеи: если одна спектраль-

ная линия соответствует определенному уровню энергии электрона, если расщепление этой линии на несколько других соответствует наличию подуровней энергии, то усиление расщепления должно соответствовать наличию каких-то еще более мелких отклонений в энергетических характеристиках электрона, наличию каких-то энергетических «состояний» (или, иначе, «энергетических ячеек»), имеющих в пределах каждого подуровня энергии, но выявляемых лишь внешним магнитным полем.

При этом и здесь была выявлена своеобразная закономерность в усилении мультиплетности: оказалось, что число «состояний» зависит от номера «подуровня». Так, у электронов на всех первых подуровнях s может быть лишь одно состояние; на всех вторых подуровнях p могут быть три состояния; на всех третьих подуровнях d могут быть пять состояний; на всех четвертых подуровнях f — семь состояний (рис. 25). Легко видеть, что число допустимых электронных состояний на разных подуровнях равно удвоенному номеру подуровня минус 1, то есть формуле $(2k - 1)$.

Энергетическое «состояние» электрона, вызываемое наличием магнитных моментов у электронных орбит, характеризуется третьим квантовым числом — магнитным m , подчиненным побочному квантовому числу k . Магнитное квантовое число меняется в следующих пределах: $+(k-1)...0...-(k-1)$, принимая, как и прочие квантовые числа, лишь целочисленные значения. Если, например, $k=2$, то возможны значения числа m : $+1, 0, -1$ (всего три значения, что отвечает возможному для данного подуровня числу «состояний» в соответствии с расчетной формулой $(2k-1) = 2 \cdot 2 - 1 = 3$. При значении $k=3$ возможны значения числа m : $+2, +1, 0, -1, -2$; общее число значений (5) снова отвечает общей формуле: $2 \cdot 3 - 1 = 5$.

В смысле геометрически-модельных представлений наличие разных состояний у электронов одного и того же подуровня объясняется различным положением в пространстве плоскостей электронных орбит, а следовательно, и различными «дозволенными» углами поворота каждой из этих орбит в магнитном поле (число дозволенных поворотов орбит одного и того же контура в пространстве и выявит число состояний на данном подуровне).

Общее число дозволенных состояний на всех подуровнях данного квантового (энергетического) слоя всегда равно n^2 , то есть квадрату номера этого слоя.

При изучении конструкции периодической системы мы встречали это число, но удвоенное ($2n^2$): этой алгебраической формуле подчиняется число элементов в любом периоде, где n — малое целое число. Чем же объясняется несовпадение полученных чисел? Не должна ли периодическая система отражать собою тайну строения атомов? Конечно, должна. А если это так, то что это за поправочное число — 2, вытекающее из сличения теории строения атома с периодической системой? Вот вопросы, которые поставили перед собой ученые, дойдя до рассмотренной стадии усложнения представлений об устройстве атома. Ответ был получен путем допущения, вскоре подтвердившегося, что в одном и том же состоянии или в одной «энергетической ячейке» могут находиться два электрона (не более!). Но эти два электрона не вполне идентичны между собой: они имеют каждую особую качественную характеристику, названную спином (по-английски спин — быстрое вращение, веретено).

Спин электрона, (механический и магнитный моменты его) характеризуется четвертым квантовым числом — спиновым (σ). Последнее может принимать лишь два условных значения: $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ или, упрощенно, $+$ и $-$.

В смысле геометрически-модельного представления спин электрона поясняют разным направлением вращения электрона вокруг его собственной оси: а) по часовой стрелке ($+\frac{1}{2}$) и против часовой стрелки ($-\frac{1}{2}$).

Если учитывать возможность наличия в одном состоянии двух качественно отличных электронов, то получится, что максимально допустимое число электронов в каждом квантовом слое составляет $2n^2$, где n — номер данного слоя. Так: в первом слое 2 электрона ($2 \cdot 1^2 = 2$), во втором — 8 эл. ($2 \cdot 2^2 = 8$), в третьем — 18 эл. ($2 \cdot 3^2 = 18$), в четвертом — 32 эл. ($2 \cdot 4^2 = 32$). Так постепенно выявлялась теснейшая связь между периодической системой и строением атомов.

В 1925 г. немецкий ученый Паули, подытоживая на основе изучения спектров картину квантования электронов, то есть распределения их по разным квантовым слоям, «подуровням» и «состояниям» — «ячейкам», сформулировал принцип, рассматриваемый ныне как ключ к пониманию многих сторон периодического закона и периодической системы: «в атоме нет даже двух электронов, которые

имели бы вполне одинаковую полную энергетическую характеристику».

По причине своего негативного характера этот принцип называют иногда **запретом Паули**. Этот «запрет» означает, что любым двум электронам атома «запрещено» быть во всех отношениях похожими друг на друга, что все они дифференцированы и отличаются друг от друга: а) либо нахождением в разных квантовых (энергетических) слоях (то есть различным общим запасом энергии, различным значением главного квантового числа n и различным принципиальным удалением от ядра); б) либо нахождением в разных энергетических подуровнях (то есть различием в энергетической характеристике, различием в значениях побочного квантового числа k , различными формами орбит); в) либо нахождением в разных энергетических состояниях (то есть еще некоторым, хотя и менее значительным, различием в энергетической характеристике, различными «дозволенными» поворотами орбит в магнитном поле); г) либо своим спином как особой качественной характеристикой еще не вполне выясненной природы. Принцип Паули по существу перекликается с известным выражением В. И. Ленина: «электрон так же неисчерпаем, как и атом» (можно ведь понимать под «неисчерпаемостью» многообразие его качественных характеристик в разных условиях, то есть на различном удалении от ядра). Этот принцип поясняет индивидуальность элементов и дискретность свойств их (порционный, скачкообразный характер изменения): ведь у каждого элемента имеется свое особенное распределение электронов по слоям, по подуровням, по «состояниям», по «спину», а также (как это будет показано в гл. 10) свой особенный состав ядра.

§ 4. Вернемся теперь к понятию «порядковый номер элемента» и его физическому смыслу. Еще в 1913 г., используя метод Лауэ, английский ученый Мозели приступил к тщательному изучению спектров лучей Рентгена, полученных от антикатодов, сделанных из различных металлов. Длины волн получавшихся лучей Рентгена измерялись. Исследования показали, что, например, в ряду металлов IV периода от титана (№ 22, Ti) до цинка (№ 30, Zn) длины волн порождаемых этими металлами лучей Рентгена серий K и L

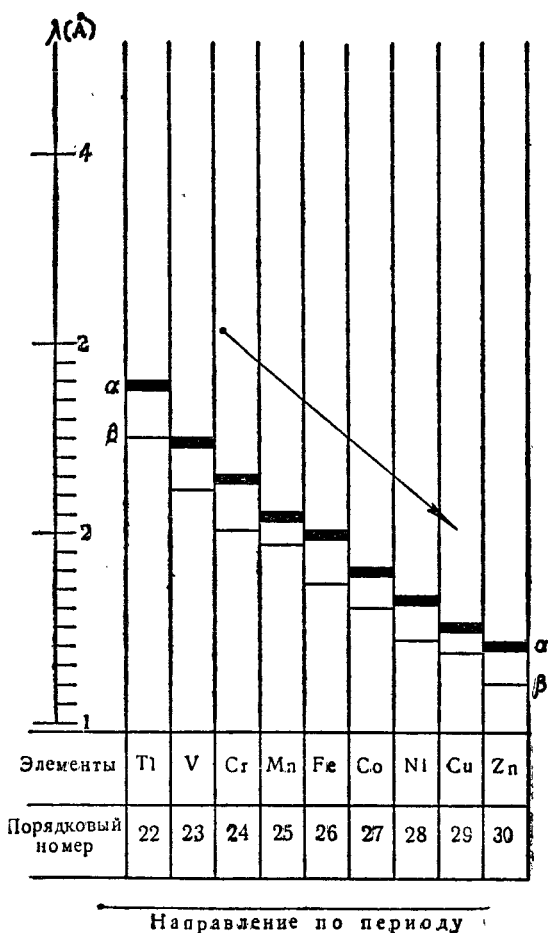


Рис. 27. Смещение линий α и β серии К рентгеновского спектра.

закономерно уменьшаются (рис. 27). Одновременно растут частоты колебаний и энергии этих лучей. Очевидно, имеет место закономерное изменение структуры атома при движении по периоду вправо от одного элемента к другому. При переходе же от элементов IV периода к первому элементу V периода — рубидию (№ 37, Rb) в спектре появляется новая серия линий, что свидетельствует об усложнении

строения атома с каждым новым периодом. И снова при переходе от рубидия к последующим элементам V периода эта новая серия линий перемещается в сторону меньших длин волн. Это была первая важная закономерность, которую подметил Мозели.

Но на этом его исследования не закончились. Рассмотрение спектров лучей Рентгена (рис. 9, б) показало, что наибольшей энергией обладают коротковолновые лучи К-серии. Эта серия, самая простая из всех, состоит из малого числа линий, наиболее яркая из которых обозначается $K\alpha$. Для возбуждения этой серии линий требуется затрата наибольшей энергии, расходуемой, как можно было думать, для

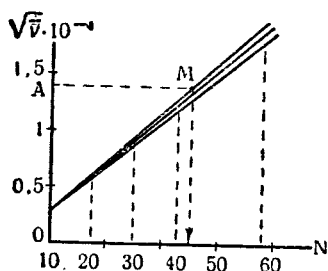


Рис. 28. График закона Мозели (для линий К-серии).

удаления электронов, наиболее близких к ядру. На изучение этой серии Мозели и обратил особое внимание.

По его измерениям оказалось, что квадратные корни из обратных значений длин волн ($\frac{1}{\lambda}$) или из так называемых волновых чисел ν , отвечающих линиям серий К и L рентгеновских спектров, связаны линейной зависимостью

(то есть прямой пропорциональностью) с порядковым номером (N_0) элемента в периодической системе (рис. 28).

(Отметим, что, по Мозели, зависимость между волновыми числами и атомными весами элементов оказалась лишь приблизительно линейной.)

Значение этого закона Мозели (1913) очень велико. Этот закон перенес центр тяжести характеристики атома от атомного веса на порядковый номер (N_0) элемента; показал, что за этим порядковым номером скрывается определенный физический смысл, что порядковые номера — это не простая механическая нумерация элементов в периодической системе, но что они выражают какое-то важнейшее свойство атомов.

Мозели дал метод экспериментальной проверки (по измерению длин волн лучей Рентгена, то есть путем рентгеноспектроскопии) правильности порядкового номера, присвоенного в периодической системе тому или иному элементу, и подтвердил, что данный Менде-

леевым порядок чередования элементов является неизменным и, очевидно, оправданным внутренней структурой атома. Так, кобальт действительно имеет порядковый номер 27, а никель — 28, вопреки их атомным весам (Co — 58,9; Ni — 58,7), требующим обратного порядка; об этом красноречиво говорил график закона Мозели¹. Этот закон позволил проверить общее число мест в каждом периоде, то есть определил «емкость» периодов по элементам и тем самым направил усилия ученых на поиски элементов, еще не открытых, но уже твердо включенных в систему под соответствующими номерами. Отметим, что именно анализ спектров лучей Рентгена привел к открытию элементов: гафния (№ 72, Hf) и рения (№ 75, Re).

В силу сказанного Мозели можно с полным правом отнести к числу ученых — «укрепителей» периодического закона.

Механизм образования спектров лучей Рентгена (рис. 29) несколько отличается от механизма образования оптического спектра. Лучи Рентгена, образующиеся лишь элементами, начиная с № 11 (Na), возникают в результате возбуждения вещества электронами (катодными лучами, термоэлектронами). Под действием последних один из электронов внутренних квантовых слоев атома вылетает со своей орбиты за пределы атома, превращающегося вследствие этого в ион. На место вылетевшего электрона перескакивает один из электронов более отдаленных квантовых слоев. При этом и выделяется квант ($\varepsilon = h\nu$) рентгеновского излучения определенной длины

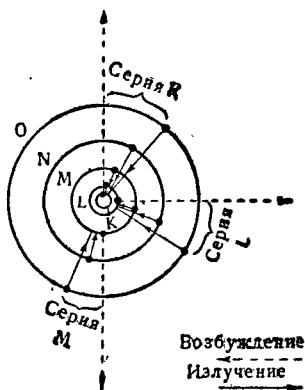


Рис. 29. Схема образования спектра лучей Рентгена.

¹ Чтобы определить точное место в периодической системе (номер) данного элемента, надо получить лучи Рентгена от этого элемента и измерить длину их волны, что приведет к определенному значению $\sqrt{\nu}$. Обозначим это значение — A . Проводим из точки A прямую параллельно оси абсцисс до пересечения с прямой, соответствующей лучу (K_{α} , K_{γ} , K_{β}) этой серии. Получаем новую точку (M). Перпендикуляр, опущенный из нее на ось абсцисс, укажет номер этого элемента (см. рис. 28).

волны, с энергией, равной разности энергий связи с ядром электрона вылетевшего и электрона, его заменившего.

Если за пределы атома вылетает электрон из первого квантового слоя (слоя K) и на его место перескакивает электрон со II—III—IV и т. д. квантовых слоев, то образуются линии серии K рентгеновского спектра, соответствующие наиболее коротковолновым лучам, обладающим наибольшей энергией. Если вылетает электрон из второго квантового слоя (слоя L) и на его место перескакивает электрон с III—IV—V и т. д. квантовых слоев, то образуются линии серии L рентгеновского спектра. И так далее.

Однако, в отличие от случая образования оптического спектра, связь с ядром этого замещающего электрона ослаблена электронами ближайших слоев (э к р а н и р о в а н и е). Поэтому формула для частот рентгеновского излучения, выведенная Мозели, несколько отличается от общей формулы Бора: она учитывает не истинный заряд ядра Z , а э ф ф е к т и в н ы й (кажущийся), то есть $(Z-\alpha)$:

$$\nu = 3,3 \cdot 10^{15} (Z - \alpha)^2 \left(\frac{1}{n_{\text{ближн}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дальн}}^2} \right) \text{сек}^{-1} \dots \quad (16)$$

Так как $\nu = \frac{c}{\lambda}$, то $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \bar{\nu} \text{ см}^{-1}$

(так называемое волновое число). Откуда:

$$\bar{\nu} = \frac{3,3 \cdot 10^{15}}{3 \cdot 10^{10}} (Z - \alpha)^2 \left(\frac{1}{n_{\text{ближн}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дальн}}^2} \right) \text{см}^{-1};$$

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\bar{\nu}} = a(Z - \alpha) \dots, \quad (17)$$

где α — переменный коэффициент пропорциональности, особый для каждой линии и равный произведению $1,1 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{n_{\text{ближн}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дальн}}^2} \right)$; α — поправка на экранирование (для k -серии $\alpha = 1$; для L -серии $\alpha = 7,5$). Эта упрощенная формула и выражает математически графическую зависимость закона Мозели (рис. 28).

Рентгеновские спектры отличаются от оптических не только механизмом образования. Они проще по своей структуре и почти не изменяются, даже если атом элемента входит в химическое соединение. Это ценное качество позволяет широко использовать лучи Рентгена и их спектры для расшифровки внутренней структуры атомов и строения веществ. Рентгеновский спектр атома полностью выявляет его внутреннюю электронную структуру. Поэтому рентгенография является мощным современным средством установления строения веществ.

В 1920 г. английский ученый Чэдвик, рассеивая α - и β -частицы тонкими металлическими пластинками, измеряя кривизну туманных следов («трэков») этих частиц (заснятых на фотопленку при помощи камеры Вильсона), подсчитывая число туманных капелек на 1 см пути пробега их, вычислил массу и скорость движения частиц. Так как углы отклонения также были измерены, равно как и числа отклонявшихся на разные углы частиц, то можно было по формуле Резерфорда (см. гл. 6) вычислить величину положительного заряда ядра Z .

Оказалось, что Z численно с хорошим приближением равен порядковому номеру (№) элемента в периодической системе («менделеевскому числу»), что видно из следующего сопоставления:

Элементы	Медь (Cu)	Серебро (Ag)	Золото (Au)
Порядковый номер (№)	29	47	79
Средн. значение заряда ядра (Z) по Чэдвику	29,3	47	78,7

Тем самым был окончательно вскрыт физический смысл порядкового номера; с этих пор Z наряду с атомным весом W становится важнейшей константой атома.

Отношение $\frac{W}{Z}$, равное ~ 2 для первых 20 элементов системы (исключение — H), в дальнейшем медленно возрастает, достигая у урана (№ 92, U) 2,6.

ГЛАВА VII

СВЯЗЬ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СО СТРОЕНИЕМ АТОМОВ. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ АТОМОВ И ИОНОВ ПО ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

§ 1. При сопоставлении периодической системы с изложенной картиной строения электронной оболочки атомов (периодическая система играла при этом роль маяка, рассеивающего мрак, окутывавший тайну строения атома) были установлены следующие закономерности: 1) число квантовых (энергетических) слоев у атома любого элемента равно номеру периода, в котором находится данный элемент. Так, у атома кальция (IV период) имеются 4 квантовых слоя; у атома радия (VII период) 7 квантовых слоев. 2) Максимальное число электронов в различных квантовых слоях определяется формулой $2n^2$, где n — номер слоя. 3) В самом внешнем квантовом слое атома (номер этого слоя всегда равен номеру периода, в котором находится данный элемент) не может быть более 8 электронов (из коих 2 на s -подуровне, а 6 на p -подуровне). 4) В предвнешнем квантовом слое атома (номер этого слоя всегда на 1 меньше номера периода, в котором находится данный элемент) не может быть более 18 электронов из (коих 2 на s -подуровне, 6 на p -подуровне и 10 на d -подуровне этого же слоя). 5) Между максимальным числом электронов в квантовых слоях и максимальным числом элементов в соответствующих по номеру периодах (и то и другое числа подчиняются одной общей формуле $2n^2$, где n — в первом случае номер слоя, во втором — небольшое целое число) соответствие наблюдается не всегда, что видно из следующей таблицы:

Квантовые слои		Периоды	
№ слоя	Макс. число электронов	№ периода	Макс. число элементов
1	2	I	2
2	8	II	8
3	18	III	8
4	32	IV	18
5	50	V	18
6	72	VI	32
7	98	VII	32 (теор.)

Так как с каждым новым элементом у атома появляется новый электрон, то, казалось бы, понятия «квантовый слой» и «период» должны были бы полностью соответствовать друг другу. Однако соответствие наблюдается только для первых двух квантовых слоев и для первых двух периодов. Далее же формирование периодов идет быстрее, чем формирование соответствующих им по номеру квантовых слоев.

Причина последующего несоответствия заключается в том, что электронная оболочка атома начинает формироваться «не в плановом» порядке. Поясним сказанное.

С точки зрения «плановой» последовательности заполнения электронной оболочки атома электроны, для обеспечения максимальной прочности связи их с ядром, должны были бы размещаться в различных квантовых слоях и подуровнях в порядке, соответствующем постепенному удалению этих слоев и подуровней от ядра. Пользуясь схемой рисунка 25, поясним, каков был бы этот порядок: а) первые 2 электрона занимают ячейку (состояние) s -подуровня первого квантового слоя: слой закончен; б) следующие 2 электрона располагаются в ячейке s -подуровня второго квантового слоя; в) следующие 6 электронов — в трех ячейках p -подуровня второго квантового слоя. Теперь и этот слой закончен; г) следующие 2 электрона располагаются в ячейке s -подуровня третьего квантового слоя; д) следующие 6 — в трех ячейках p -подуровня третьего квантового слоя; е) следующие 10 — в пяти ячейках d -подуровня третьего квантового слоя. Теперь и этот слой был бы закончен;

ж) поэтому следующие 2 электрона расположились бы в ячейке s -подуровня четвертого квантового слоя. И так далее.

И действительно, первые 18 электронов размещаются в «плановой» последовательности так, как это отмечено в пунктах а — б — в — г — д. Но далее «плановый» порядок заполнения нарушается. Так, следующие 2 электрона (19-й и 20-й) «забегают» вперед, в ячейку s -подуровня четвертого квантового слоя (хотя остались еще незаполненными пять ячеек d -подуровня третьего квантового слоя). «Преждевременное забегание» очередных электронов в следующие энергетические слои и отличает фактический порядок заполнения оболочки от «планового», и чем далее идет заполнение, тем эта особенность проявляется ярче. Но если очередной электрон «забежал» в новый квантовый слой (а число слоев всегда равно номеру периода), то, следовательно, «порожденный» этим электроном очередной элемент начинает построение нового периода. Отсюда вывод: периоды формируются быстрее, чем квантовые слои.

Следующие по счету электроны (№ 21—30), возмещающая образовавшийся пробел в заполнении третьего квантового слоя, располагаются в пяти ячейках d -подуровня этого слоя, так сказать «с запозданием»¹.

Должна ли периодическая система элементов, отображающая закон развития материи, отображать фактический порядок размещения электронов в электронной оболочке? Конечно, должна. И она действительно отображает строение атома любого элемента. К сожалению, преподаватели химии этого, как правило, не подозревают. А между тем в показе того, как можно при помощи периодической системы расшифровать строение любого атома (и оболочки, и ядра), состоит одна из важнейших задач изучения химии, одно из важнейших доказательств того, что периодическая система — естественная система.

¹ Неплановый характер заполнения электронами подуровней квантовых слоев объясняется тем, что по мере экранирования (заслонения) ядра электронами его эффективный (кажущийся) заряд становится меньше и последующие электроны, все более и более отталкиваясь предшествующими, отходят от ядра все дальше. По мере возрастания заряда ядра пробелы в построении оболочки ликвидируются, но с запозданием.

Рассмотрим в сопоставлении друг с другом рисунок 30 и периодическую систему элементов. На рисунке 30 изображен фактический порядок заполнения электронами оболочки. Постепенное уменьшение прочности связи

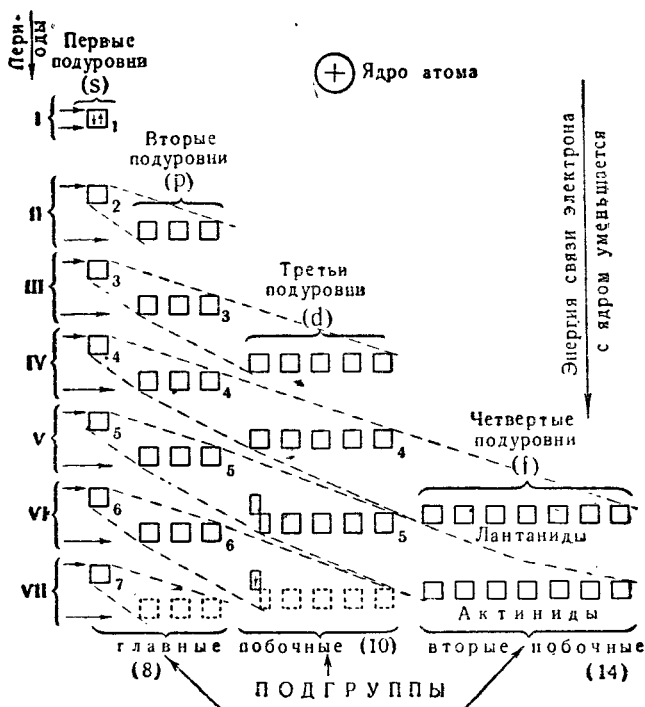


Рис. 30. Схема заполнения очередными электронами подуровней квантовых слоев и соответствующими им элементами — периодами и подгрупп.

I—VII — периоды (горизонтальное направление); 1—7 — Квантовые слои (выделены пунктиром); s — p — d — f — энергетические подуровни квантовых слоев; □ — энергетическая «ячейка» (состояние); вмещает 2 электрона. Порядок заполнения: сверху вниз (удаляясь от ядра) — при переходе со слоя на слой; слева направо — при заполнении ячеек одного данного подуровня.

электронов с ядром показано графически путем постепенного удаления от ядра очередных заполняемых квантовых слоев и их подуровней.

Начнем заполнять электронную оболочку электронами и параллельно периодическую систему элементами.

Первые два электрона располагаются в ячейке *s*-подуровня первого квантового слоя, ближайшего к ядру. Им соответствуют 2 элемента (H — водород и He — инертный газ) первого периода. И слой и период закончены: здесь эти понятия совпадают.

Вторые 2 электрона расположатся в ячейке *s*-подуровня второго квантового слоя. Им соответствуют элементы II периода главных подгрупп I и II групп: Li и Be. Следующие 6 электронов расположатся в трех ячейках *p*-подуровня второго квантового слоя. Им соответствуют элементы II периода, расположенные в остальных шести главных подгруппах: B — C — N — O — F и Ne. (В главе 3 отмечалось, что элементы главных подгрупп I и II групп несколько отличаются от элементов последующих шести главных подгрупп некоторыми особенностями в устройстве их электронной оболочки; какими — теперь ясно: первые относятся к *s*-семейству, вторые — к *p*-семейству.) Второй квантовый слой и второй период закончены: и здесь эти понятия совпадают.

Следующие два электрона расположатся в ячейке *s*-подуровня третьего квантового слоя. Им соответствуют элементы III периода главных подгрупп I и II групп: Na и Mg. Следующие 6 электронов расположатся в трех ячейках *p*-подуровня третьего квантового слоя. Им соответствуют элементы III периода остальных шести главных подгрупп: Al — Si — P — S — Cl и Ar.

Обратите внимание: III период закончен, а третий квантовый слой еще не закончен. Здесь и в дальнейшем эти понятия уже не совпадают.

Следующие два электрона расположатся в ячейке *s*-подуровня четвертого квантового слоя. Им соответствуют элементы IV периода главных подгрупп I и II групп: K и Ca.

Подведем некоторые итоги. Все рассмотренные элементы (1—20) находятся в главных подгруппах. Что же такое «элемент главной подгруппы» с точки зрения строения атома? В чем «физический смысл» этого понятия? Почему главных подгрупп по счету 8?

Из сказанного ясно, что у элементов главных подгрупп очередной электрон направляется либо в ячейку *s*-подуровня (у элементов первых двух главных подгрупп), либо в ячейку *p*-подуровня (у элементов остальных шести

главных подгрупп) в внешнего квантового слоя (номер которого отвечает номеру периода). Так как на s -подуровне имеется лишь одна ячейка, а на p -подуровне три (всего 4) и так как в одной ячейке могут расположиться лишь два электрона, то во внешнем квантовом слое не может быть более восьми электронов; отсюда и число главных подгрупп (восемь).

Поставим перед собой обратную задачу. Нельзя ли, пользуясь только периодической системой и используя отмеченную закономерность, построить оболочку атома элемента главной подгруппы, например кальция? Очевидно, можно. Выписываем показатели этого элемента из периодической системы: № — 20 (общее число электронов 20); период — IV (число квантовых слоев 4); группа — II (число валентных электронов 2); подгруппа — главная (очередной электрон — 20-й — займет ячейку s -подуровня внешнего слоя, то есть четвертого). Проанализируем в свете сделанных выводов все элементы от № 1 (H) до № 20 (Ca) включительно в порядке их расположения в системе, помня, что с каждым очередным элементом в оболочке появляется очередной электрон. А куда он направляется — нам подсказывает периодическая система.

Очевидно, первые 2 электрона (у H и He) мы направим в s -подуровень первого слоя; вторые два (у Li и Be) — в s -подуровень второго слоя; следующие 6 (у B, C, N, O, F и Ne) — в p -подуровень второго слоя; следующие 2 (у Na и Mg) — в s -подуровень третьего слоя; следующие 6 (у Al, Si, P, S, Cl и Ar) — в p -подуровень третьего слоя. Последние 2 электрона (у K и Ca) мы направим в s -подуровень четвертого слоя.

Подытоживая, получим распределение электронов по квантовым слоям: $2/8/8/2$ и даже по подуровням:

$1s^2|2s^22p^6|3s^23p^6|4s^2$. Такое детализированное распределение называется электронной формулой. (Арабские цифры указывают номер квантового слоя, верхние цифры при буквах s, p, d, f — число электронов на этих подуровнях; стрелка указывает, на какой подуровень и какого квантового слоя вступил очередной электрон; подчеркнуты валентные электроны.)

Итак, по месту элемента в периодической системе можно во всех деталях

построить электронную оболочку его атома (пока мы это доказали на примере элемента главной подгруппы). Отметим еще, что у любого элемента главной подгруппы валентны лишь электроны внешнего слоя.

Продолжим заполнение электронной оболочки электронами, а периодической системы — элементами.

Из рисунка 30 мы видим, что следующие 10 электронов расположатся в пяти ячейках d -подуровня третьего квантового слоя, оставшегося еще не достроенным. Этим электронам соответствуют 10 элементов IV периода, находящиеся все в побочных подгруппах (№ 21, Sc,—Ti,—V,—Cr,—Mn,—Fe,—Co,—Ni,—Cu,—№ 30, Zn). Что же такое «элемент побочной подгруппы» с точки зрения строения атома? Почему побочных подгрупп по счету 10? Из сказанного следует, что у элементов побочных подгрупп очередной электрон направляется в d -ячейки предвнешнего квантового слоя (номер которого на единицу меньше номера периода, в котором находится элемент). Эти элементы относятся к d -семейству. На d -подуровне имеется всего пять ячеек, в каждой могут расположиться лишь два электрона. Очевидно, число побочных подгрупп, отвечающих этим электронам, — 10. Следующие шесть электронов направляются в три ячейки p -подуровня четвертого слоя. Очевидно, они должны «породить» элементы главных подгрупп, начиная с третьей. И действительно, этим электронам соответствуют элементы главных подгрупп: Ga,—Ge,—As,—Se,—Br,—Kr.

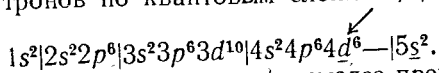
IV период закончен, четвертый квантовый слой еще нет. Снова — несоответствие. Следующие два электрона расположатся в ячейке s -подуровня пятого квантового слоя (снова «забегание» вперед!). Им соответствуют элементы V периода главных подгрупп I и II групп: Rb и Sr. Следующие 10 электронов займут 5 ячеек d -подуровня четвертого слоя (слой этот еще не достроен). Очевидно, они должны «породить» 10 элементов побочных подгрупп. И действительно, этим 10 электронам соответствуют элементы побочных подгрупп IV периода: № 39 Y,—Zr,—Nb,—Mo,—Tc,—Ru,—Rh,—Pd,—Ag,—№ 48 Cd. Четвертый квантовый слой еще и теперь не достроен: в нем остались незаполненными 7 ячеек f -подуровня. Тем не менее следующие 6 электронов направляются в 3 ячейки p -подуровня пятого кванто-

вого слоя. Им соответствуют элементы V периода остальных главных подгрупп: In,— Sn,— Sb,— Te,— J,— Xe. V период закончен, четвертый квантовый слой еще нет, пятый квантовый слой только начат.

Снова поставим перед собой обратную задачу. Как построить на основе периодической системы оболочки какого-либо элемента побочной подгруппы, например рутения (Ru)?

Выписываем показатели этого элемента: № 44 (число электронов равно 44); период V (число квантовых слоев пять); группа VIII (число валентных электронов должно быть 8; впрочем, для VIII группы это соблюдается не всегда); подгруппа «побочная» (очередной электрон 44-й займет «ячейку» d -подуровня предвнешнего квантового слоя, то есть четвертого). Применим тот же прием рассуждения: проанализируем в порядке их расположения в системе все элементы от № 1 (H) до № 44 (Ru) включительно, устанавливая, куда направляться их очередные электроны. Так как мы уже вывели электронную формулу кальция, а каждый последующий элемент включает в себе электронную конфигурацию предыдущих, то начнем рассуждение от кальция. Мы записали для него: $2/8/8/2$ или $1s^2|2s^22p^6|3s^23p^6—|4s^2$.

Следующие 10 элементов IV периода (№ 21, скандий, Sc — № 30, цинк, Zn) находятся все в побочных подгруппах. Мы и направим их 10 очередных электронов в d -подуровень третьего квантового слоя; теперь этот слой закончен. Следующие 6 элементов IV периода (№ 31, Ga — № 36, Kr) находятся в главных подгруппах III и последующих групп. Их электроны мы направим в p -подуровень четвертого слоя. Далее следуют два элемента V периода (№ 37, Rb — № 38, Sr), расположенные в главных подгруппах I и II групп: оба их электрона займут s -подуровень пятого слоя. Далее следует ряд элементов V периода побочных подгрупп (№ 39, Y — № 44, Ru). Их очередные электроны — в числе 6 — мы направим в d -подуровень четвертого квантового слоя. Подытоживая сказанное, получаем распределение электронов по квантовым слоям: $2/8/18/8+\square/2$, или, точнее:



Сделаем теперь уже смелее прежний вывод: по месту элемента в системе можно во всех подробностях изобразить строение его электронной оболочки. Это ли не парадоксально, если учесть, что, создавая систему, Менделеев смот-

рел на атом как на мельчайшую простую частицу вещества? И тем не менее, благодаря подсознательному диалектико-материалистическому подходу к поставленной им перед собой задаче, он создал систему, действительно отображающую великий и сложный закон развития материи.

На примере рутения отметим, что у элементов побочных подгрупп (за исключением элементов побочной подгруппы II группы) валентны не только электроны внешнего слоя, но и часть электронов предвнешнего. Общее число валентных электронов из этих двух слоев, как правило, равно номеру группы. (Но есть и исключения, см. гл. 3.)

Продолжим построение. Мы дошли до элемента № 54 (Xe). Следующие два электрона расположатся в ячейке s -подуровня шестого квантового слоя. (Новое «забегание» вперед! Имеются еще незаполненный f -подуровень четвертого слоя, незаполненные подуровни пятого слоя, а очередные электроны «спешат» все дальше!) Им соответствуют элементы VI периода главных подгрупп I и II групп: Cs и Ba. Следующий очередной электрон расположится в одной из ячеек d -подуровня пятого слоя: следовательно, ему должен соответствовать элемент побочной подгруппы. Ему и соответствует элемент побочной подгруппы III группы № 57 (La). Следующие же 14 электронов расположатся в 7 ячейках f -подуровня четвертого квантового слоя. Им соответствуют 14 элементов VI периода (№ 58, Ce — № 71, Lu), названных лантанидами. Это — элементы третьей категории (вторых побочных подгрупп), принадлежащие к с е м е й с т в у f .

После того как все ячейки f -подуровня четвертого квантового слоя заполнятся электронами, очередные 9 электронов направятся в ячейки d -подуровня пятого квантового слоя. Очевидно, они должны «породить» элементы побочных подгрупп VI периода. И действительно, элементы № 72 (Hf), — Ta, — W, — Re, — Os, — Ir, — Pt, — Au, — № 80 (Hg) находятся в VI периоде в побочных подгруппах.

Следующие шесть электронов направятся в три ячейки p -подуровня шестого (то есть внешнего) квантового слоя. Им соответствуют шесть элементов главных подгрупп VI периода Tl, — Pb, — Bi, — Po, — At, — Rn. На этом шестой период заканчивается. Заметим, что из пятого квантового слоя заполнены пока только подуровни s , p и d .

Следующие два электрона расположатся в «ячейке»

s -подуровня седьмого слоя. Им соответствуют два элемента VII периода главных подгрупп I и II групп: № 87 (Fr) и № 88 (Ra). Следующий электрон, подобно электрону лантана, расположится в одной из ячеек d -подуровня шестого квантового слоя. Ему должен соответствовать элемент побочной подгруппы. Это элемент № 89 (Ac). Последующие электроны, подобно электронам лантанидов, направляются в 7 ячеек f -подуровня пятого квантового слоя. Это — электроны элементов, аналогичных лантанидам, названных актинидами. Теоретически их должно быть 14; пока известно только ~~14~~ № 90 (Th), — Pa, — U, — Np, — Pu, — Am, — Cm, — Bk, — Cf, — ~~At~~ № 103. На этом периодическая система пока заканчивается. *Кл — 6d²*

К третьей категории, то есть к элементам вторых побочных подгрупп, или к семейству f , относятся и актиниды. Особенность элементов этого семейства та, что у них очередной электрон располагается в f -подуровне предпредвнешнего квантового слоя (номер которого на две единицы меньше номера периода, в котором находится данный элемент). Их валентные электроны могут находиться уже в трех внешних слоях.

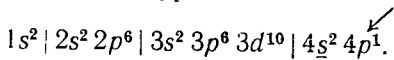
Проделанный нами подробный разбор порядка заполнения электронами электронной оболочки атомов в сопоставлении с порядком заполнения элементами периодической системы имеет целью приучить смотреть на символы элементов в системе в то же время и как на электроны, постепенно удаляющиеся (сверху вниз по таблице) от ядра, а на расстановку символов элементов по периодам и по подгруппам (то есть на место их в системе) — как на указание того, в каком слое и в каком подуровне располагается соответствующий каждому элементу его очередной электрон. При известном навыке можно без труда строить электронную оболочку не только по квантовым слоям, но и по подуровням для любого элемента, руководствуясь периодической системой как гениальной структурограммой атома.

§ 2. Тесную связь между строением атома любого элемента и периодической системой можно отобразить и графически (см. в конце книги радиально-круговой график периодической системы). В центре изображено ядро переменного состава (в зависимости от номера элемента); вокруг него располагаются электроны, постепенно распределяясь

по квантовым слоям и подуровням в соответствии с рассмотренным фактическим порядком заполнения электронной оболочки. Так как каждому очередному электрону соответствует очередной элемент, то из подобного расслоения электронов логически и естественно «вырастает» периодическая система элементов. Подгруппы элементов (они же подгруппы электронов) изображены на радиусах, периоды, квантовые слои и подуровни — по окружностям.

Общее число подуровней, заполняемых очередными электронами всех элементов, соответствует общему числу подуровней на рисунке 30. Вся распланировка элементов по группам и по подгруппам отвечает в точности системе Менделеева. На основе этого радиально-кругового графика можно легко составить электронную формулу любого элемента.

Предположим, надо составить таковую для галлия (№ 31, Ga). Очевидно, нас интересуют только первые 31 электрон, а они распределены вокруг ядра в следующем порядке постепенного удаления от него: первый квантовый слой — *s*-подуровень — 2 эл.; второй квантовый слой *s*-подуровень — 2 эл.; *p*-подуровень — 6 эл.; третий квантовый слой *s*-подуровень — 2 эл.; *p*-подуровень — 6 эл.; четвертый квантовый слой *s*-подуровень — 2 эл.; снова третий квантовый слой *d*-подуровень — 10 эл.; снова четвертый квантовый слой *p*-подуровень — 1 эл. Подытоживаем:



При подобном изображении периодической системы удается избежать некоторых «неувязок», присущих шахматно-клеточной форме таблицы. Так, типичные металлы (щелочные) и типичные неметаллы (галогены) удастся и графически противопоставить друг другу. Между их радиусами — подгруппами — отложены вниз инертные газы, что подчеркивает «нейтральность» их. Водород, помещенный на общем диаметре (щелочные металлы — галогены), может быть отнесен и к тем и к другим одновременно, в соответствии с современными представлениями; равным образом и подгруппа меди может быть отнесена и к I и к VIII группам в соответствии со взглядами Менделеева. В систему органически включены лантаниды и актиниды. Большинство из них поставлены вне определенных групп; однако некоторые из них можно безоговорочно разместить по группам системы

в соответствии с проявляемой ими максимальной валентностью, но уже в качестве элементов вторых побочных радиусов — подгрупп: № 58 (Ce) и № 90 (Th) — в IV группе; № 71 (Lu) и № 103 (еще не открыт) — в III группе.

Элементы одной и той же подгруппы и элементы разных подгрупп одной и той же группы соединены друг с другом линиями разного характера, чем отображается большая или меньшая степень родства элементов между собой. Например, элементы подгруппы углерода:

N ₆	6	C	2	4				
N ₁₂	14	Si	2	8	4			
N ₆	32	Ge	2	8	18	4		
N ₆	50	Sn	2	8	18	18	4	
N ₆	82	Pb	2	8	18	32	18	4

в атомном состоянии являются полными аналогами (имеют по 4 валентных электрона). Но в состоянии ионов максимальной зарядности (+4) их оболочки не аналогичны: у первых двух ионы имеют оболочку инертных газов; у остальных менее устойчивую 18-электронную оболочку, то есть по существу эта подгруппа делится на две части: а) С и Si; б) Ge, Sn, Pb. (Первые 2 элемента — полные аналоги, то есть аналоги и в атомном и в ионном состояниях; остальные 3 — между собой также полные аналоги, но с первыми двумя — аналоги неполные.)

Или, например, элементы разных подгрупп одной и той же группы: $\text{Cl} - 2/8/\underline{7}$ и $\text{Mn} - 2/8/8 + \underline{5}/\underline{2}$. В атомном состоянии их нельзя назвать электронными аналогами; они находятся в разных подгруппах. Но в состоянии ионов максимальной зарядности ($+7$), отвечающей номеру группы, они аналоги, так как ионы Cl^{7+} и Mn^{7+} имеют оболочку инертных газов ($2/8$ и $2/8,8$). Аналогичны и соединения, содержащие эти ионы, например кислоты: хлорная HClO_4 и марганцевая HMnO_4 . Подобных оттенков в степени родства элементов имеется много, и их можно изобразить графически, что облегчает понимание сходства и различия свойств разных элементов.

Рассмотренный порядок квантования электронов иногда осложняется так называемым «провалом электрона», наблюдаемым у некоторых элементов. Так, распределяя электроны у

хрома (№ 24, Cr) в соответствии с рисунком 30, мы получим: $2/8/8 + 4/2$. Фактически же распределение электронов у хрома несколько иное: $2/8/8 + 5/1$. Атом хрома как бы «спешит» поскорее заполнить пропущенный $\bar{d}$ -подуровень предвнешнего квантового слоя за счет переброски («провала») одного s -электрона с четвертого квантового слоя на третий. На общем числе валентных электронов (у Cr—6) это не отражается, и при выводе электронной формулы «провал» электрона можно не учитывать, тем более, что у одного из последующих элементов «провал» всегда возмещается обратным переходом электрона.

§ 3. Рассмотрим подробнее порядок заполнения электронами ячеек различных подуровней и слоев по схеме рисунка 30. Этот порядок подчиняется правилу Гунда, вытекающему из рассмотрения спектров: электроны в пределах данного подуровня располагаются сначала каждый в отдельной ячейке в виде «холостых» (валентных!) электронов. Когда же все ячейки данного подуровня окажутся занятыми, начинается уплотнение этих «холостых» электронов вновь приходящими, то есть «спаривание».

«Спаренные» электроны обязательно должны обладать противоположными спинами; в силу специфического квантово-механического взаимодействия таких электронов и замыкания их магнитных полей (электроны с разными спинами подобны двум разноименным магнетикам) они взаимно связывают друг друга, то есть нулевые валентны. Подведением энергии извне их можно разъединить, сделать вновь «холостыми» (валентными), но для этого необходимо наличие свободных ячеек в том же или в близком по своей энергии подуровне.

Последовательность размещения очередных электронов по ячейкам подуровней s , p и d первых квантовых слоев дана на рисунке 31. Обращает на себя внимание наличие двух пар «спаренных» электронов у бериллия (№ 4, Be). Однако бериллий не инертен: его спаренные электроны s -подуровня второго квантового слоя при некотором возбуждении легко разъединяются (в этом же слое имеются «запасные» ячейки близкого p -подуровня) и у него образуются два «холостых» электрона. Сказанное относится и к углероду (№ 6, C), в нормальном состоянии двухвалентному (2 «холостых» p -электрона), но который при некотором возбуждении за счет разъединения двух электронов s -подуровня второго квантового слоя (есть свободная p -ячейка в этом же слое!) становится четырехвалентным.

При сравнении между собой распределения электронов у атомов N и P, O и S, F и Cl бросается в глаза, что первые элементы этих пар имеют соответственно 3—2—1 «холостых» электронов. Поэтому нормальные максимумы валентности этих элементов: 3 (у азота) — 2 (у кислорода) — 1 (у фтора). Максимальная же валентность их аналогов (P, S и Cl), определяемая общим числом «холостых» электронов (с учетом и возможного разъединения «спаренных»), — 5 (P) — 6 (S) — 7 (Cl).

Разница между элементами малых (II и III) периодов выявляется из таблицы VII. В нормальном состоянии

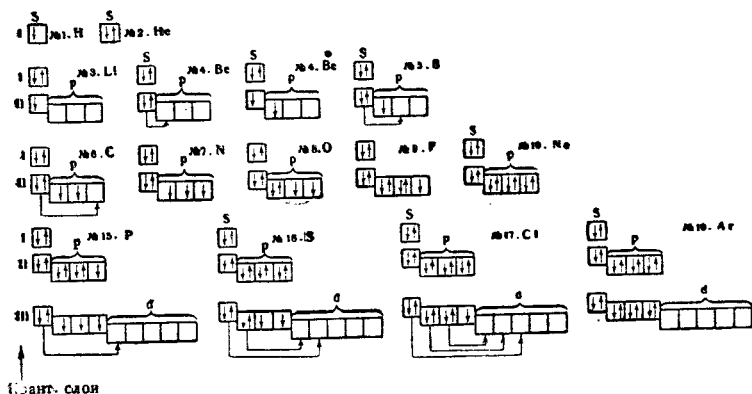


Рис. 31. Порядок заполнения электронами «ячеек» подуровней. Валентность — как функция «распаривания» электронов (звездочкой отмечены возбужденные атомы; косыми стрелками указано «распаривание» электронов).

валентность элементов одной и той же группы в обоих периодах одинакова. Валентность же в возбужденном состоянии, то есть максимальная, для элементов V—VI—VII групп III периода соответствует номеру группы, чего нельзя сказать про элементы тех же групп II периода: III период более типичен, чем II.

Переменную валентность, связанную с общим числом «холостых» электронов атома, образующихся при его последовательном возбуждении, называют с п и н - в а л е н т н о с т ью. Рисунок 31 поясняет наличие у одних элементов (например, у серы) лишь четной с п и н - в а л е н т н о с т и 2—4—6 (окислы: SO , SO_2 , SO_3), у других

Таблица VII

Сопоставление элементов II и III периодов

Г р у п п ы →	I	II	III	IV	V	VI	VII	0 (VIII)
Валентность в возбужденном состоянии	1	2	3	4	3	2	1	0
II период. Элементы →	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Валентность в нормальном состоянии	1	0	1	2	3	2	1	0
III период. Элементы →	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Валентность в возбужденном состоянии	1	2	3	4	5	6	7	0

(например, у хлора) — нечетной (окислы: Cl_2O — Cl_2O_3 — Cl_2O_5 — Cl_2O_7). Причина заключается в последовательности разъединения «спаренных» электронов. «Спаренность» всех электронов у атомов инертных газов приводит, повидимому, к такому дополнительному взаимоупрочнению пар, что разъединение электронов практически невозможно даже при наличии в том же слое запасных «ячеек» (например, у № 18, Ar — запасных d -«ячеек» третьего слоя).

Все элементы периодической системы с электронно-динамической точки зрения, развитой последовательно русскими учеными С. В. Даниным (1912) и Л. В. Писаржевским (1914), можно разбить на 3 категории:

1. Инертные элементы. Все это — газы. Атомы их имеют во внешнем квантовом слое либо 2 (He), либо 8 (все остальные) электронов. Их устойчивый внешний слой, состоящий целиком из спаренных электронов, является своего рода «защитным» слоем. Атомы их химически недействительны (нульвалентны). Для разъединения, например, электронной пары у гелия с переводом одного электрона на s -подуровень второго слоя необходима затрата большой энергии (460 ккал/г-а), не окупаемой тепловым эффектом любой реакции соединения за счет этих разъединенных электронов: атомам инертных газов так сказать «энергетически невыгодно» участвовать в реакциях. Атомам остальных элементов присуще свойство путем присоединения «недостающих» или отдачи «лишних» электронов приобретать эту устойчивую электрон-

ную конфигурацию или приближаться к ней (в этом основная причина соединения атомов в молекулы).

2. Элементы-восстановители (металлы). Атомы их более или менее легко отдают некоторое число своих электронов, переходя в положительные ионы различной зарядности по схеме $\text{Э}^0 - n.e \rightarrow \text{Э}^{n+}$. Это — «доноры» электронов. К ним в основном относятся элементы, имеющие во внешнем квантовом слое 1—2—3—(4) электрона (исключение: водород — Н, гелий — Не, бор — В), то есть элементы главных подгрупп I—II—III и отчасти IV групп; все элементы побочных подгрупп; все лантаниды и актиниды.

3. Элементы-окислители (неметаллы или металлоиды). Атомы их легко принимают некоторое число новых электронов, переходя в отрицательные ионы различной зарядности по схеме: $\text{Э}^0 + n.e \rightarrow \text{Э}^{n-}$. Это — «акцепторы» электронов. К ним в основном относятся элементы, имеющие во внешнем квантовом слое (4)—5—6—7 электронов, то есть элементы главных подгрупп IV—V—VI—VII групп (плюс Н и В). Однако их атомы могут и отдавать полностью или частично свои внешние электроны, проявляя восстановительную способность, типичную для элементов-металлов. С этой точки зрения можно называть их металлоидами (металлоподобными). Лишь кислороду и особенно фтору восстановительная способность практически не свойственна. Это — два «настоящих» неметалла.

К понятиям «металл» и «неметалл» можно подходить и с точки зрения типа кристаллических решеток (металлическая — у металлов, атомная или молекулярная — у неметаллов), и с точки зрения характера низших окислов и гидратов их (у металлов — основной характер, у неметаллов — кислотный, у элементов промежуточной природы — амфотерный). Выводы, сделанные с различных точек зрения, не всегда совпадают; так, олово и свинец — металлы по структуре простых веществ, отвечающих этим элементам, и неметаллы по способности их атомов принимать электроны. Переход от одного полюса свойств (металлическость) к другому (неметаллическость) совершается от элемента к элементу постепенно и отнести однозначно некоторые элементы к той или другой категории не всегда возможно. Попытки четкого разграничения элементов на металлы и неметаллы следует в принципе считать метафизи-

ческими. Почти всем элементам в большей или меньшей степени присуща амфотерность — в широком понимании этого слова.

Атомы различных элементов имеют разные объемы, более или менее закономерно изменяющиеся по периодической системе в разных направлениях. Так, сверху вниз по любой главной подгруппе, в связи с увеличением числа квантовых слоев, радиус атомов резко увеличивается. Поэтому, атом франция (№ 87, Fr, I гр.) больше атома лития (№ 3, Li); атом астатина (№ 85, At, VII гр.) больше атома фтора (№ 9, F). Слева направо по любому периоду, в связи с постепенным возрастанием положительного заряда ядра при одном и том же числе квантовых слоев у всех элементов периода, электронная оболочка сжимается и радиус атома уменьшается; поэтому атом фтора (№ 9, F, II период) меньше атома лития (№ 3, Li); атом астатина (№ 85, At, VI период) меньше атома цезия (№ 55, Cs).

Несколько сложнее закономерность изменения объемов атомов у элементов побочных подгрупп. Здесь радиус атома увеличивается при переходе от верхнего элемента подгруппы к расположенному под ним, а далее вниз остается почти без изменения. Это — влияние «лантанидного сжатия» (последовательного уменьшения объема атомов у лантанидов, предшествующих девяти нижним элементам побочных подгрупп). Поэтому, атом титана Ti (побочная подгруппа IV гр.) меньше атомов циркония (Zr) и гафния (Hf), одинаковых по размеру; атом никеля Ni (побочная подгруппа VIII гр.) меньше атомов палладия (Pd) и платины (Pt), одинаковых по размеру (рис. 32).

Если сравнить между собой атомы элементов, расположенных в периодической системе наискось друг от друга (диагональное направление, см. гл. 3), то окажется, что атомы их часто близки по объему, что предопределяет и некоторую близость их свойств, например атомы лития (I гр., II период) и магния (II гр., III период); атомы натрия (I гр., III период) и кальция (II гр., IV период).

В отношении ионов элементов отметим, что радиусы положительных ионов всегда меньше радиусов соответствующих им атомов и при том тем меньше, чем выше

зарядность иона. Так, радиус атома Fe—1,27 Å, радиус иона Fe²⁺—0,83 Å, радиус иона Fe³⁺—0,67 Å. Радиусы же отрицательных ионов всегда больше радиусов атомов. Так, радиус атома S—1,04 Å, радиус иона S²⁻—1,73 Å (радиус иона S⁶⁺—0,34 Å). Если рассматривать ионы одного знака (например, положительные) и одинаковой зарядности, то закономерности изменения их по разным направлениям периодической системы аналогичны рассмотренным для атомов. Для ионов предельной зарядности мы также отметим наблюдаемую иногда близость их размеров при расположении по диагонали. Так, радиус Li⁺—0,78 Å, радиус Mg²⁺—0,78 Å, радиус Sc³⁺—0,83 Å. Это обстоятельство очень важно для понимания ряда вопросов (изоморфизма, строения сплавов и др.).

§ 4. Химические реакции проходят при участии электронов и связаны либо с полной отдачей или приобретением их, либо с частичным оттягиванием их атомами и ионами. Важно знать, какие же факторы влияют на поведение электрона в атоме. Оно, оказывается, зависит: а) от радиуса атома (иона), б) от величины положительного заряда ядра и в) от «экранирования» (заслонения этого ядра другими электронами). Рассмотрим первые два фактора. Чем больше радиус атома (иона), тем меньше притяжение электрона к ядру (при одинаковой величине заряда), тем легче оторвать электрон от атома, тем больше восстановительная способность атома. Чем меньше радиус атома (иона), тем больше притяжение электрона к ядру (при одинаковом заряде ядра), тем труднее оторвать электрон от атома, тем меньше восстановительная способность. Присоединить же новый (чужой) электрон к атому в первом случае труднее (окислительная способность меньше), во втором легче (окислительная способность больше).

Аналогично, увеличение положительного заряда ядра (при одинаковом размере атома или иона) ведет к уменьшению восстановительной способности и возрастанию окислительной. И наоборот.

Еще С. В. Даин предложил качественно оценивать окислительную и восстановительную способности атомов по их положению в периодической системе, а именно: при соединении элементов одной подгруппы (SO) выше стоящий (O) играет роль окислителя, ниже стоящий (S) — восстановителя; при соединении же элементов одного периода (CF_4) окислителем является элемент, расположенный правее (F), восстановителем — левее (C). На основе этого метода нельзя определить взаимную роль элементов разных подгрупп и разных периодов (HF ? PBr_3 ?). Это можно сделать лишь на основе количественной оценки этих свойств атома по величинам энергии ионизации и сродства к электрону.

Энергия ионизации — это затрата энергии в ккал/г-а на отрыв от атома одного (первого) электрона. Это — мера восстановительной способности атома: чем меньше энергия ионизации, тем металличеснее атом (более сильный восстановитель), и наоборот: чем больше энергия ионизации, тем менее металличес атом (более слабый восстановитель). Вместо энергии ионизации иногда пользуются эквивалентным ей ионизационным потенциалом, выраженным в электрон-вольтах (ev); $1\text{ }ev/\text{атом} = 23,06\text{ ккал/г-а}^1$.

Сродство к электрону — это энергия в ккал/г-а, выделяющаяся при присоединении к атому одного нового электрона. Это — мера окислительной способности атома: чем больше сродство к электрону, то есть чем легче атом присоединяет новый электрон, тем он неметалличеснее (более сильный окислитель).

Очевидно, что чем больше арифметическая сумма энергии ионизации и сродства к электрону, тем неметалличеснее (электроотрицательнее) атом, и наоборот. Эта сумма, или электроотрицательность (Э. О.), элемента является константой, выражен-

¹ Оторвать от атома второй электрон труднее, чем первый; оторвать третий труднее, чем второй, и т. д. (влияние избытка положительного заряда, все возрастающего по мере отрыва электронов одного за другим). Так, ионизационный потенциал (в ev) у лития составляет: 1-й (отрыв первого электрона) — 5,39, 2-й (отрыв электрона уже из К-слоя) — 75,62!; у бора: 1-й — 8,30; 2-й — 25,12; 3-й — 37,92; 4-й (отрыв электрона из К-слоя) — 259,31! Резкий скачок в изменении потенциалов соответствует отрыву электрона из нового, более глубокого слоя.

ной в ккал/г-а, характеризующей данный элемент в целом.

Поясним сказанное. Энергия ионизации фтора составляет (-415 ккал/г-а.) Такое количество теплоты надо затратить, чтобы оторвать по одному электрону у всех атомов фтора, имеющих в 19 г этого вещества. Сродство к электрону фтора составляет ($+95$ ккал/г-а). Такое количество теплоты выделится при присоединении одного электрона ко всем атомам фтора, взятых в количестве 19 г. Э. О. фтора составляет $415 + 95 = 510$ ккал/г-а. Выше этого значения Э. О. не имеет ни один элемент: фтор самый электроотрицательный из них.

Энергия ионизации лития составляет ($-123,5$) ккал; его сродство к электрону (вычисленное косвенным путем) очень мало ($\sim +5$) ккал. Э. О. лития составляет ~ 128 ккал/г-а¹. Если Э. О. лития (128 ккал) принять за единицу и сравнить с ней Э. О. других элементов, то получится более простой и удобный для сравнения ряд цифр — относительных Э. О. (табл. VIII).

Таблица VIII
Электроотрицательность элементов относительная

Li = 1						
		H —2,1				
Li —1	Be —1,5	B —2	C —2,5	N —3	O —3,5	F —4
Na —0,9	Mg —1,2	Al —1,5	Si —1,8	P —2,1	S —2,5	Cl —3
K —0,8	Ca —1	Se —1,3	Le —1,7	As —2	Se —2,4	Br —2,8
Rb —0,8	Sr —1	Y —1,3	Sn —1,7	Sb —1,8	Te —2,1	J —2,4
Cs —0,7	Ba —0,9	—	Pb —1,6			

Электроотрицательность фтора составит при этом ~ 4 согласно пропорции $128—1; 510—x$. Откуда $x = \frac{510}{128} \approx 4$.

Сопоставляя эти значения, можно сравнить природу двух элементов, расположенных в разных подгруппах

¹ Наименьшую величину Э. О. должен иметь франций — наименее электроотрицательный из всех элементов (наиболее электроположительный).

и в разных периодах. Так, например, видно, что фосфор, теллур и водород имеют в целом одинаковую природу ($\Sigma O = 2,1$).

Если рассматривать элементы любой главной подгруппы периодической системы сверху вниз, то в связи с отмеченным выше возрастанием числа квантовых слоев радиусы атомов возрастают, энергия ионизации уменьшается, восстановительная активность (металличность) увеличивается. В главных подгруппах неметаллов в обратном направлении (снизу вверх) в связи с уменьшением числа квантовых слоев и радиусов атомов растет сродство к электрону, то есть увеличивается окислительная способность (неметалличность). Сказанное иллюстрируется на примере подгрупп: лития (I гр.) и фтора (VII гр.) (табл. IX, а, б).

Таблица IX

Изменение свойств щелочных металлов и галогенов
сверху вниз по подгруппам

а

Порядковый номер (Z)	Символ элемента	Название	Распределение электронов по квантовым слоям	Радиус атома в Å	Энергия ионизации в ккал/моль	Общая характеристика
3	Li	Литий	2/1	1,57	123,5	Растет восстановительная активность (металлическость) ↓
11	Na	Натрий	2/8/1	1,92	117,7	
19	K	Калий	2/8/8/1	2,36	99,5	
37	Rb	Рубидий	2/8/18/8/1	2,53	95,8	
55	Cs	Цезий	2/8/18/18/8/1	2,74	89,2	
87	Fr	Франций	2/8/18/32/18/8/1	?	?	
Среднее				105,1		

б

Порядковый номер (Z)	Символ элемента	Название	Распределение электронов по квантовым слоям	Радиус атома в Å	Энергия ионизации в ккал/моль	Сродство к электрону (ккал/моль)	Общая характеристика
9	F	Фтор	2/7	0,67	414,7	+95	Восстановительная активность возрастает (уменьшается металличность) ↓ Окислительная активность возрастает (уменьшается неметалличность) ↑
17	Cl	Хлор	2/8/7	1,07	298,6	+86	
35	Br	Бром	2/8/18/7	1,2	265	+84	
53	I	Иод	2/8/18/18/7	1,36	242	+76	
85	At	Астатин	2/8/18/32/18/7	?	?	?	
Среднее					305,7	+86	

Если рассматривать слева направо элементы одного и того же периода, то, ввиду отмеченного сжатия атомов, энергия ионизации и сродство к электрону увеличиваются: уменьшается восстановительная способность (металличность) и возрастает окислительная (неметалличность). Тот же вывод можно сделать и сравнивая между собой, при движении по системе слева направо, подгруппы в целом и характеризуя восстановительную способность (металличность) каждой подгруппы величиной *среднеподгрупповой энергии ионизации* (сумма энергий ионизации всех элементов подгруппы, деленная на общее число их). Из таблицы X видно, что значения *среднеподгрупповых энергий ионизации* главных подгрупп падают примерно равными скачками при переходе от I группы к IV, от IV к VII, от VII к инертным газам («0» группа или главная подгруппа VIII группы). Диапазон изменений весьма велик: 100—400 ккал (большой диапазон изменения характера подгрупп от типичных металлов до типичных неметаллов и далее до инертных элементов).

Таблица X

Изменение свойств главных и побочных подгрупп
слева направо по периодам

а

	Подгруппа лития (I гр.)	Подгруппа углерода (IV гр.)	Подгруппа фтора (VII гр.)	Подгруппа неона (VIII гр.)
Средняя энергия ионизации в ккал/гр.ат.	~100	~200	~300	~400

б

Восстановительная активность (металличность) падает

Группы	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	
Подгруппы побочные	Скан- дия (Sc)	Тита- на (Ti)	Вана- дия (V)	Хрома (Cr)	Марган- ца (Mn)	Желе- за (Fe)	Кобаль- та (Co)	Нике- ля (Ni)	Меди (Cu)	Цинка (Zn)
Средняя энергия ионизации в ккал/гр.ат.	129	160	162	169,3	172,5	186	-	190	187	220

Общая характеристика

Восстановительная способность уменьшается (металличность постепенно падает)

У побочных подгрупп, рассматривая их по системе слева направо, мы также отметим постепенное уменьшение их металличности (табл. X, б). Но у них диапазон изменений

среднеподгрупповых энергий ионизации невелики: 129—220 ккал. Это и понятно, так как все эти элементы — металлы; из них наиболее металлична подгруппа скандия.

Если сравнивать между собой металличность элементов вторых побочных подгрупп (лантанидов и актинидов) по величинам их среднеподгрупповых энергий ионизации, то будет наблюдаться еще более замедленное падение их при рассмотрении по таблице слева направо: от подгруппы церия (Ce; Th) к подгруппе лютеция (Lu; № 103).

Уменьшение величин энергии ионизации (или потенциалов ионизации) атомов элементов сверху вниз по подгруппам и увеличение этих величин слева направо по периодам приводит в целом к типично периодической зависимости их от порядкового номера элемента (рис. 33).

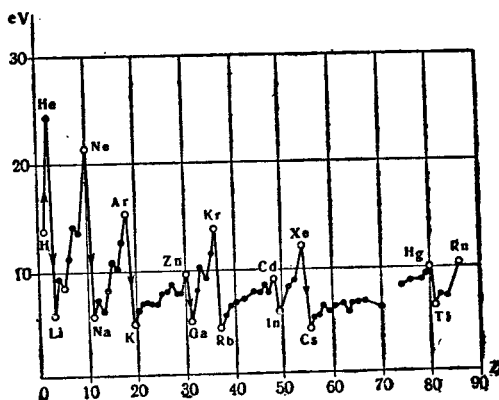


Рис. 33. Изменения потенциалов ионизации с изменением порядковых номеров элементов.

Разумеется, периодичность в изменении наблюдается лишь у тех свойств атома, которые связаны со строением его внешних электронных слоев (энергия ионизации, атомные объемы, валентность и др.) (см. рис. 34 и 35). Свойства же, не связанные с этим строением, меняются при переходе от элемента к элементу по линейной зависимости. Одним из таких свойств является длина волны (λ) лучей Рентгена (рис. 34).

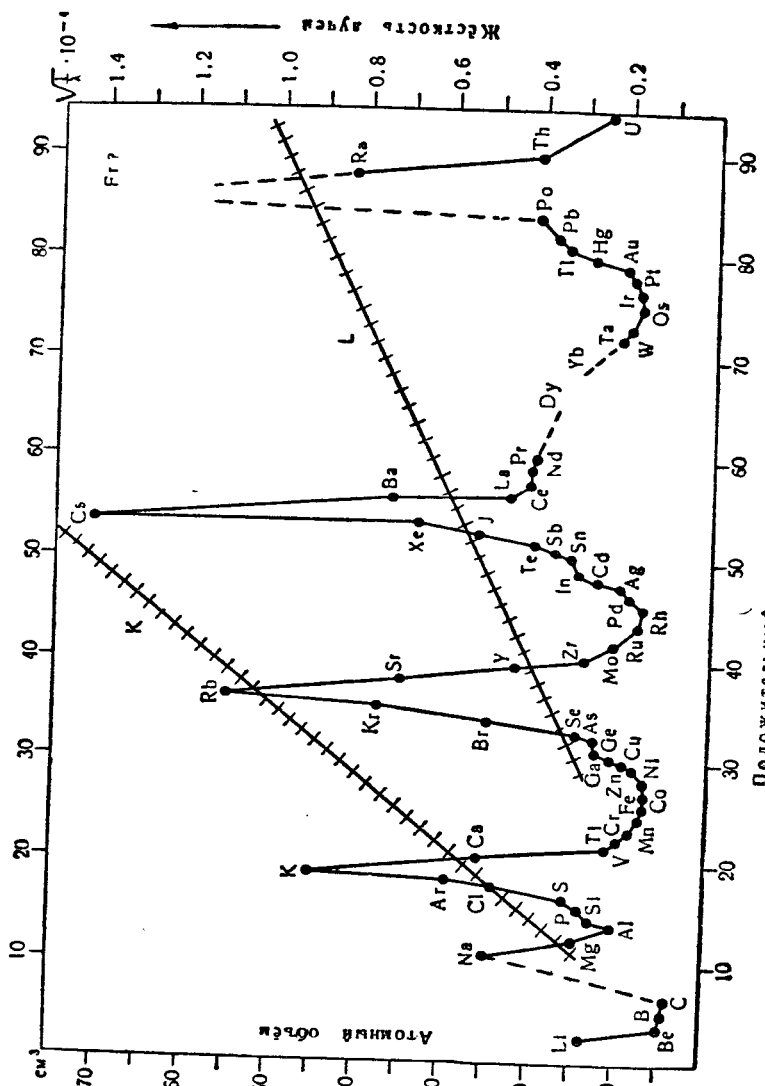


Рис. 34.

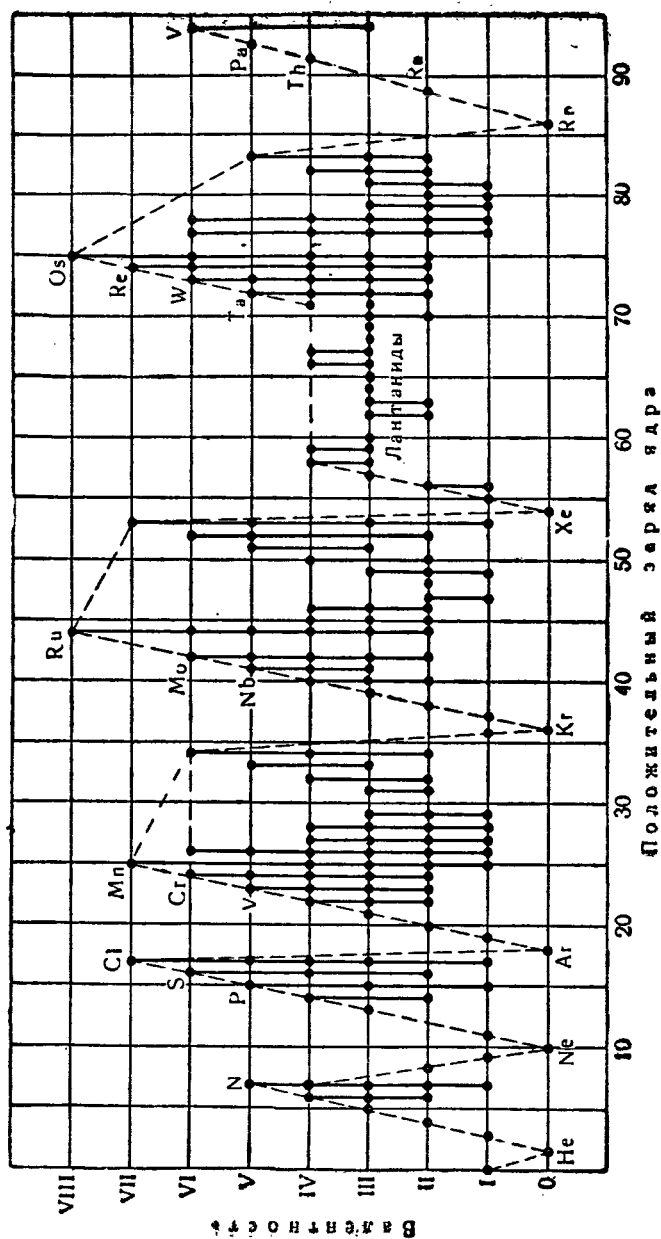


Рис. 35.

Важной величиной, характеризующей ионы, является плотность заряда, то есть отношение величины заряда иона к радиусу его. Для однозарядных ионов (щелочных металлов, галогенов) плотность заряда — величина, обратная их радиусу. Плотность заряда выражает мощность «силового поля» различных ионов и в основном предопределяет взаимоотношения между ними. Наибольшей плотностью заряда обладают: ион водорода — протон H^+ ; многозарядные ионы малого радиуса (N^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} и др.). Силовое поле таких ионов настолько мощно, что находясь в той или иной среде изолированно от последней они не могут и соединяются с другими ионами (O^{2-}) или полярными молекулами. По существу это «ионы» условные, гипотетические. Реальные ионы, им соответствующие, это — ион оксония $[H(H_2O)]^+$ в воде, ионы: $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $(MnO_4)^-$ и др.

ГЛАВА 8

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОНА И О СТРОЕНИИ АТОМА

Теориям строения атома, разработанным Бором и Зоммерфельдом, присущ определенный механицизм представлений. Пытаясь сделать строение атома графически наглядным, а квантовым числам придать геометрический смысл, эти теории по сути дела упрощали действительную картину строения атома, на деле гораздо более сложную, своеобразную и, повидимому, не изобразимую при помощи обычных трехмерных геометрических схем. Построение таких схем и моделей атома, хотя и сообщает ему «графическую ясность» (чем облегчается восприятие его строения и свойств), все же уводит нас от действительности. Нельзя распространять законы и представления мира больших величин (макромира) на мир малых величин атома (микромир), имеющий особую природу и управляемый, возможно, иными законами.

По-иному подходит к вопросу строения атома особый раздел современной физики — к в а н т о в а я (в о л н о в а я) м е х а н и к а. Эта наука зародилась на основе квантовой теории, созданной в начале XX в. (см. гл. 6); однако усиленное развитие ее началось лишь с 20-х годов XIX в. и связано с именами ученых: Шредингера, Гейзенберга и Дирака.

Квантовая механика расширяет и корректирует законы классической механики и планетарные представления в отношении микромира. Она играет огромную роль в изучении строения атомов и молекул, в изучении химической связи (валентности). Ее математический аппарат очень сложен, но приблизительно пояснить природу электрона и химического взаимодействия с позиций квантовой механики можно и при помощи простейших математических выкладок.

Чтобы понять основные выводы этой науки в отношении

строения атома, рассмотрим вкратце эволюцию научных представлений о природе света. Ньютон, рассматривая свет как поток материальных частиц — корпускул, подчиняющихся законам механики, удовлетворительно объяснил законы отражения и преломления света. Однако многие явления были необъяснимы с точки зрения корпускулярных представлений. Известно, что еще до Ньютона Гюйгенс предложил волновую теорию света, согласно которой свет представляет собой механические колебания некоей упругой среды — «мирового эфира». (Взгляды Ломоносова на природу света также сильно отличались от ньютоновских и были ближе к современным волновым представлениям.)

В начале XIX в. Френель развил представления Гюйгенса, объяснив на их основе интерференцию света. В начале XIX в. М. Г. Павлов впервые высказал предположение, что природа света электрическая. Его воззрения подтвердились, когда в середине XIX в. Фарадей, установив действие магнитного поля на направление световых колебаний, заложил основы современной электромагнитной теории света, окончательно разработанной Максвеллом в конце XIX в. Этот новый взгляд на природу света, согласно которому свет — это распространяющееся электромагнитное поле, был подтвержден открытием в конце XIX в. различных электромагнитных волн и позволил объяснить явления интерференции, дифракции и поляризации света. В общем к началу XX в. электромагнитная волновая теория стала общепризнанной.

Однако с начала XX в. снова наблюдается возврат к корпускулярной трактовке природы света. К такой трактовке логически приводили: установленное и измеренное П. Н. Лебедевым световое давление и фотоэлектрический эффект (Герц, Столетов).

Обнаружение светового давления прямо указывало на то, что свет обладает массой. Фотоэлектрический эффект (гл. 4, § 3, рис. 12,6) также напоминает собой удар одного материального шарика (фотона) о другой (электрон).

Учитывая эти новые открытия, Планк и Эйнштейн создали квантовую теорию излучения, согласно которой свет — поток своеобразных «корпускул» (фотонов). По существу эти ученые предложили отказаться от метафизического представления о непрерывности явлений природы, в том числе и энергетических процессов. Ста-

рому тезису классической физики «природа не делает скачков» они противопоставили антитезис, согласно которому энергия, несомая светом, может изменяться (поглощаться либо излучаться) не непрерывным потоком, а определенными порциями — квантами. Тем самым представления о дискретном (зернистом) строении вещества были распространены на энергетические процессы.

В 1923 г. было открыто явление, названное по имени открывших его ученых эффектом Комптона и Дебая, также подтверждавшее корпускулярную теорию света. Явление это состоит в том, что при столкновении фотона с электроном фотон, теряя энергию, отклоняется; электрон же, приобретая ее от фотона, вылетает под определенным углом к направлению движения фотона. Этот процесс напоминает столкновение двух бильiardных шаров (рис. 36).

Естественно, что становилось неизбежным сочетание (синтез) обоих представлений, казавшихся раньше несовместимыми, то есть надо было допустить, что световой поток — это одновременно и волновое электромагнитное излучение и поток частиц — корпускул, и что волна обладает одновременно и свойствами частицы. (Это новое диалектико-материалистическое понимание двойственной природы света известно под названием корпускулярно-волнового дуализма.) Заслуга синтеза этих представлений принадлежит французскому ученому Луи де-Бройлю, который в 1924 г. сделал и обратный смелый вывод о том, что любая движущаяся со скоростью v частица массы m обладает в то же время и волновыми свойствами.

Длину этой волны можно найти, сопоставив три рассмотренных в главе 4 уравнения:

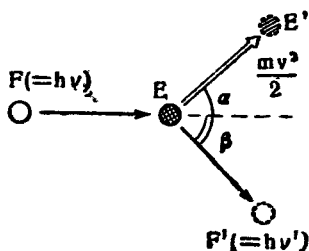


Рис. 36. Схема эффекта Комптона и Дебая.

F — фотон начальный; F' — фотон рассеянный; E — электрон покоящийся; E' — электрон, сдвинутый фотоном $\nu < \nu'$ и $h\nu = h\nu' + \frac{mv^2}{2}$, где $\frac{mv^2}{2}$ — кинетическая энергия, приобретенная электроном.

$$\epsilon = h\nu \dots (3); \quad E = mc^2 \dots (6); \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \dots (2)$$

Квант энергии ϵ , присущий частице света — фотону, равен $h\nu$; но так как всякая энергия равна, по Эйнштейну, mc^2 , то, следовательно, $h\nu = mc^2$. Подставляя в это уравнение вместо ν эквивалентное значение $\frac{c}{\lambda}$, имеем $\frac{hc}{\lambda} = mc^2$. Сокращая обе части равенства на c и принимая во внимание, что для фотона скорость v равна скорости света c , получим:

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{mv} \dots \quad (18)$$

Из этого уравнения де-Бройля следует, что длина λ волны у частиц равной массы, но разной скорости различна: чем больше скорость частицы, тем меньше длина

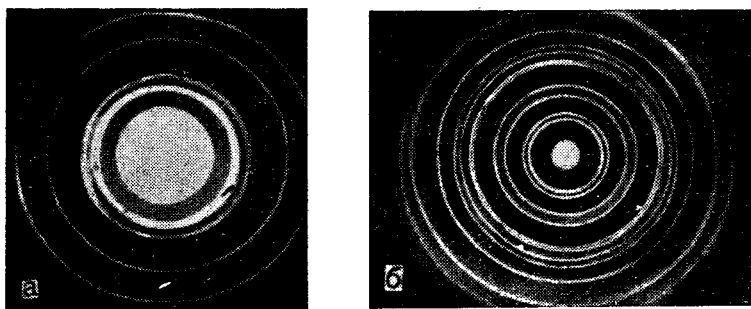


Рис. 37.

а — дифракция рентгеновых лучей от мелкого порошка из кристаллов; б — дифракция электронов от тонкой серебряной пластинки.

волны. Длина волны у движущихся частиц с большой массой очень мала. Так, летящий теннисный мяч (масса — 50 г, скорость — 25 м/сек) является волной с ничтожно малой длиной $\sim 10^{-30}$ см, экспериментально пока не определенной: потребовалась бы дифракционная решетка с частотой линий не меньше, чем 10^{-27} см. (Кристаллы, способные разложить лучи Рентгена по методу Лауэ, в данном случае неприменимы, так как частота их решетки $\sim 10^{-8}$ см совершенно недостаточна.)

Очевидно, что и электрон как частица определенной массы и движущаяся с определенной скоростью должен обладать свойствами волны, длина которой уже не так мала и экспериментально определяема. Этот

вывод из уравнения де-Бройля был подтвержден открытием дифракции электрона (как волны!) на кристаллах (Девиссон и Джермер, 1927 г.) и оказавшейся вполне аналогичной дифракции на кристаллах лучей Рентгена (рис. 37).

Итак, электрон обладает свойствами и частицы и волны. Квантовая механика, учитывая эту двойственность природы электрона, отказывается от строгого уточнения положения его в пространстве и учит, что стационарные (дозволенные) орбиты электрона в атоме водорода — это лишь места наибольшей вероятности его

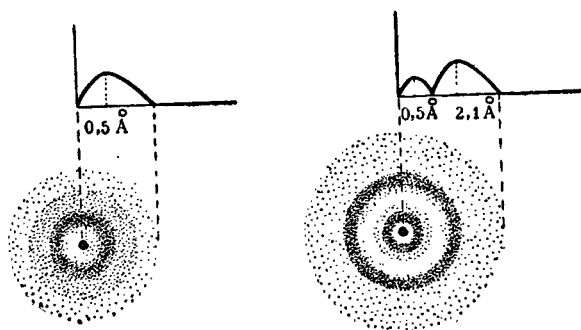


Рис. 38. Распределение плотности электронных облаков.

пребывания вокруг ядра, наибольшей плотности его волны. Но «электронное облачко» меньшей плотности существует и вокруг этих стационарных орбит (рис. 38). Иногда говорят, что «электронное облачко» имеет «размытые» края, то есть сходящую на нет плотность. Иными словами, квантовая механика прибегает к вероятностному (статистическому) описанию местонахождения электрона взамен точной локализации его на определенной орбите.

Отмеченная целочисленность квантовых чисел вытекает, оказывается, из самой природы волновых процессов. Так, физика звука на примере уравнения колебания струны учит, что возможны только такие колебания, при которых вдоль струны укладывается целое число звуковых полуволин. То есть: $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$, где L — длина струны, n — любое целое число, λ — длина звуковой волны. Стационарные же орбиты — это, оказывается, такие, на которых

укладывается целое число электронных волн. В самом деле, из сопоставления уже знакомых нам уравнений: $\lambda = \frac{h}{mv} \dots (18)$ и $mv\ell =$

$= n \cdot \frac{h}{2\pi} \dots (11)$, следует, что $2\pi\ell = n \cdot \lambda$, где $2\pi\ell$ — длина стационарной орбиты. Поэтому и энергия электрона может принимать лишь определенные значения, связанные с целочисленностью и приводящие к квантованию электронов, то есть к набору определенных энергетических состояний. Волновая механика «выводит» эти состояния математическим путем (из основного волнового уравнения), показывая, что они являются неизбежным следствием волновой природы электрона.

ГЛАВА 9

ПЕРВЫЕ ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ. ОТКРЫТИЕ ИСКУССТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ

§ 1. В результате последовательного развития представлений о строении атома ученые пришли к неопровержимому выводу, что атом — сложная, в целом электронейтральная система, несколько напоминающая планетную, а именно: состоящая из положительно заряженного ядра

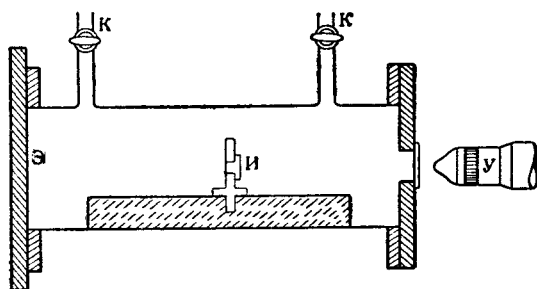


Рис. 39. Схема прибора для исследования ядерных реакций.

У — увеличитель; И — источник α -частиц; Э — экран; К — кран.

и электронов, распределенных по квантовым слоям. Величина положительного заряда ядра у атома любого элемента равна общему числу электронов и порядковому номеру элемента. Число же квантовых слоев электронной оболочки равно номеру периода.

Но что же представляет собой ядро атома? Является ли оно простейшей неделимой частицей или в свою очередь представляет собой сложную систему? Радиоактивность свидетельствовала в пользу справедливости последнего

предположения; однако однозначный ответ на этот вопрос ученые получили лишь в 20—30-х годах XX в.

В 1919 г. Резерфорд, продолжая опыты по рассеянию α -частиц, обнаружил, что если рассеивание их атомами тяжелых элементов происходит в соответствии с его формулой (см. гл. 6), то рассеивание легкими — иначе. Предположив, что это является следствием пропикновения α -частиц в легкие ядра (а не отталкивания их, как в случае многозарядных тяжелых ядер), он подверг «бомбардировке» быстрыми α -частицами, испускаемыми ядрами радия-це-

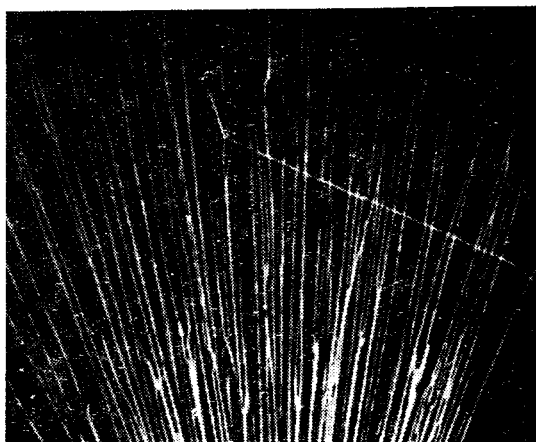


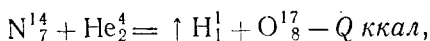
Рис. 40. Столкновение α -частицы с ядрами азота.

дин (RaC^1), атомы азота (рис. 39). При этом наблюдалось искрение (сцинтилляция) экрана, покрытого сернистым цинком, по всем данным от удара в него протонов, вылетающих из ядер азота при попадании в них α -частиц. (Аналогичное искрение экрана от попадания в него протонов, выбиваемых α -частицами при прохождении их через газообразный водород, наблюдалось и ранее.)

Блэккет повторил опыты Резерфорда в камере Вильсона и зафиксировал происходящее явление на стереоскопических фотографиях. Его опыты подтвердили, что некоторые α -частицы действительно внедряются в ядра азота, выбивая из них протоны. На фотографиях (рис. 40) ясно виднелись пути полета α -частиц и характерные «вилки» (раздвоения

пути полета) в случае столкновения их с ядрами азота: один из трэков «вилки» (длинный и тонкий) принадлежал протону, другой (короткий и толстый) — образовавшемуся новому ядру. Измеряя начальную скорость α -частицы, скорость вылетающих протонов, угол отклонения их и образующихся ядер, можно было на основе закона сохранения массы и энергии вычислить массу последних; она оказалась равной 17.

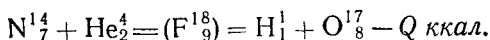
Эту исторически первую ядерную реакцию можно записать так:



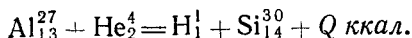
где символом H_1^1 изображен протон, символом He_2^4 — α -частица; O_8^{17} — получившийся изотоп кислорода с массой 17. Легко видеть, что при ядерных реакциях соблюдается правило: сумма масс частиц, взятых для реакции (в приведенном примере — ядра азота и α -частицы) равна сумме масс частиц, полученных при реакции (протона и изотопа кислорода). Равным образом и сумма зарядов частиц до реакции ($7 + 2$) равна сумме зарядов частиц после реакции ($1 + 8$).

Ядерные реакции изображают и иначе: $\text{N}_7^{14}(\alpha, p)\text{O}_8^{17}$. При втором способе изображения пишут на первом месте символ бомбардируемого вещества — «мишени» (азот). Далее, в скобках, указывают на первом месте частицу — «снаряд», на втором частицу — «осколок» мишени (протон — p). На последнем месте (после скобок) пишут символ получившего вещества (изотоп кислорода). Часто при этом способе изображения нижние индексы (заряды) не указывают, так как они определены символом получившегося элемента.

При данной ядерной реакции вначале α -частица, проникая в ядро азота, образует с ним более сложное ядро с массой 18 и с зарядом 9 (ядро неустойчивого изотопа F_9^{18}); но это ядро немедленно распадается с выделением протона и с образованием изотопа кислорода O_8^{17} . Поэтому точнее эту реакцию изображают так:

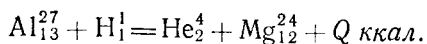
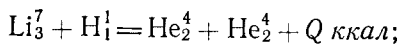


Резерфорду удалось осуществить и ряд других аналогичных ядерных превращений, например экзотермическую реакцию:



Эти опыты открыли собою новую многообещающую эру превращений одного элемента в другой при помощи особого приема — обстрела исходных ядер α -частицами. Огромное принципиальное значение этих опытов заключалось в том, что они доказали: сложность ядра и вхождение в его состав протонов как структурных единиц; возможность искусственного превращения элементов путем изменения состава ядра; возможность выделения при некоторых из этих реакций большого количества энергии. Но практической ценности эти опыты еще не имели: слишком ничтожным было число удачных попаданий α -частиц в ядра-мишени (одно превращение на десятки тысяч выпущенных α -частиц). К тому же регулировать бомбардировку мишеней α -частицами не представлялось возможным. Не совсем устраивало ученых и то, что «снаряды» для бомбардировок (α -частицы) были не вполне искусственными, а поставлялись природными радиоактивными веществами.

В 1932 г. Коккрофт и Уолтон в Англии и почти одновременно с ними Лейпунский в СССР осуществили уже вполне искусственное ядерное превращение, обратное по идее опытам Резерфорда. Получив действием высоковольтного ($\sim 800\,000$ в) постоянного электрического поля на разреженный водород поток ядер водорода — протонов, обладающих огромными скоростями (энергия заряженных частиц в электрическом поле прямо пропорциональна разности потенциалов поля), — эти ученые направляли поток протонов на различные мишени — ядра легких элементов (Li, Al). При этом наблюдался вылет из мишени с огромными скоростями ($\sim 20\,000$ км/сек) ядра гелия (α -частицы), кинетическую энергию которого можно было легко вычислить по длине пробега, а также образование ядра нового элемента. Эти ядерные превращения можно изобразить так:



Изучение процессов, описанных выше, показало, что и при этом сначала образуется более сложное промежуточное ядро за счет захвата «снаряда» (протона) ядром «мишени», а затем превращение этого неустойчивого ядра, путем выброса «осколка» (α -частицы), в новое ядро. Поэтому первую из этих реакций точнее изобразить так: $\text{Li}_3^7 + \text{H}_1^1 = (\text{Be}_4^8) = \text{He}_2^4 + \text{He}_2^4 + Q \text{ ккал}$ (здесь «осколок» и окончательное ядро совпадают по составу).

Значение этих реакций заключалось в том, что ими была доказана сложность α -частицы, в состав которой неизбежно должен входить выпущенный протон. В арсенал «бомбардировочных» средств вошел (наряду с α -частицей) и протон. И наконец, этими реакциями было впервые экспериментально проверено соотношение массы и энергии: $E=mc^2$. Так, при первой из этих реакций сумма масс ядра лития и протона составляет 8,026294 ядерных единиц.

Сумма же масс двух ядер гелия (α -частиц) меньше и составляет 8,007720 ядерных единиц. Дефект массы (Δm), равный 0,018574 яд. ед., почти в точности соответствует кинетической энергии вылетевших α -частиц (208,6 млн. электронвольт)!¹

Все же практического значения и эти опыты не имели. Протоны, так же как и α -частицы, как и впервые примененные приблизительно в это же время дейтроны (ядра тяжелого водорода — H_2^1), мало эффективны в качестве «снарядов»: будучи частицами положительно заряженными, все они либо взаимодействуют с электронной оболочкой атомов, либо, даже преодолев эту «электронную защиту», отталкиваются положительно заряженным ядром и притом тем сильнее, чем больше величина заряда ядра (чем оно сложнее). Поэтому доля удачных попаданий (или превращений) была крайне ничтожной, и удавались эти превращения лишь с ядрами легких элементов.

§ 2. В 1930—1932 гг. учеными разных стран (Ботэ и Беккер; Ирэн Кюри и Фредерик Жолио-Кюри, Чэдвик) было обнаружено, что при обстреле α -частицами лития, бора и особенно бериллия происходит ядерное превращение, сопровождающееся излучением каких-то частиц, обладающих громадной скоростью и большой проникающей способностью. Это излучение, названное вначале бериллиевым излучением и принятое неправильно за поток очень жестких γ -лучей, сообщает встречным ядрам легких атомов большую скорость, выбивает протоны из Н-содержащих

¹ За ядерную (физическую) единицу масс принята масса $1/16$ изотопа кислорода O_8^{16} . Она равна $1,66 \cdot 10^{-24}$ г. За химическую же единицу массы принята $1/16$ средней массы изотопов кислорода $O_8^{16} - O_8^{17} - O_8^{18}$, входящих в элемент кислород в пропорции 2 496 : 1 : 5. Эта единица масс больше физической и связана с последней соотношением: хим. ед. масс = физ. ед. масс $\times 1,000275$.

веществ и не отклоняется ни в электрическом, ни в магнитном полях. Следовательно, это поток частиц, имеющих заметную массу, но лишенных заряда и не обладающих ионизирующим действием. По предложению Чедвика их назвали нейтронами (предположение о существовании таких нейтральных частиц было высказано еще в 1920 г. Резерфордом). Обнаружить нейтроны оказалось возможным лишь косвенными путями. Можно, например, сфотографировать при помощи камеры Вильсона трэки выбиваемых нейтронами легких ядер и протонов эти «ядра отдачи» вы-

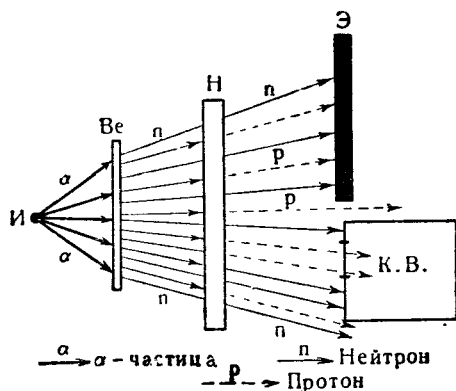
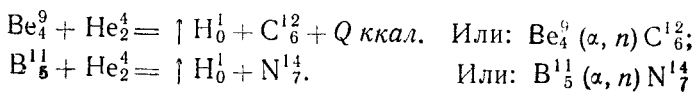


Рис. 41. Схема обнаружения нейтронов. И — источник α-частиц; Ве — пластинка из бериллия; Н — водородсодержащее вещество; Э — экран с ZnS; К. В. — камера Вильсона;

зывают по пути своего движения ионизацию газа камеры); можно наблюдать сцинтилляцию экрана с ZnS при падении на него выбиваемых нейтронами протонов (рис. 41).

Изучая на фотографиях следы ядер отдачи атомов различных элементов, можно было рассчитать скорость и массу нейтрона. Масса его оказалась почти равной массе протона.

Ядерные реакции получения нейтронов изображают так:



(символом H_0^1 или n — изображен нейтрон),

Обнаружение и выделение нейтронов имело огромное значение: оно доказывало, что в состав ядер в качестве структурных единиц могут входить, помимо протонов, еще и нейтроны; в лице нейтронов ученые получили новое мощное «бомбардировочное средство» для различных ядерных превращений, не обладающее недостатком ранее применявшихся «снарядов» (He_2^4 , H_1^1 , H_1^2) — заряденностью. Справедливость этого вывода была вскоре же блестяще доказана опытами по получению новых видов атомов, как существующих, так и отсутствующих в природе, и опытами по расщеплению ядер тяжелых элементов.

Несколько ранее описанных опытов, в 1929 г., акад. Д. В. Скобельцын, изучая взаимодействие γ -лучей с электронами различных атомов при помощи камеры Вильсона, помещенной в магнитное поле, обнаружил в ней появление неискривленных трэков каких-то загадочных частиц, напоминающих электроны, но обладающих, как это казалось, громадной энергией¹. Такие «электроны» вряд ли могли вырываться из атомов под действием γ -лучей. И действительно, устранив источник последних, Скобельцын и в пустой камере Вильсона обнаружил те же следы; он сделал предположение, что они принадлежат каким-то частицам, образуемым при действии космических лучей (см. ниже) на материал камеры.

В 1932 г. американский физик Андерсон, повторив опыты Скобельцына в более мощном магнитном поле, обнаружил не прямолинейность, а искривленность трэков тех же частиц, причем одни из этих частиц искривлялись полем в одном направлении (это оказались электроны), другие же — в противоположном (!). Сопоставляя ионизирующую способность, длину траекторий, радиус кривизны этих разнозарядных частиц, Андерсон установил, что массы их одинаковы. Так были обнаружены атомы положительного электричества — **п о з и т р о н ы**, обозначаемые, в отличие от электронов ($\bar{e}$, $\bar{\beta}$), символами (e^+ , β^+). Отметим, что их существование было теоретически предсказано в 1929 г. Дираком на основе квантовой механики: так теория освещает путь практике и в свою очередь подтверждается ею.

¹ К сожалению, примененное Скобельцыным магнитное поле было не очень мощным, в силу чего честь важного научного открытия досталась другому ученому.

Как вскоре выяснилось, позитроны могут образовываться и за счет так называемого позитронного распада, или β^+ (бета-плюс) излучения, некоторых искусственно полученных радиоактивных атомов.

В отличие от своего «двойника» — электрона, позитрон крайне недолговечен. Образовавшись, он немедленно взаимодействует либо с нейтроном ядер встречных атомов, образуя протон, либо с электроном электронной оболочки, превращаясь вместе с ним в два фотона или кванта электромагнитного излучения с энергией $0,5 \text{ Мев}$ каждый:

$$\bar{e} + e^+ = 2\varepsilon = 2h\nu.$$

Остановимся на этом важном процессе, неправильно называемом некоторыми западными учеными и «философами» «аннигиляцией» (уничтожением) материи (!?). Отметим, что это процесс обратимый. Обратный процесс, осуществляемый при наличии какого-либо ядра за счет заряда входящего в ядро протона, изображают так: $h\nu = \varepsilon = \bar{e} + e^+$, где $h\nu$ или ε — квант электромагнитного излучения с энергией $\geq 1 \text{ Мев}$.

Рождающиеся при воздействии на ядро кванта электромагнитного излучения, обладающего достаточной энергией, пары: электрон + позитрон, могут быть расщеплены в электрическом и магнитном полях, а их следы сфотографированы при помощи камеры Вильсона. На фотографиях отчетливо видны туманные «вилки» расходящихся трэков (рис. 42).



Рис. 42. Расщепление пары: электрон — позитрон в магнитном поле.

Оба процесса были тщательно изучены А. И. Алихановым (СССР), Жолио-Кюри и другими учеными. Оказалось, что этот взаимопереход — интересный пример взаимопревращения одной формы проявления материи — вещества (так как электрон и позитрон отвечают этому понятию) в другую форму проявления ее — поле

(электромагнитное излучение отвечает именно этому понятию), и наоборот. Закон сохранения материи остается при этом в силе, так как сумма масс протона и электрона (с учетом их скорости движения) в точности равна сумме масс образующихся квантов электромагнитного излучения. То же можно сказать и о равенстве сумм энергий. По С. И. Вавилову, «масса электрона и позитрона не превращается в энергию, а остается в виде массы полученных фотонов; эквивалентная же ей энергия из формы недоступной (то есть скрытой в электроне и позитроне.— Н. А.) становится вполне доступной — световой».

Только непониманием той простой аксиомы диалектического материализма, что и вещество и поле являются лишь разными качественными формами проявления единой движущейся материи, можно объяснить вышеприведенное название «аннигиляции» материи. Уж очень просто расправляются с материей (а стало быть, и с материализмом?) «философы» и не разбирающиеся в элементарных понятиях философии ученые империалистического толка.

В своем замечательном произведении «Материализм и эмпириокритицизм» В. И. Ленин говорит: «Материя исчезает» — это значит исчезает тот предел, до которого мы знали материю до сих пор, наше знание идет глубже; исчезают такие свойства материи, которые казались раньше абсолютными, неизменными, первоначальными (непроницаемость, инерция, масса и т. п.) и которые теперь обнаруживаются как относительные, присущие только некоторым состояниям материи. Ибо единственное «свойство» материи, с признанием которого связан философский материализм, есть свойство быть объективной реальностью, существовать вне нашего сознания»¹.

В главе 5 было отмечено, что энергия, уносимая α -частицей из данного ядра при его распаде, всегда одна и та же. Энергия же, уносимая из ядра β -частицей, может быть различной, ограниченной лишь некоторым верхним пределом. Казалось бы, эта теряемая энергия различной величины должна в точности отвечать разности энергий ядра до и после β -излучения. На самом же деле она всегда меньше. Этот неожиданный факт заставил даже некоторых идеалистически настроенных ученых (Бор) усомниться в справед-

¹ В. И. Ленин, Сочинения, т. 14, изд. 4, стр. 247.

ливости закона сохранения энергии (!?). Чтобы увязать «концы с концами», Паули, не считая возможным отказаться от закона сохранения энергии, предположил в 1931 г., что наряду с выделением β -частицы из ядра вылетает еще некая частица очень малой массы, лишенная заряда, забирающая с собой недостающую до баланса часть энергии. Эта частица была названа н е й т р и н о (маленький нейтрон) и обозначается символом $\bar{n}$. Ее удалось обнаружить экспериментально с большим трудом лишь в 1942 г. (Аллен). Окончательно подтверждено это было только в 1955 г.

Из сказанного снова следует вывод, что когда ученые стоят (хотя бы бессознательно) на диалектико-материалистических позициях, им обеспечивается успех в научных открытиях. И наоборот: идеалистический подход Бора не дал ему возможности правильно разрешить возникшую научную загадку.

Все сказанное здесь о β -излучении имеет место и при β^+ -излучении: ему также сопутствует выделение нейтрино.

Еще в 1911 г. немецкий ученый Гесс, желая объяснить факт постепенного самопроизвольного спада листочков заряженного электроскопа, высказал мысль о существовании заряженного излучения, несущегося к нам из недр мирового пространства, которое и производит разрядку электроскопа. Это излучение стали называть к о с м и ч е с к и м. Постепенно было установлено, что ионизирующая способность космического излучения и, следовательно, интенсивность его, растет с высотой, достигая максимума на высоте 15 км над землей и выше 15 км остается уже постоянной.

На экваторе интенсивность космических лучей меньше, к полюсам земли — больше (отклонение их магнитным полем земли). Излучение это неоднородно и состоит частично из заряженных излучений разных энергий и разной проникающей способности. Полная поглощаемость космических лучей обеспечивается лишь слоем воды около 250 м толщиной.

Изучением этих лучей наука обязана, в числе прочих, советским ученым: Алиханову и Алиханяну, Жданову, Терлецкому, Добротину и др. Согласно их исследованиям, различают: п е р в и ч н ы е к о с м и ч е с к и е л у ч и (до входа в земную атмосферу) и в т о р и ч н ы е, измененного состава, наблюдаемые у поверхности земли. Пока изучены лишь эти последние; изменение состава их по сравнению с

ставом пока еще загадочным первичных космических лучей объясняется многочисленными ядерными реакциями пути прохождения лучей через толщу земной атмосферы.

Вторичные космические лучи содержат излучения трех категорий: а) протоны с высокой энергией (осколки ядер газов атмосферы), б) жесткие излучения большой энергией и проникающей способностью, в) мягкие излучения с меньшим запасом энергии и меньшей проникающей способностью.

В составе жесткой компоненты были обнаружены при помощи камеры Вильсона заряженные частицы с массами средними между массой электрона (позитрона) и протона ($\sim 100-300$ электронных масс). Эти частицы и получили название мезотронов, или мезонов (греч.: мезос — средний). Они могут быть как положительными, так и отрицательными¹. Величина их заряда равна заряду позитрона (электрона); обозначаются они символом μ^+ или μ^- (ми). Отличительная особенность мезонов — их крайняя неустойчивость: их период полураспада $\tau = 10^{-6}$ сек. В результате самопроизвольного распада они превращаются в электрон (позитрон) и нейтрино по уравнениям:

$$\mu^+ = e^+ + \bar{\nu} + Q_1 \text{ ккал}; \quad \mu^- = e^- + \nu + Q_1 \text{ ккал}.$$

Образующиеся при их распаде электроны e^- и позитроны e^+ обладают еще значительной энергией и могут в силу этого «порождать» новые электроны e^- и позитроны e^+ меньшим запасом энергии и с выделением фотонов γ , носящих разницу Q_{II} в энергиях начального и конечного электронов (позитронов) по уравнениям:

$$\bar{e}_1 = e^- + \gamma + Q_{II}; \quad e_1^+ = e^+ + \gamma + Q_{II}.$$

свою очередь образовавшиеся электроны e^- и позитроны e^+ могут порождать новые, обладающие еще меньшим зап

¹ Ныне открыты, а также искусственно получены нейтральные мезоны различных видов обозначаемые: π (пи)-мезон; τ (тау)-мезон; ϑ (тэта)-мезон. Они отличаются друг от друга знаком заряда (+, -, 0), массой и продолжительностью существования. Нейтральные π_0 (пи-ноль)-мезоны известны под названием нейтретто.

сом энергии ($\bar{e}_{III}$; e_{III}^+), и также с выделением фотонов:
 $\bar{e}_{II} = \bar{e}_{III} + \gamma + Q_{III}$; $e_{II} = e_{III}^+ + \gamma + Q_{III}$. И так далее.

«Ливень» электронов и позитронов с разным запасом энергии, нейтрино, фотонов — результат распада мезонов жесткой компоненты — и составляет третью мягкую компоненту вторичных космических лучей.

При всех этих превращениях соблюдается закон сохранения материи (то есть сохранения массы, заряда и энергии): при каждой стадии распада дефект массы Δm (разница в массах начальной и полученных частиц) в точности эквивалентен кинетической энергии (Q_I , Q_{II} , Q_{III}) образующихся частиц.

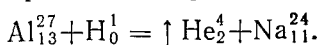
Появившиеся недавно в нашей научной и популярной литературе сообщения об открытии в составе космического излучения заряженных частиц с переменной массой от 200 до 20 000 электронных масс (варитронов) оказались, повидимому, недостаточно обоснованными.

§ 3. Некоторые элементы (В, Mg, Al) при обстреле их α -частицами, получаемыми от разных элементов, испускали при ядерном превращении в одних случаях протоны, в других нейтроны; то есть из одного ядра при обстреле его одинаковыми «снарядами» могут вылетать разные частицы. Для изучения этого неожиданного факта Фредерик Жолио-Кюри и Ирэн Кюри произвели в 1934 г. исследования при помощи камеры Вильсона, как помещаемой в магнитное поле, так и вне его. В качестве мишени они брали атомы Al и В, обстреливая их α -частицами. Исследуя полученные при помощи камеры фотографии, они заметили слабые трэки, изгибавшиеся в магнитном поле соответственно положительно заряженным частицам. Очевидно, этими частицами были позитроны, но уже не из космических лучей, а как осколки мишени при искусственных ядерных реакциях. Особенно интересно было то, что позитроны продолжали вылетать и после окончания обстрела мишени со все уменьшающейся (подобно радиоактивным излучениям) интенсивностью. Сомнения не было: происходил какой-то искусственно созданный радиоактивный распад. Оказалось, что эти ядерные реакции идут в две ступени: $Al_{13}^{27} + He_2^4 = H_0^1 \uparrow + P_{15}^{30}$; $P_{15}^{30} = e^+ \uparrow + Si_{14}^{30}$; $B_5^{10} + He_2^4 = H_0^1 \uparrow + N_7^{13}$; $N_7^{13} = e^+ \uparrow + C_6^{13}$.

Первая ступень состоит в захвате α -частицы ядром мишени; при этом происходит усложнение ядра и образуются искусственные радиоактивные изотопы (P_{15}^{30} ; N_7^{13}); в качестве «осколка» вылетает при этом нейтрон. Далее эти неустойчивые изотопы самопроизвольно распадаются, излучая β -частицы (позитроны) аналогично излучению природными радиоактивными элементами β -лучей (электронов) и превращаясь в уже устойчивые изотопы других элементов (Si; C).

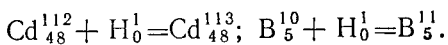
Значение этого нового важного открытия трудно было недооценить. Оно показало, что и легкие элементы могут иметь радиоактивные изотопы, которые, возможно, были ранее в природе, но постепенно распались; что отныне стало возможным создавать их искусственно.

Итальянский ученый Ферми расширил круг этих исследований, предприняв обстрел различных легких и тяжелых элементов нейтронами, как богатыми энергией (быстрыми), так и медленными, или «тепловыми»¹. Он заметил, что легкие элементы при обстреле их нейтронами образуют радиоактивные изотопы других элементов, излучая при этом либо α -частицы, либо протоны. Например:



Тяжелые же элементы при попадании в них медленного нейтрона обычно поглощают его с образованием радиоактивного изотопа исходного элемента и с выделением фотона: $J_{53}^{127} + H_0^1 = J_{53}^{128} + \gamma$.

Некоторые элементы оказались способными поглощать медленные (тепловые) нейтроны с образованием устойчивого изотопа исходного элемента. Например:



Усиленное изучение явления искусственной радиоактивности учеными разных стран вскоре привело к получению искусственных радиоактивных изотопов у целого ряда элементов. В разработку методов получения их включались все новые научные силы. Выявившееся огромное значение этих

¹ Название указывает на то, что их небольшая энергия близка к энергии теплового движения молекул; их получают путем последовательных соударений быстрых нейтронов с некоторыми атомами: C, H и др.

работ в связи с открывшимися широкими перспективами применения искусственно создаваемых атомов привлек. к работе в этой области большое число выдающихся исследователей как у нас, так и за границей. Техника проведения подобных ядерных реакций быстро совершенствовалась. Опробовались различные «снаряды»: α -частицы, нейтрон, протоны, дейтероны, фотоны; варьировалась энергия и варьировались «мишени».

Ныне известно более тысячи осуществленных ядерных реакций, в том числе и реакций получения искусственных радиоактивных атомов («радиоэлементов», «меченых атомов»). Все эти реакции можно классифицировать на несколько основных типов, в зависимости от вида примененного «снаряда» и вида вылетевшего «осколка». Важнейшими из этих типов являются:

а) тип: нейтрон — фотон (n, γ). $J_{53}^{127}(n, \gamma) J_{53}^{128}$ (ведет к получению изотопов тех же элементов);

б) тип: нейтрон — протон (n, p). $P_{15}^{31}(n, p) Si_{14}^{31}$ (ведет к получению изобаров);

в) тип: нейтрон — гелион (n, α). $B_5^{10}(n, \alpha) Li_3^7$;

г) тип: нейтрон — два нейтрона ($n, 2n$). $O_8^{16}(n, 2n) O$ (ведет к получению изотопов тех же элементов);

д) тип: дейтерон — протон (d, p) и

е) тип: дейтерон — нейтрон (d, n). $Li_3^6(d, n) Be_4^7$.

Каждый из этих типов ведет к образованию продуктов, обладающих обычно каким-либо определенным видом радиоактивности.

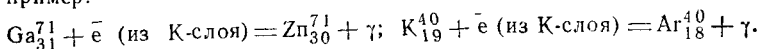
Существуют и другие типы ядерных превращений, например выше рассмотренные типы: гелион — протон (α, p), гелион — нейтрон (α, n) и т. п., обычно не приводящие к радиоактивным изотопам.

В настоящее время получено около 1000 искусственных радиоактивных изотопов, принадлежащих всем без исключения элементам периодической системы.

Искусственная радиоактивность отличается от природной рядом особенностей. Так, например, пути распада искусственных «радиоэлементов» более многообразны. Распад осуществляется и за счет β^+ - и за счет β^- -излучений (иногда даже происходящих одновременно); за счет α -излучения (редко); за счет γ -излучения; за счет особого превращения, названного «К-захватом».

В большинстве случаев при таких излучениях «радиоэлементы» превращаются в устойчивые изотопы соседних с ними (по периоду) элементов периодической системы.

При «К-захвате» ядро радиоактивного изотопа захватывает электрон с ближайшего к ядру К-слоя: заряд ядра и число электронов в оболочке уменьшаются на 1. На место «захваченного» электрона перескакивает один из электронов внешнего слоя, что сопровождается, как обычно, испусканием кванта (γ) рентгеновского излучения серии К, отвечающего образуемому «дочернему» элементу. Например:



Полученный в результате «К-захвата» дочерний элемент передвигается по периодической системе на одно место (одну клетку) влево от излучающего: «К-захват» по результату сходен с β^+ -излучением. Последний из приведенных примеров поясняет, почему атомный вес аргона (~ 40) превышает атомный вес калия (~ 39). Более тяжелый изотоп калия (K_{19}^{40}), преобладавший у этого элемента в отдаленные времена, в результате «К-захвата» постепнно превращался в тяжелый изотоп аргона (Ar_{18}^{40}). В результате элемент калий обеднился тяжелым изотопом, а элемент аргон обогатился. Пропорция изотопов у каждого элемента с течением времени изменилась и привела к «ненормальным» атомным весам их.

Явление «К-захвата» было обнаружено Альваресом в 1937 г.

Другая особенность состоит в том, что искусственной радиоактивности присуща в большинстве случаев одноступенчатость распада, то есть одноэтапный переход от радиоактивного изотопа к нерадиоактивному элементу-«потомку». Например: $\text{P}_{15}^{30} = \uparrow e + \text{Si}_{14}^{30}$. Поэтому радиоактивные изотопы семейств или рядов, как правило, не образуют.

Впрочем, известно одно семейство искусственных радиоактивных элементов: семейство радионуклидов урана с массой 233, состоящее из 10 элементов. Конечным продуктом распада в нем является устойчивый изотоп висмута Bi_{83}^{209} . Членами его являются радиоактивные изотопы отсутствующих в природе элементов: франция (№ 87, Fr) и астатина (№ 85, At) (см. таблицу в конце книги).

Третья особенность заключается в принципиальной обратимости ядерных реакций получения радиоэлементов. Например: $\text{Fe}_{26}^{56} + \text{H}_0^1 \rightleftharpoons \text{H} + \text{Mn}_{25}^{56}$.

Отметим ориентировочное правило, позволяющее предвидеть тип излучения того или иного искусственного «радиоатома» того или иного

мента. Если масса полученного «радиоатома» больше, чем атомный вес этого элемента, надо ожидать β^- -распада; если же меньше, — надо ожидать β^+ -распада. Так, например, радиоизотопы галлия (атомный вес $Ga = 69,7$) обладают: изотоп с массой 72 — β^- -излучением, изотоп с массой 65 — β^+ -излучением.

Изучая искусственную радиоактивность, И. В. Курчатов и другие (СССР) установили, что и искусственным радиоизотопами присуще явление ядерной изомерии (см. гл. 5).

В качестве примера назовем радиоизотоп Bg_{35}^{80} : один из его ядерных изомеров («нормальный», β^- -радиоактивный) имеет период полураспада $\tau = 18,6$ мин.; у другого («ненормального», γ -радиоактивного) $\tau = 4,5$ часа. При этом второе ядро за счет γ -излучения превращается в первое ядро.

Научное и техническое применение радиоактивных изотопов исключительно велико. С их помощью осуществляется

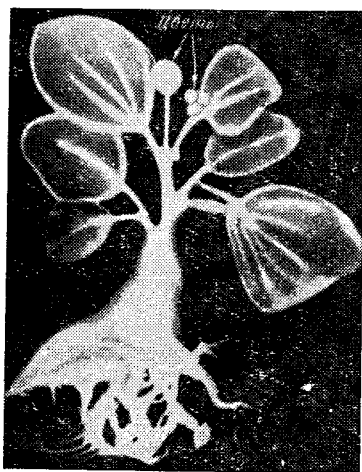


Рис. 43. Распределение соли радиоактивного фосфора в растении (бегония).

синтез новых отсутствующих в природе элементов или изучаются свойства таковых. Они применяются в медицине (для лечения рака, лишаев, волчанки), а также для важных биологических и физиологических исследований. С помощью их изучаются движение элементов по тканям (растений, животных, людей); обмен веществ, кровообращение. Питая, например, растение солью радиоактивных изотопов фосфора, можно проследить путем фотографирования распределение этого элемента по его тканям (рис. 43); вводя в организм человека радио-

изотопы фосфора, железа и других элементов, можно при помощи «счетчиков», прикладываемых к телу, проследить путь движения этих элементов по различным ор-

ганам, установить концентрирование и время пребывания их в тех или иных частях тела. Таким путем уже доказана высокая, как правило, динамичность химических превращений в живых организмах.

Радиоизотопы применяются для изучения невыясненных или спорных механизмов химических процессов, как природных (процессов брожения, фотосинтеза), так и искусственных (реакций этерификации, полимеризации, катализа и многих других). Доказано, например, что схема фотосинтеза растений далеко не так проста, как казалось: выявилась огромная роль образующихся полупродуктов; доказано, что выделение O_2 по реакции: $CO_2 + H_2O = HCOH + O_2$ происходит не за счет CO_2 , а за счет воды; доказано, что ассимиляция CO_2 возможна и без света. Доказано также, что реакция образования сложного эфира не всегда является аналогичной реакции нейтрализации, как это до сих пор считали: в большинстве случаев вода выделяется не за счет водорода кислоты и гидроксила спирта по схеме: $R-[O-H+N]-O-g \rightarrow H_2O + R-O-g$, а за счет гидроксила кислоты и водорода спирта, то есть по схеме: $R-O-[N+H-O]-g \rightarrow H_2O + R-O-g$, где R — углеводородный радикал, g — радикал кислоты (кислота без гидроксила).

Применением радиоизотопов удается доказать существование спорных и неустойчивых соединений. Так, при помощи радиоизотопов Bi и Pb доказано образование при прямом синтезе из элементов крайне неустойчивых газов BiH_3 и PbH_4 .

Очень важно применение радиоактивных изотопов при изучении производственных процессов или реакций (доменного процесса, синтеза NH_3 и т. п.). Результатом этих исследований явится усовершенствование аппаратуры и методов производства.

Очень перспективным является применение радиоизотопов в аналитической химии ввиду исключительной чувствительности метода радиоактивной индикации, то есть определения минимальных концентраций их: при их посредстве изучают растворимость трудно растворимых солей, перенос солей с паром, диффузию одного металла в другом, проводят микроанализ. Применяют их и для контроля за качеством продукции и за химическими процессами. С каждым годом «меченые атомы» находят всё новые и всё более неожиданные области применения.

Так как осуществление и тип ядерной реакции зависит от величины энергии выпущенного в «мишень» снаряда (с увеличением его энергии возрастает число эффективных попаданий в ядро), то возникла неотложная и первостепенная по важности задача создать специальные установки для ускорения применяемых «снарядов» как тяжелых (α , d), так и легких (p , n , e). Из этих установок наибольшее применение получили: электростатические генераторы, ускорители переменным электрическим полем, циклотроны, бетатроны, синхротроны и, наконец, фазотроны.

Оставляя без рассмотрения схему устройства этих установок, действие которых основано на ускорении частиц приложением мощных электрических и магнитных полей, отметим только, что создание все новых и новых типов их вызывалось необходимостью не довольствоваться достигнутыми ускорениями, а стремиться к получению еще больших. Если электростатические генераторы позволяли ускорять частицы до $2,5 \text{ Mev}$, то ускорители переменным электрическим полем и их разновидности — циклотроны, применяемые для ускорения лишь тяжелых частиц (α , d), позволили ускорять их до 300 Mev . Бетатроны, рассчитанные на ускорение легких частиц (электронов), позволяют сообщать им энергию до 100 Mev . Это — наиболее компактные и дешевые из имеющихся установок. Синхротрон, идея которого принадлежит В. И. Векслеру (СССР), позволяет доводить энергии любых частиц до 300 Mev . В этом приборе электрон ускоряется сначала, как в бетатроне, ускоряющим магнитным полем, далее, как в циклотроне, переменным электрическим полем, то есть совмещаются свойства того и другого. Векслером же предложена и идея фазотрона (усовершенствованного циклотрона), позволяющего еще более повысить энергию тяжелых частиц¹.

¹ Один из крупнейших в мире усовершенствованных циклотронов находится в СССР (см. «Правда» от 29/VIII 1955 г.). Эта установка позволяет ускорять, например, протоны до энергии в 700 Mev . В СССР строится и крупнейший в мире усовершенствованный фазотрон (синхрофазотрон), который позволит доводить энергию протонов до $10\,000 \text{ Mev}$ (!). Установки подобной мощности позволят ставить изучение самых широких проблем современной ядерной физики.

ГЛАВА 10

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ЯДЕР АТОМОВ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОТОПИИ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

§ 1. К 1932 г. было уже известно несколько более или менее простых частиц, способных излучаться самопроизвольно или при различных воздействиях ядрами различных элементов: 1) электрон, 2) позитрон, 3) протон, 4) нейтрон, 5) γ -фотон, 6) дейтерон, 7) гелион (α -частица); было высказано предположение о существовании еще одной частицы — нейтрино. Было накоплено много наблюдений относительно ядерных превращений. Наступало время для создания обобщающей теории строения ядра.

Мы уже неоднократно отмечали, что каждый раз, когда наступала очередь широких теоретических обобщений накопленного фактического материала, на сцену выступали русские ученые. Так случилось и на этот раз: теорию строения ядер атомов создали русские (советские) ученые.

В то время как многие ученые предполагали, что ядро состоит: либо из A протонов и ($A - N_p$) внутриядерных электронов, «цементирующих» эти протоны; либо из A нейтронов и N_p позитронов (где A — массовое число атома, N_p — порядковый номер), Д. Д. Иваненко (СССР), а вслед за ним В. Гейзенберг развили в 1932 г. протонно-нейтронную теорию строения ядра, согласно которой ядро состоит из протонов и нейтронов. Число протонов, каждый из которых несет элементарный положительный заряд, равно порядковому номеру (N_p) элемента и совпадает с общим положительным зарядом ядра Z . Число же нейтронов, частиц, лишенных заряда, равно разности между массовым числом A данного атома и его порядковым номером (N_p). Так, ядро атома урана (N_p 92, U) с массой 238 состоит из 92 протонов и $(238 - 92) = 146$ нейтронов.

Согласно этой ныне общепризнанной теории, протоны и нейтроны являются лишь качественными разновидностями или разными «квантовыми состояниями» единой ядерной частицы — нуклона (общее число «нуклеонов» ядра равно массовому числу атома) и при подходящих условиях могут взаимопревращаться по схемам:

$$1) n \rightleftharpoons [p + e^- + \bar{\nu}_e]; \quad 2) p \rightleftharpoons [n + e^+ + \nu_e].$$

По первой схеме нейтрон распадается на протон + электрон + нейтрино; две последние частицы при этом вылетают из ядра, так что это превращение приводит к замене в ядре нейтрона протоном и, следовательно, к образованию дочернего элемента с порядковым номером на единицу большим, чем у исходного элемента.

По второй схеме протон разлагается на нейтрон + позитрон + нейтрино; две последние частицы также вылетают из ядра, так что это превращение приводит к замене в ядре протона нейтроном (дочерний элемент будет иметь порядковый номер на единицу меньше, чем у исходного)¹. Возможны и обратные переходы. Так как протон несколько легче нейтрона, то для превращения его в нейтрон по второй схеме необходимо предварительное возбуждение его за счет подвода энергии со стороны или за счет энергии соседних частиц. Подведенная с этой энергией эквивалентная ей масса и восполнит недостающую массу.

По гипотезе Юкавы (1936), приведенные схемы выражают лишь конечный результат внутриядерных превращений; имеется промежуточная стадия, заключающаяся в образовании $\pm$ мезонов по схемам:

$$a) p^+ = n^+ + \mu^+; \quad б) n^- = p^+ + \bar{\mu}^-$$

и лишь далее:

$$\mu^+ = e^+ + \bar{\nu}_e; \quad \bar{\mu}^- = e^- + \nu_e.$$

В непрерывном обмене мезонами между нуклеонами ядра и заключается, по мнению Юкавы, сущность внутриядерных сил стяжения.

¹ Упрощенно можно изображать эти превращения без выделения нейтрино.

Таблица XI

Характеристика элементарных частиц

Название частиц	Условное обозначение	Заряд	М а с с а		Особые признаки	
			в ядерных единицах	в массах электрона		
1. <u>Электрон</u>	$\bar{e}, \beta$	-1	0,00055	1	} Все, кроме фотона, обладают одним та же значением	
2. <u>Позитрон</u> *	$\bar{e}, \beta$	+1	0,00055	1		
3. <u>Протон</u>	} Нуклоны	+1	1,0075	~1840		
4. <u>Нейтрон</u>		0	1,0089	—		
5. <u>Нейтрино</u>	$\bar{\nu}$	0	—	~0,01		
6. <u>Мезоны</u> *	μ, π	+1, -1	—	} ~200-300		
7. <u>Нейтритто</u> *	π_0	0	—			
8. <u>Фотон</u>	$\gamma, h\nu$	0	0 (масса покоя)	0 (масса покоя)		
9. <u>Дейтрон</u>	d, H_1^2	+1	2,0142	—		(1p + 1n)
10. <u>Гелион</u>	α, He_2^4	+2	4,0028	—		(2p + 2n)

(Подчеркнуты - важнейшие, звездочкой отмечена неустойчивость)

Из приведенного перечня «элементарных» частиц, который надо дополнить еще и мезонами различных видов (табл. XI), непосредственными структурными единицами атома, простейшими «кирпичиками» мироздания, являются лишь электроны (в оболочке атома), протоны и нейтроны (в ядре). Две последние частицы зачастую связаны в более крупные агрегаты: α -частицы (агрегаты из двух протонов и двух нейтронов) и дейтероны (агрегаты из одного протона и одного нейтрона). Остальные же частицы (позитроны, нейтрино, мезоны, γ -фотоны) обнаруживаются в качестве «осколков» ядер при ядерных превращениях, как бы «рождаясь» из этих двух основных. Такое «рождение» отчасти аналогично «рождению» светового кванта (фотона) при перескоках электрона с более отдаленных стационарных орбит на более близкие. Только здесь роль электрона играют нуклоны, также, по видимому, способные переходить внутри ядра с одних «энергетических уровней возбуждения» на другие.

Основными показателями всех названных частиц являются: большая или меньшая масса их, заряженность (неко-

торых из них), спин определенного значения (как особая важнейшая качественная характеристика, лишь модельно поясняемая вращением вокруг собственной оси), волновые свойства, магнитный момент. «Элементарность» этих частиц следует понимать диалектически: они и просты (механически неделимы средствами современной физики) и сложны (способны к взаимопревращениям) в одно и то же время. Все это подтверждает, что материя бесконечна и неисчерпаема в любой своей самой маленькой частице. По В. И. Ленину, «естествознание ведет к единству материи». Но это единство не сводится к единой первичной материи древних, а понимается как **о г р а н и ч е н н ы й н а б о р** «элементарных», но по существу сложных и неисчерпаемых по своей характеристике «частиц-волн»¹.

В ядре действуют и мощные силы внутриядерного сцепления еще невыясненной природы (доказано только, что это не электрическое взаимодействие и не тяготение масс) между протонами и нейтронами и силы отталкивания между одноименно заряженными протонами.

По мере увеличения порядкового номера элемента (числа протонов) силы отталкивания начинают возрастать. Для их уравнивания требуется все большее число нейтронов, связывающих («цементирующих») протоны: отношение числа нейтронов к числу протонов растет. Так, у легких элементов эта пропорция $\sim 1:1$; у тяжелых достигает $\sim 1,5:1$. На известном пороге, начиная с элемента полония (№ 84, Po), и этого превышения недостаточно, и ядра атомов становятся неустойчивыми (радиоактивными).

Объем ядер пропорционален общему числу нуклеонов, то есть массовому числу (A) атома. Так, объем ядра атома U_{92}^{238} в 238 раз больше объема протона. Радиус любого ядра ($R_{\text{я}}$) рассчитывается по формуле:

$R_{\text{я}} = (r_p \sqrt[3]{A}) \text{ \AA} = (1,5 \cdot 10^{-5} \sqrt[3]{A}) \text{ \AA} \dots (19)$, где $r_p (= 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA})$ — радиус протона. Радиус, например, ядра Al_{13}^{27} в $\sqrt[3]{27} = 3$ раза больше радиуса протона.

Удельный вес «ядерного вещества» любого элемента **о д и н а к о в** и составляет $1,6 \cdot 10^{14}$, или 116 биллионов $г/см^3$ (!).

¹ Недавно установлено, что и протон — система сложная, состоящая из более плотной сердцевинки (с радиусом $\sim$ в 3 раза меньшим радиуса всей частицы) и менее плотной периферийной части.

Значение протонно-нейтронной теории строения ядра заключается в следующем:

1. Она объяснила явление изотопии. Изотопы одного и того же элемента имеют равное число протонов, но разное число нейтронов. Так, ядра изотопов хлора: Cl_{17}^{35} и Cl_{17}^{37} имеют по 17 протонов, но первое 18 нейтронов, а второе — 20. Дробный атомный вес хлора ($\sim 35,5$) объясняется тем, что в этом элементе приблизительно на три части легкого изотопа приходится одна часть тяжелого. Наоборот, изобары различных элементов имеют одинаковое число нуклеонов, но отличаются друг от друга и числом протонов и числом нейтронов. Так, ядра изобаров: Ca_{20}^{40} и Ar_{18}^{40} состоят: первое из 20 протонов и 20 нейтронов, второе из 18 протонов и 22 нейтронов.

Термин изобары (равновесящие) не точен: равной массой они, строго говоря, не обладают (массы нейтрона и протона не совпадают); для них предложено С. А. Щукаревым более рациональное название — изонуклеоны (имеющие одинаковое число нуклеонов).

2. Она увязала строение ядер элементов с периодической системой. Любой элемент своим местом в системе выявляет состав ядра любого своего изотопа (если известно его массовое число).

3. Она объяснила механизм радиоактивности и правило сдвига (закон смещения — см. гл. 5). Вылет при радиоактивном распаде β^- -частицы (электронный распад) происходит за счет ядра атома и свидетельствует о происшедшем внутри ядра превращении нейтрона в протон; «дочерний» элемент имеет положительный заряд ядра Z , а следовательно, и порядковый номер (N) на единицу больше исходного. (Электронная оболочка дочернего элемента должна получить со стороны один электрон.) Вылет β^+ -частицы (позитронный распад) свидетельствует о превращении внутри ядра протона в нейтрон: дочерний элемент имеет Z и соответственно N на единицу меньше, чем у исходного, и электронная оболочка атома сбрасывает один электрон.

α -излучение означает выброс ядром устойчивого агрегата из двух протонов и двух нейтронов. Дочерний элемент имеет Z (и N) на 2 единицы меньше, чем у исходного, и электронная оболочка атома сбрасывает 2 электрона.

К-захват свидетельствует о внутриядерном превращении протона в нейтрон за счет захвата электрона с ближайшего к ядру К-слоя; дочерний элемент имеет Z (и N) на единицу меньше исходного.

Механизм различных радиоактивных излучений поясняется схемой рисунка 44.

Из приведенных примеров видно, что ныне закон смещения К. Фаянса и Содди дополняется β^+ -излучением и К-захватом:

Вид излучения (превращения)	Сущность превращения	Показатели атома	
		исходного элемента	«дочернего» элемента
α -излучение	выброс ядром двух протонов и двух нейтронов	A Z N N_2	$(A - 4)$ $(Z - 2)$ $(N - 2)$ $(N_2 - 2)$
β^- -излучение	превращение в ядре нейтрона в протон	A Z N N_2	A $(Z + 1)$ $(N + 1)$ $(N_2 + 1)$
β^+ -излучение; К-захват	превращение в ядре протона в нейтрон	A Z N N_2	A $(Z - 1)$ $(N - 1)$ $(N_2 - 1)$

где: A — массовое число атома (не атомный вес!); Z — заряд ядра; N — порядковый номер; N_2 — номер группы периодической системы.

За последние годы работами советских и иностранных ученых обнаружены важные математические закономерности и в составе ядер атомов. Установлено, что ядро имеет слоистое строение, то есть составляющие его нуклеоны (протоны и нейтроны) распределены по энергетическим слоям (лимбам), аналогично слоистому распределению электронов в оболочке. Однако, в отличие от строения оболочки, ядерные слои заполняются нуклеонами вполне последовательно, то есть новый слой заполняется лишь после полного заполнения предыдущего слоя. В то время как в оболочке атома внешний электронный слой состоит либо из двух, либо из восьми электронов, в ядре заполненный слой (лимб) со-

стоит из 10 (реже 12) гелионов, то есть включает 20 нейтронов и 20 протонов (реже 24 нейтрона и 24 протона).

Слоистое строение ядра, установленное и на основе теоретических соображений и на основе опытов по рассеянию мезонов, нейтронов и электронов, приводит к различной плотности его: в центре большей, к периферии меньшей.

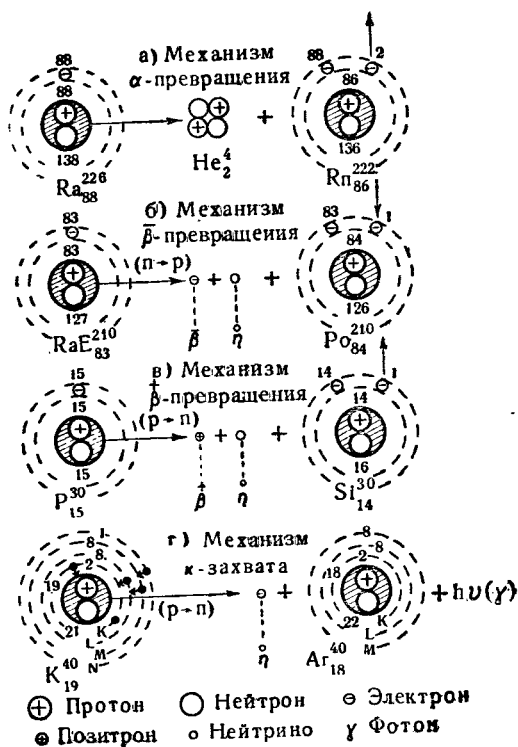


Рис. 44.

Средняя плотность «ядерного вещества» составляет у всех элементов $0,5 \cdot 10^{15} \text{ г/см}^3$.

Изучение закономерностей в составе, свойствах и распространении изотопов различных элементов позволяет уже сейчас установить, что, помимо периодов химических (число которых пока равно 7), имеются периоды физические, обусловленные повторяемостью особенностей в строении

изотопных плеяд. Выявлено пять физических периодов атомных ядер почти одинаковой длины:

- 1) $p_0^{10} - \text{Ca}_{20}^{40}$; 2) $\text{Ca}_{20}^{41} - \text{Zr}_{40}^{90}$; 3) $\text{Zr}_{40}^{91} - \text{Nd}_{60}^{142}$; 4) $\text{Nd}_{60}^{143} - \text{Po}_{84}^{210}$; 5) $\text{Po}_{84}^{211} - \text{№ } 104 (108?)$.

Установлено также, что числа нейтронов в ядрах: 2—8—20—50—82—126 («магические» числа), отвечают ядрам относительно более устойчивым и более распространенным в природе (по сравнению с соседними).

Следует отметить, что при радиально-круговом графике изображения периодического закона (см. радиально-круговой график в конце книги) удастся в дальнейшем «увязать» в единое целое ядерные слои (лимбы) с внешними электронными (квантовыми) слоями и графически выразить взаимосвязь между строением ядра и строением оболочки.

По мнению советских ученых (И. П. Селинов и др.), эти закономерности уже теперь позволяют придать периодическому закону более углубленную трактовку: «С увеличением числа нуклеонов в ядре и электронов в оболочке периодически повторяются не только аналогичные особенности в строении и свойствах атомов, простых тел и сложных соединений, но и в строении и в свойствах ядер; однако физические и химические периоды «асинхронны» (не совпадают между собой).

§ 2. Рассмотрим подробнее явление изотопии. Изотопы элемента, при разном составе ядра, имеют одинаковый состав электронной оболочки (одинаковое распределение электронов по квантовым слоям и по подуровням). Следовательно, химически они идентичны и неотделимы друг от друга.

Некоторое различие в химических свойствах наблюдается лишь у изотопов водорода: H_1^1 (протий; его ядро — протон), H_1^2 (дейтерий; его ядро — дейтерон), H_1^3 (третий; его ядро — тритон), что объясняется слишком большой разницей в соотношении их масс (1 : 2 : 3). Это различие передается и на свойства их соединений: так, «тяжелая вода» (H_2^2O) с молекулярным весом = 20 имеет, в отличие от обычной воды, в которой преобладает изотоп H_1^1 , температуру замерзания + 3°,8, температуру кипения 101°,4, максимальную плотность 1,105 (наблюдаемую при +11°,6 С). Она отли-

чается большей вязкостью, является плохим растворителем, не поддерживает жизнедеятельности организмов¹.

В первое время после своего открытия в 1910 г. явление изотопии рассматривалось как аномалия, присущая лишь свинцу и более тяжелым, чем он, элементам. Однако сначала Томсон, а затем другой английский ученый Астон своими работами с анодными лучами доказали универсальность этого явления, то есть распространенность его на все элементы периодической системы.

Анодные лучи, поток положительных ионов элемента, по-разному отклоняются в электрическом и магнитном полях в зависимости от своей скорости и от силы поля, причем величина отклонения пропорциональна отношению их заряда к массе (чем заряд их больше, тем отклонение больше; чем масса больше, тем отклонение меньше). По величине отклонения можно судить об отношении заряда к массе, а зная заряд ионов — вычислить и их массу, равную практически массе атомов газа, находящегося в трубке.

На этом принципе магнитной сепарации Томсон и сконструировал прибор, при помощи которого он доказал (1913) наличие изотопов у неона (Ne_{10}^{20} и Ne_{10}^{22}). В дальнейшем Астон усовершенствовал метод Томсона и создал замечательный прибор современной техники исследования — спектрограф масс (рис. 45), при помощи которого он доказал универсальность явления изотопии и вывел основные законы ее.

Анодные лучи, пройдя через каналы катода и через закатодное пространство, выходят из трубки. Пройдя через направляющие щели Н—Н, они попадают в электрическое поле конденсатора К—К, где в силу своей различной скорости развертываются веером в сторону отрицательно заряженной пластинки. Это — первая фокусировка (выделение частиц с одинаковыми скоростями). Из этого веерообразного пучка частиц диафрагма Д пропустит частицы с близкими друг к другу скоростями в сильное магнитное поле М, устроенное так, что частицы в нем, меняя свое направление, снова свертываются в узкий поток, направляемый

¹ Так как элементы Н и О имеют: первый — 2 изотопа (H_1^1 и H_1^2), второй — 3 (O_8^{16} , O_8^{17} , O_8^{18} , то обычная вода представляет собой смесь шести «разновидностей» воды; из них одна — легкая ($\text{H}_2^1 \text{O}^{16}$), остальные — «тяжелые».

на фотопластинку Φ . Если все ионы испытываемого газа одинаковы по массе и заряду (что наблюдается у безизотопного элемента, то есть с атомами одинаковой массы), то на фотопластинке получится одна отчетливая черная линия. Это — вторая фокусировка (выделение частиц с одинаковой массой). Если же ионы газа различны по массе (что наблюдается у смешанного элемента, атомы которого имеют различную массу), то получится ряд линий раз-

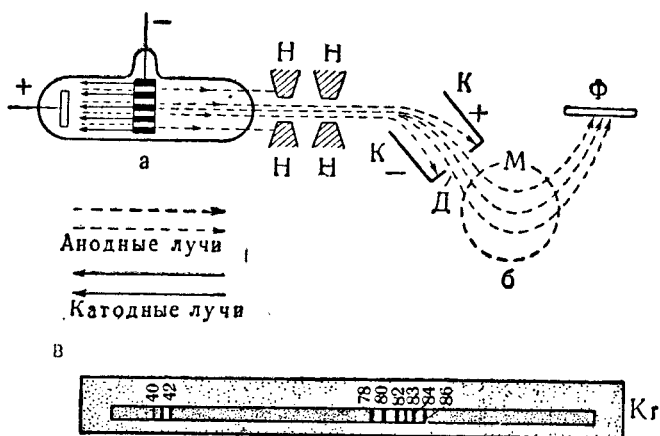


Рис. 45. Каналовые лучи и схема спектрографа масс.
а—разрядная трубка; б—схема спектрографа масс; в — спектр масс криптона.

личной толщины (жирности) и различно удаленных друг от друга (см. рис. 45, в, спектр масс криптона).

С помощью усовершенствованных приборов этого типа можно измерить массы изотопов с точностью до 0,0001—0,00001 ед. массы (!); измеряя же толщину отдельных линий, на фотопластинке можно вычислить и процентное соотношение изотопов у данного элемента.

В явлении изотопии установлены следующие закономерности:

1. Масса отдельных изотопов (массовое число — A) близка к целым числам (Астон, 1919). Обычно массу изотопа и записывают в виде целого числа: Al_{13}^{27} , Cl_{17}^{35} , Cl_{17}^{37} , Ag_{18}^{40} и т. д.

Причина некоторого наблюдаемого отступления от целочисленности двоякая. Первая — та, что массы протонов и

нейтронов, составляющих ядро данного изотопа, несколько отличаются от единицы; вторая — так называемый дефект массы, наблюдаемый при соединении протонов и нейтронов в единое ядро (см. ниже).

2. Пропорция, в которой смешаны изотопы, у каждого элемента более или менее постоянна. Так, в элементе водород, независимо от происхождения последнего (то есть получен ли он разложением воды или газа HCl), пропорция между его изотопами H_1^1 и H_1^2 всегда постоянна (5000 : 1), что и приводит к постоянному дробному атомному (элементному) весу водорода (1,008). У элемента хлора постоянная пропорция между его изотопами Cl_{17}^{35} и Cl_{17}^{37} составляет 75,4% : 24,6%, что приводит к постоянному дробному атомному весу хлора 35,46. Очевидно, по дробности или по близости к целому числу атомного веса элемента можно приблизительно судить о наличии или об отсутствии у него изотопов.

3. Наблюдается резкое различие в числе изотопов между четными элементами (это большую часть элементы четных групп периодической системы) и нечетными (это большей частью элементы нечетных групп). Первые, как правило, состоят из нескольких изотопов (в среднем из пяти), обладающих обычно четными массовыми числами; причем максимальным числом изотопов обладают четные элементы середины «менделеевского ряда»: кадмий (№ 48, Cd) — 8 изотопов с массами 106 — 116; олово (№ 50, Sn) — 10 изотопов с массами 112—124; теллур (№ 52, Te) — 8 изотопов с массами 120—130; ксенон (№ 54, Xe) — 9 изотопов с массами 124—136.

У них интервал в массах отдельных изотопов и, следовательно, в числах нейтронов, приходящихся на определенное число (№) протонов, достигает максимума.

Нечетные же элементы либо вовсе не имеют изотопов (это элементы ч и с т ы е или безизотопные, для которых понятия атомный вес и массовое число сливаются; к ним принадлежат: F_{9}^{19} , Na_{11}^{23} , Al_{13}^{27} , P_{15}^{31} , Sc_{21}^{45} , Mn_{25}^{55} , Co_{27}^{59} , As_{33}^{75} , Y_{39}^{89} , Nb_{41}^{93} , Rh_{45}^{103} , J_{53}^{127} , Cs_{55}^{133} , Pr_{59}^{141} , Tb_{65}^{159} , Ho_{67}^{165} , Tl_{81}^{181} , Au_{79}^{197} , Pa_{91}^{231} — всего 20 элементов), либо имеют 2 изотопа, обычно с нечетными массами.

4. У легких элементов обычно сильно преобладает самый легкий изотоп. Так, у азота имеются изотопы: N_{7}^{14}

(99,62%) и N^{15}_7 (0,38%); у углерода C^{12}_6 (98,9%) и C^{13}_6 (1,1%).

5. Согласно правилу Гаркинаса, в земной коре наиболее распространены изотопы с четным зарядом ядра и с четным массовым числом (то есть с четными числами протонов и нейтронов). Примеры: O^{16}_{18} , Si^{28}_{14} и др. На долю таких изотопов приходится около 88% состава земной коры. Второе место занимают изотопы с нечетным зарядом ядра и с нечетным массовым числом (то есть с нечетным числом протонов и с четным числом нейтронов). Примеры: Al^{27}_{13} , Cl^{35}_{17} , K^{39}_{19} и др. На их долю приходится около 11% состава земной коры.

Совсем мало ($\sim 1\%$) представлены в земной коре изотопы с другими комбинациями состава ядра: с четным числом протонов и с нечетным числом нейтронов (Zn^{65}_{30} , Pt^{195}_{78}); с нечетными числами протонов и нейтронов (Eu^{152}_{63}). Разумеется, распространенность элементов зависит от их устойчивости.

С точки зрения изотопии расширяется определение и самого понятия «химический элемент». Это — вид атомов, характеризующийся: а) числом протонов ядра, равным числу электронов оболочки и порядковому номеру элемента в периодической системе; б) определенным «дозволенным» числом (или интервалом чисел) нейтронов ядра; в) определенной пропорцией изотопов, приводящей к практически постоянному атомному (элементному) весу; г) определенным квантованием электронов оболочки, приводящим к характерному спектру.

У всех элементов периодической системы (101) обнаружено около 280 устойчивых изотопов. К этому числу следует прибавить неустойчивые (радиоактивные) изотопы: несколько больше 50 естественных и свыше 1000 искусственно полученных.

Изотопия объяснила допущенные Менделеевым кажущиеся аномалии в расположении элементов. Аргон (№ 18, Ar), стоящий в менделеевском ряду перед калием (№ 19, K) потому имеет больший атомный вес (39,94 против 39,09 у калия), что у него ныне доля тяжелого изотопа Ar^{40}_{18} больше, чем доля легкого Ar^{36}_{18} (99,63% : 0,3%); у калия же, наоборот, ныне преобладает более легкий изотоп K^{39}_{19} над сохранившимся тяжелым K^{41}_{19} (93,38% : 6,61%).

Чтобы яснее представить себе закономерности изотопии, воспользуемся диаграммой (рис. 46), где на оси абсцисс отложены порядковые номера элементов (число протонов), а на оси ординат массы изотопов (общее число нуклеонов). Если все крайние устойчивые изотопы (то есть с максимальной и с минимальной массой) соединить линиями, то получится своеобразная «линза», отвечающая устойчивым ядрам периодической системы. При детальном изображении (рис. 47) эта линза представится с зубчатыми краями в силу разницы в числе изотопов четных и нечетных элементов.

На этой диаграмме устойчивого состояния материи все точки вне линзы, отвечающие всегда какому-то определенному номеру

(числу протонов) и какой-то определенной массе (числу нуклеонов), соответствуют либо неустойчивым, либо невозможным комбинациям чисел протонов и нейтронов. Рассмотрим в виде примера две такие точки (рис. 47): O' (отвечает № 33 и массе 78) и O'' (отвечает № 38 и массе 82). Чтобы превратиться в комбинации (ядра) устойчивые, ядерные составы, отвечающие точке O' и точке O'' , должны «войти» в линзу. Это достигается для состава, отвечающего точке O'' , либо путем движения вверх до точки А, что равноценно получению со стороны двух нейтронов, то есть путем двух последовательных реакций типа (n, γ); либо путем движения влево до точки В, что равноценно двум последовательным

β^+ -излучениям; либо, наконец, путем движения влево по наклонной прямой до точки С, что равноценно α -излучению. Вывод: изотоп Sr_{38}^{82} неустойчив; должен обладать β^+ - или α -излучением, при обстреле нейтронами перейдет в устойчивый изотоп Sr_{38}^{84} .

Для состава же, отвечающего точке O' , устойчивость достигается либо путем перемещения этой точки вниз по прямой (отдача нейтронов), либо путем перемещения вправо до точки К, что равноценно увеличению номера на единицу, то есть β^- -излучению. Вывод: изотоп As_{33}^{78} неустойчив, склонен к β^- -излучению. Так как максимум устойчивости проходит где-то посреди линзы и обычно совпадает с линией атомных весов, то сказанное и поясняет отмеченную в главе 9 закономерность, что неустойчивые изотопы с массами, превышающими атомный вес (то есть отвечающие точкам над «линзой»), обладают β^- -излучением и, наоборот, неустойчивые изотопы с массами, мень-

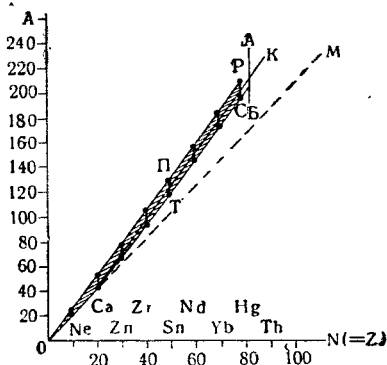


Рис. 46. Диаграмма устойчивого состояния материи (линза устойчивости).

ОК — кривая атомных весов; АВ — поперечная граница устойчивости; ОМ — линия равного числа протонов и нейтронов; О — Р — Р — С — Т — О — «линза устойчивости».

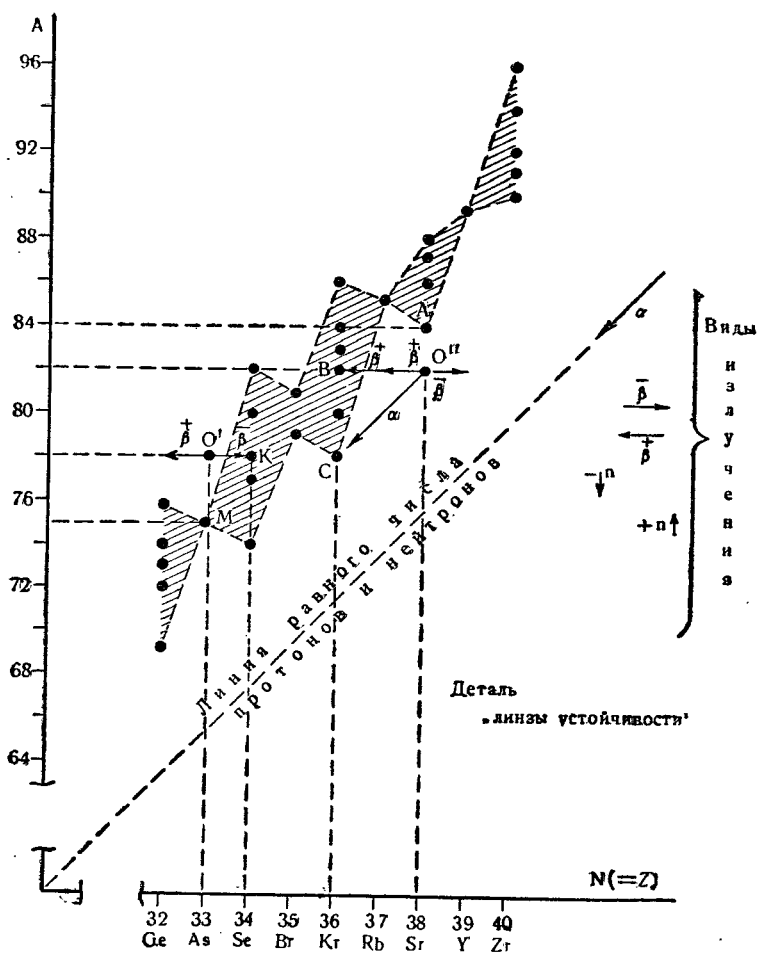


Рис. 47. Деталь «линзы устойчивости».

шими, чем атомный вес (отвечающие точкам под «линзой»), обла-
дают β^+ -излучением.

Из рисунка 47 видно, что β^+ -излучение для ядерного состава точ-
ки O' и β^- -излучение для ядерного состава точки O'' были бы не-
естественными, удаляющими эти составы еще дальше от границы
устойчивости.

По своим физическим свойствам изотопы элемента несколько отличаются друг от друга. На этом и основано их разделение, методы которого разнообразны: а) магнитная сепарация, б) газовая диффузия, в) термодиффузия, г) центрифугирование, д) электролиз, е) фракционная перегонка, ж) изотопный обмен. Сущность некоторых методов поясняет рисунок 48.

Электромагнитная сепарация основана на том, что отклонение различных атомов в магнитном и электрическом полях осуществляется по-разному, будучи пропорциональным отношению их заряда к массе и силе

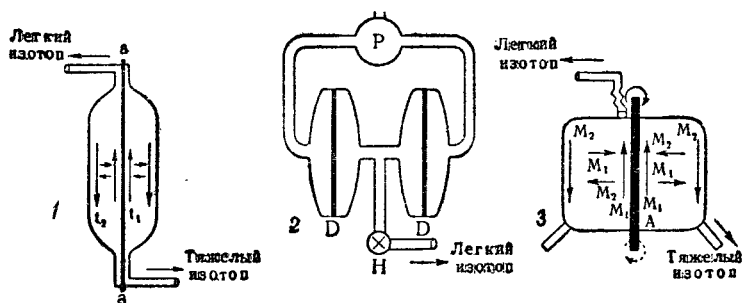


Рис. 48.

1. Разрез термодиффузионного аппарата. a — внутренняя нагретая труба; $t_1 > t_2$. 2. Разрез диффузионного аппарата. Р — резервуар с газом; D — диафрагмы; Н — вакуумный насос; 3. Разрез центрифуги. $M_2 > M_1$; А — вал.

поля. Разделенные (по-разному отклоненные) мощным магнитным полем изотопы направляются каждый в особый приемник. Идея этого метода взята от идеи спектрографа масс.

Газовая диффузия основана на законе Грэма: скорости движения (v_1, v_2) газовых молекул обратно пропорциональны квадратным корням из их плотностей (d_1, d_2)

или из их молекулярных весов M_1, M_2 . Или: $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$.

Множественно (до 4000 раз) пропуская газовые молекулы различного веса (образованные более легким и более тяжелым изотопами) через очень мелкопористые (фарфоровые и др.) диафрагмы, можно, используя большую скорость движения молекул, содержащих более легкий изотоп, добиться постепенного накопления их в задиафрагменном пространстве и тем самым отделения от более тяжелых. (Идея метода долж-

на быть понятной каждому преподавателю химии по аналогии с опытом, называемым «водородным фонтаном»).

Разумеется, для разделения по этому методу, например, изотопов урана (U_{92}^{238} и U_{92}^{235}) предварительно необходимо превратить природный уран в какое-либо газообразное соединение (UF_6). Разделив тяжелые и легкие газовые молекулы друг от друга, необходимо далее подвергнуть их процессу восстановления для выделения металлического урана.

Т е р м о д и ф ф у з и я, применяемая для жидкостей и газов, основана на том, что если в закрытом вертикальном цилиндре, снабженном центральной внутренней трубкой или нитью накала, создать разность температур порядка 600° около его периферийной и внутренней стенок, то в силу конвекции более легкие молекулы собираются в центре цилиндра и устремляются вверх, более тяжелые концентрируются в периферийной части и устремляются вниз. Встречные потоки молекул при контакте взаимно обогащают друг друга: спускающийся вниз холодный (периферийный) поток обогащает поднимающийся вверх горячий (центральный) своими (механически увлеченными) легкими молекулами, и наоборот (принцип противотока).

Ц е н т р и ф у г и р о в а н и е основано на том, что у легких и тяжелых молекул центробежные силы, пропорциональные их молекулярным весам, различны по величине. Если во вращающийся цилиндр (центрифугу) впустить газовую смесь молекул, образованных различными изотопами, то эта смесь разбивается на два потока: откинутае в периферийную часть тяжелые молекулы направляются вниз, вдоль внешней стенки центрифуги, откинутае же в центральную часть легкие молекулы направляются вверх, вдоль вала центрифуги. На границе контакта этих встречных потоков происходит обогащение каждого из них родственными ему молекулами (то есть тяжелыми или легкими), механически увлеченными противоположным потоком.

Отсос отделенных молекул производится: тяжелых — из нижней периферийной части, легких — из верхней центральной. Полное разделение достигается лишь пропусканнем газа через тысячи (!) последовательно соединенных центрифуг.

Ф р а к ц и о н н а я п е р е г о н к а основана на зависимости давления паров химически одинаковых ве-

образовании ядра из нуклеонов. Ядро любого элемента состоит из N протонов и $(A-N)$ нейтронов. Масса протона (M_p) — 1,0076, масса нейтрона (M_n) — 1,0089 ядерных единиц. Если подсчитать общую массу тех и других для любого ядра ($M_{\text{теор}}$) и сравнить ее с экспериментально найденной (при помощи масс-спектрографа) массой ядра данного изотопа ($M_{\text{факт}}$), мы получим некоторую разницу в массах — **дефект массы** (Δm):

$$\Delta m = M_{\text{теор.}} - M_{\text{факт.}} = [N \cdot M_p + (A-N) \cdot M_n] - M_{\text{факт}}^1 \dots (19)$$

По закону эквивалентности массы и энергии этот дефект массы соответствует выделившейся энергии ΔE , равной $\Delta m c^2$ (см. гл. 4). Подсчитаем дефект массы (Δm) и соответствующую ему выделившуюся энергию при образовании 1 ядра гелия (α -частицы) из двух протонов и двух нейтронов. $M_{\text{факт}}$ ядра гелия равна массе его атома минус масса двух электронов, то есть 4,0039 — 2 · 0,00055 = 4,0028 ядерных единиц. Следовательно, $\Delta m = (2 \cdot 1,0076 + 2 \cdot 1,0089) - 4,0028 = 0,0302$ ядерных единиц, что эквивалентно $2,16 \cdot 10^{10} \cdot 0,0302 \text{ ккал} = 650 \text{ млн. ккал/г-а гелия}(!)$. Это означает, что процесс образования ядра гелия из простейших частиц является сильно экзотермическим (отсюда понятна прочность α -частицы и вылет зачистую из ядра именно ее, а не отдельных протонов и нейтронов). Полагают, что теплота солнца и звезд, достигающая миллионов градусов, вызывается экзотермическими ядерными процессами подобного рода.

Дефект массы (Δm), рассчитанный по формуле (19) для любого ядра и перечисленный на эквивалентную ему энергию, называется энергией связи ($E_{\text{св}}$). Эта константа характеризует прочность ядра: чем больше дефект массы при образовании какого-либо ядра из нуклеонов, тем больше выделилось при этом энергии, тем экзотермичнее (прочнее) ядро, тем труднее расщепить его на составляющие нуклеоны. Если вычислить энергию связи для ядра атома любого элемента (пусть его масса равна A) и отнести ее к единице массы, то мы получим **удельную энергию связи** $\frac{E_{\text{св}}}{A}$ (энергию связи, отнесенную к одному нук-

¹ Можно в формуле 19 массу протона (M_p) заменить на массу атома водорода (1,00081); в этом случае в качестве $M_{\text{факт}}$ следует брать не массу ядра, а массу атома данного элемента.

леону). Рассмотрение значений удельной энергии связи для ядер разных элементов приводит к неожиданному и очень важному выводу: величина $\frac{E_{св}}{A}$, выраженная в мегаэлектронвольтах (MeV), очень быстро возрастает при переходе от легких элементов к элементам средней тяжести (с массами от 40 до 100), достигая максимума у элементов с массами 50—

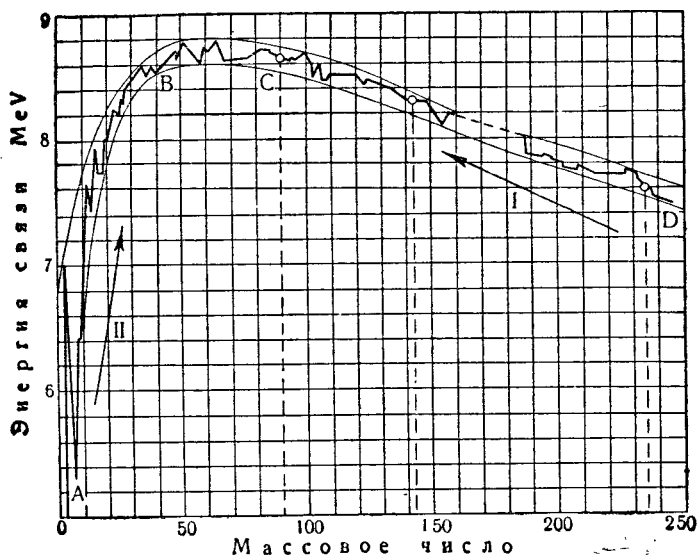


Рис. 49. Кривая средней энергии связи одной ядерной частицы.

65, а затем медленно снижается (рис. 49)¹. Из этого следует, что прочность ядра увеличивается, а затем уменьшается не пропорционально увеличению массы или порядковому номеру элемента, а по более сложной зависимости и что наиболее прочно «связаны» нуклоны в ядрах элементов от № 20 (Ca, ат. вес = 40) до № 44 (Ru, ат. вес = 101,7). На рисунке 49 максимум прочности соответствует участку BC кривой.

¹ Имеется в виду общий характер изменения кривой. При детальном же рассмотрении бросается в глаза некоторая периодичность ее. Отдельные взлеты кривой соответствуют атомам с массами, кратными четырем (I): у их ядер энергия связи выше.

Нуклеоны ядер элементов более легких и элементов более тяжелых связаны («упакованы») слабее. Отсюда следует, что экзотермическими могут быть ядерные реакции двух типов: 1) деления (расщепления) тяжелого ядра на осколки — ядра средней тяжести (этот путь выделения внутриатомной энергии соответствует подъему справа налево — по участку DC кривой), и 2) соединения легких ядер в ядра несколько более тяжелые (этот путь выделения внутриатомной энергии соответствует подъему слева направо по участку АВ кривой). Рассмотрим подробнее сначала 1-й путь.

В 1939 г. учеными разных стран было сделано новое исключительное по важности открытие: деление (расщепление) ядер урана нейтронами. Краткая история этого открытия такова. Ферми, бомбардируя уран нейтронами в надежде получить искусственно элементы тяжелее урана, обнаружил, что в результате попадания нейтрона у атома урана появляется новое несвойственное ему β -излучение. Хотелось предположить, что оно исходит от элемента № 93. Но, изучая этот процесс, австрийские ученые Л. Мейтнер, Ган и Штрассман установили, что это излучение на деле гораздо сложнее, представляя собой целый каскад последовательных β -излучений с различными периодами полураспада. Положение еще более усложнилось, когда сначала Кюри и Савич, а затем те же Ган и Штрассман нашли среди продуктов излучения элементы лантан (№ 57) и барий (№ 56). Это было уже совсем непонятным, так как цепь радиоактивных превращений тяжелого элемента должна была закончиться, как обычно, на элементе № 82 (Pb).

Загадку разрешила Лиза Мейтнер, предположившая, что здесь имеет место новый неизвестный дотоле вид радиоактивных превращений — деление сложного ядра (урана) на два более легких осколка, один из которых и является лантаном (или барием). Такое деление нельзя было считать совсем неожиданным. По теории Френкеля (СССР) и Бора, с утяжелением ядра силы притяжения между протонами и нейтронами и силы отталкивания между протонами становятся почти равными, и достаточно небольшого «толчка», чтобы дать перевес последним. При таком толчке ядро может распасться на ядра более легкие (более устойчивые), выделив избыток энергии.

Дальнейшие исследования показали, что при попадании

нейтрона, обладающего большой кинетической энергией, в ядро урана с массой 238 он превращается в β -радиоактивный изотоп U_{92}^{239} , сейчас же распадающийся на два неустойчивых (радиоактивных) осколка с соотношением масс $\sim 2:3$ (масса одного $\sim 90-100$, масса другого $\sim 135-145$), сумма зарядов которых равна заряду урана. Испускаемые β -или β^+ -частицы, или нейтроны, эти осколки в результате целой серии последовательных превращений (в ней можно обнаружить 250—300 неустойчивых радиоактивных изотопов, принадлежащих 30—40 различным элементам!) дают в конце концов устойчивые изотопы. При этом выделяется огромное количество энергии, равное 4,6 млрд. ккал/г-а урана (или ~ 200 Mev на одно ядро его), эквивалентной, впрочем, всего 0,1% дефекта массы. Часть этой энергии (85%) выделяется в виде кинетической энергии разлетающихся с громадными скоростями радиоактивных осколков; остальная часть — в виде тепла при последующих их превращениях в устойчивые изотопы.

Чтобы пояснить выделение такой энергии, приведем упрощенный расчет, используя кривую рисунка 49. Пусть ядро урана с массой 236 распалось на два осколка с массами 142 и 94. Удельная энергия связи нуклеонов в каждом из осколков, как это видно из кривой рисунка 49, больше, чем в исходном ядре. В первом осколке она составляет 8,25 Mev; во втором — 8,6 Mev. В исходном же ядре она равна 7,6 Mev. Разность энергий составляет $(142 \cdot 8,25) + (94 \cdot 8,6) - (236 \cdot 7,5) \approx 200$ Mev на ядро урана.

Это количество энергии превосходит во много раз энергию, выделяющуюся при естественных радиоактивных распадах и тем более при химических реакциях. Так, 1 атом U при его делении дает в 50 млн. раз (!) больше энергии, чем 1 атом C при сгорании до CO_2 .

Оказалось также, что каждое деление сопровождается выделением двух-четырех новых («вторичных») нейтронов, способных в свою очередь вызвать деление все новых и новых ядер урана и, размножаясь в геометрической прогрессии, осуществить цепную реакцию (рис. 50).

Тщательное изучение учеными разных стран процесса деления ядра урана и связанных с ним проблем показало, что природный уран состоит в основном из двух изотопов:

U_{92}^{238} (99,3%) и U_{92}^{235} (0,7%); что деление ядер изотопа U_{92}^{235} осуществляется как быстрыми, так и медленными нейтронами; что вторичные нейтроны от деления ядра быстрые, но, теряя скорость при соударении со встречными ядрами, становятся медленными, тепловыми; что ядра изотопа U_{92}^{238} делятся лишь быстрыми нейтронами, медленные же нейтроны застревают в них, образуя изотоп U_{92}^{239} , превращающийся за счет двух последовательных β -излучений сначала

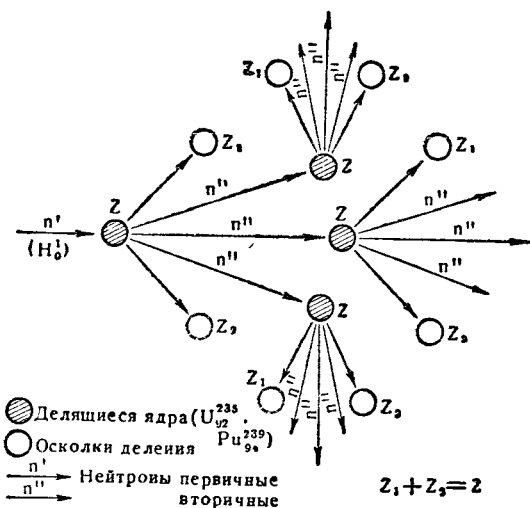


Рис. 50. Схема цепной реакции.

в элемент № 93 (нептуний), затем в элемент № 94 (плутоний) согласно реакциям: $U_{92}^{238} (n, \gamma) U_{92}^{239}$; $U_{92}^{239} = \beta + Np_{93}^{239}$; $Np_{93}^{239} = \beta + Pu_{94}^{239}$. Было также установлено, что ядра изотопа Pu_{94}^{239} , аналогично ядрам U_{92}^{235} , дают при обстреле их нейтронами цепную реакцию, то есть также являются «ядерным горючим» (веществом, способным выделять внутриатомную энергию).

Использование урана, как «ядерного горючего», для военных целей было проведено американскими учеными двумя путями:

1. Отделение легкого изотопа урана от тяжелого различными трудоемкими методами и создание на базе выделенного

изотопа U_{92}^{235} атомной бомбы (урановой). Действие ее основано на нерегулируемой цепной реакции согласно схеме (рис. 50).

Условиями нерегулируемой цепной реакции являются:

а) Вторичных нейтронов от деления должно быть значительно больше, чем первичных. Коэффициент размножения их (отношение числа вторичных к числу первичных) должен быть ~ 3 .

б) Масса «ядерного горючего» должна быть не менее некоторой критической величины (1—2 кг) во избежание утечки нейтронов за пределы этой массы и затухания цепной реакции.

в) «Ядерное горючее» должно быть свободно от примесей, то есть состоять из чистого изотопа U_{92}^{235} , для чего требуется кропотливое и сложное отделение от других изотопов этих же и других элементов.

г) Сама «бомба» конструктивно состоит из двух кусков «ядерного горючего», каждый с массой меньшей, чем критическая, разделенных промежутком (рис. 51). Взрыв производится путем «выстрела» одним куском в другой (осуществляемого взрывом тротила, помещаемого за ними): при смыкании кусков получается общая масса выше критической, что и приводит к мгновенному развитию цепной реакции под действием нейтронов. Источником же последних могут служить: смесь соли Be с солью α -излучающего радиоактивного элемента, космические лучи, самопроизвольное деление ядер урана¹.

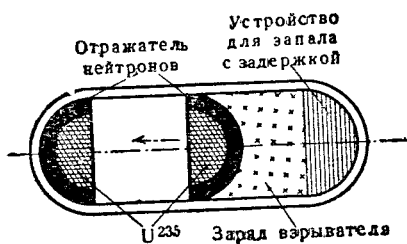


Рис. 51.

Первая опытная атомная (урановая) бомба была взорвана в штате Новая Мексика (США, 16 июля 1945 г.); первая бомба (урановая) была сброшена американцами 6 августа 1945 г. над мирным японским городом Хиросима; вторая бомба (плутониевая) была вскоре сброшена над другим японским городом — Нагасаки. Обе бомбы вызвали громадные разрушения и массовые жертвы.

2. Превращение в особой установке («урановый котел» — «ядерный реактор») изотопа U_{92}^{238} природного урана в изотоп Pu_{94}^{239} . Это осуществляется за счет р е г у л и р у е

¹ В 1940 г. Флеров и Петржак (СССР) обнаружили новый вид естественной радиоактивности: самопроизвольное (спонтанное) деление ядер урана на два осколка с образованием нейтронов. Этот процесс, который может служить естественным источником нейтронов в любом куске урана, осуществляется крайне медленно ($\tau = 10^{15}$ лет).

мой цепной реакции деления ядер изотопа U_{92}^{235} , также находящихся в природном уране; образующиеся при их делении нейтроны и превращают постепенно ядра изотопа U_{92}^{238} в ядра изотопа Pu_{94}^{239} . Этот метод не требует предварительного сложного разделения изотопов и дает в качестве продукта «котла» второй вид — «ядерного горючего» — Pu_{94}^{239} .

Условиями регулируемой цепной реакции являются:

а) Коэффициент размножения нейтронов должен лишь немного превышать 1.

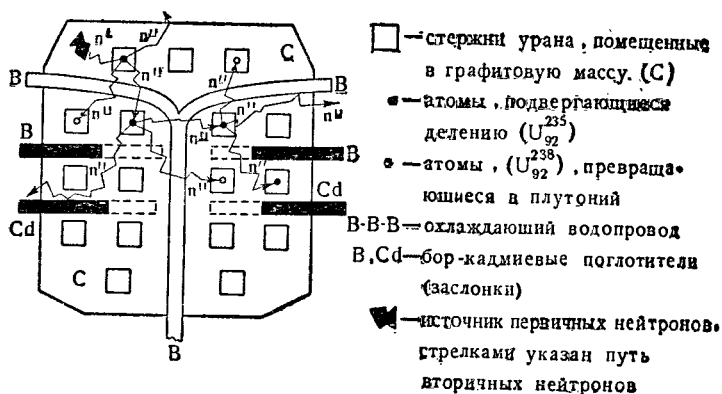


Рис. 52. Схема уранового реактора («котла»).

б) Необходимо замедлять вторичные нейтроны, вылетающие при их образовании с большой скоростью; это достигается чередованием блоков природного урана с замедлителями (графитом, тяжелой водой и др.). В результате серии соударений вторичных нейтронов с ядрами замедлителей нейтроны теряют свою скорость и энергию и становятся медленными, способными к захвату ядрами изотопа U_{92}^{238} .

в) Необходимо регулировать процесс размножения нейтронов при помощи веществ, поглощающих нейтроны (Cd, B).

На рисунке 52 изображена схема «котла». Стержни урана вложены в графитовую массу. Цепная реакция поддерживается ядрами U_{92}^{235} . Проследим судьбу трех вылетевших из какого-то из них вторичных нейтронов: первый, попав в новое ядро изотопа U_{92}^{235} , поведет «цепь» дальше; второй, попав в ядро изотопа U_{92}^{238} , превратит его в изотоп Pu_{94}^{239} (это осуществляется в течение двух суток); третий вылетит за пределы «котла», то есть потеряется. Специальные заслонки

из кадмия или бористой стали (поглотители нейтронов) позволяют регулировать размножение нейтронов и не позволяют «котлу» превратиться в «бомбу».

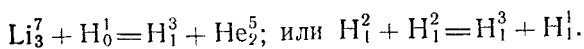
Работа «котлов» сопряжена с целым рядом трудностей. «Котел» — источник разнообразных вредных для организма излучений: обслуживание его и разгрузка ведутся автоматически, на расстоянии; он окружается массивной оболочкой из веществ, поглощающих эти излучения. Выделяющееся при работе котла тепло необходимо отводить (охлаждением водой). Вынутые из «котла» плутониевые стержни подвергаются сложной химической обработке для отделения от примесей других образовавшихся при работе «котла» элементов — «осколков». Управляют реакцией, вдвигая в графит или выдвигая из него урановые стержни.

Второй путь выделения внутриатомной энергии осуществляется на Солнце; за счет теплового эффекта этой реакции и поддерживается жизнь на земле. Простейшая из возможных и ныне осуществленных реакций этого типа, лежащая в основе действия водородной бомбы, — это синтез ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов. Энергетический эффект этой реакции во много раз больше энергетического эффекта реакций расщепления ядер тяжелых элементов, что ясно видно из графика рисунка 49. Разумеется, для синтеза названных частиц надо предварительно затратить громадную энергию на преодоление силы отталкивания между ними. Отсюда и название этих реакций *те р м о я д е р н ы е*. После того как эти частицы сближены до расстояния $\sim 10^{-12}$ см, они соединяются за счет мощных ядерных сил сцепления с выделением еще более значительной энергии.

Синтез более тяжелых (многозарядных) ядер осуществим, разумеется, еще труднее.

Практически синтез ядра гелия осуществляют за счет дейтерия (H_1^2) и трития (H_1^3): $Q_1 \text{ ккал} + H_1^2 + H_1^3 = He_2^4 + H_0^1 + Q_2 \text{ ккал}$, причем $Q_2 > Q_1$. Выделяющийся при реакции нейтрон (H_0^1) обладает огромной кинетической энергией, соответствующей миллионам градусов.

Дейтерий (H_1^2) можно получить разложением тяжелой воды, а тритий (H_1^3) — путем ядерных реакций:



Необходимую для синтеза дейтерия и трития громадную энергию Q_1 можно получить лишь за счет взрыва урановой бомбы. Если «запалом» для последней служит обычное взрывчатое вещество, то для водородной бомбы она сама играет роль «запала». Водородная бомба отличается от урановой отсутствием критической массы: мощность ее может быть доведена до катастрофических размеров (!). К тому же она плохо управляема, как это доказала гибель японских рыбаков, находившихся за много десятков километров от места опытного взрыва в 1954 г. американской водородной бомбы на одном из островов Тихого океана.

Мирное применение атомной энергии открывает поистине невиданные возможности для человечества, новую техническую эру. Это применение мыслится, а отчасти уже практически осуществляется по линии создания атомных электростанций (первая в мире атомная электростанция мощностью в 5000 *квт* пущена в СССР 27 июня 1954 г.).

Схема атомной электростанции в принципе очень проста: атомный (урановый) «котел», охлаждаемый водой, нагреваясь в процессе его «работы», превращает эту воду в пар; последний поступает в турбину, соединенную с генератором электрического тока. Атомная электростанция, равная по мощности Днепрогэсу, потребует расхода в год (с учетом пока еще малого коэффициента полезного действия таких станций $\sim 25\%$) все же не более 300 кг урана. Ценным «отбросом» атомного котла явится радиоактивный «шлак» (продукты деления урана) и плутоний.

ГЛАВА 11

НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

§ 1. К 1937 г. периодическая система элементов заканчивалась ураном № 92, U) и имела 4 «окна», соответствующих неизвестным в то время элементам № 43,— 61,— 85,— 87. Напомним, что элементы № 43,— 85,— 87, а также заурановые были предвидены Менделеевым. Все эти элементы в свое время были, но в силу их неустойчивости постепенно исчезли с лица земли. Появлявшиеся до 1937 г. сообщения об открытии элементов № 43,— 61,— 85,— 87 оказывались в дальнейшем ложными, а дававшиеся этим «открытым» элементам названия и символы — аннулировались. Так, были последовательно «забракованы» элементы: «руссий», «алкалийный» — Ак, «виргиний» — Vi, «молдавский» — (№ 87); «алабакий» — Ап (№ 85); «иллиний» — Ил, «флоренций» — Fг и «циклоний» — Су — (№ 61); «мазурий» — Ма (№ 43).

В период с 1937 по 1940 г. эти четыре «многострадальных» элемента были, наконец, действительно открыты (большинство путем ядерных реакций) и получили окончательно названия: № 43 — технеций (Tc), № 61 — прометий (Pm), № 85 — аstatин (At), № 87 — франций (Fr). А начиная с 1940 г. были получены и 9 новых заурановых элементов: № 93—101.

Рассмотрим методы, которыми были получены эти новые элементы, и их свойства.

Элемент № 43 — технеций (Tc). В природе отсутствует. Ныне его отсутствие теоретически обосновано правилом С. А. Шукарева (незаслуженно приписываемым некоторыми Маттауху): не может быть двух стабильных (устойчивых) изобаров у соседних по своему по-

рядковому номеру элементов; один из этих изобаров — изобар нечетного элемента — должен быть неустойчивым.

Атомный вес элемента № 43, находящегося между молибденом (№ 42, Mo, ат. вес 95,95) и рутением (№ 44, Ru, ат. вес 101,7), должен быть равным ~ 99 , а его возможные изотопы должны иметь массы, близкие (в обе стороны) к этому числу. Но этот возможный интервал масс его изотопов совпадает с массами устойчивых (существующих) изотопов либо молибдена (массы его изотопов: 94, 95, 96, 97, 98, 100), либо рутения (массы его изотопов: 96, 98, 99, 100, 101, 102). Значит, изотопы элемента № 43 согласно правилу должны быть неустойчивыми и их, давно исчезнувших с лица Земли, можно было воссоздать лишь искусственно.

В 1937 г. этот элемент был искусственно получен и назван открывшими его учеными (Э. Сегрэ, К. Перье) в честь торжества техники технецием (Tc). Ядерная реакция его получения — обстрел изотопов молибдена с массами 94—97 дейтеронами: $\text{Mo}_{42}^{94-97} + \text{H}_1^2 = \text{Tc}_{43}^{95-98} + \text{H}_0^1$. Образуется технеций и при работе «уранового котла» среди прочих продуктов, получающихся в нем.

Ныне получено много (17) изотопов технеция с интервалом масс 92—107. Все они неустойчивы (радиоактивны). Наиболее долговечны из них изотопы Tc_{43}^{99} ($\tau = 2,1 \cdot 10^5$ лет) и Tc_{43}^{97} ($\tau \cong 10^4$ лет).

По химическим свойствам технеций оказался похожим на марганец и рений; но, согласно общей закономерности, отмеченной в главе 7, технеций ближе к рению, нежели к марганцу. Он проявляет валентности 2—4—6—7. Его соли пертехнаты (KTcO_4), аналогично перманганатам (KMnO_4) — сильные окислители. Металлическая решетка технеция изоморфна с таковой у рения. Удельный вес металлического технеция — 11,5.

Элемент № 61 — прометий (Pm). В природе этот элемент — лантанид — отсутствует в силу того же правила Щукарева (его возможные изотопы совпадают по массе с существующими стабильными изотопами его соседей по менделеевскому ряду: неодима (№ 60, Nd) и самария (№ 62, Sm)).

В 1938 г. этот элемент был, повидимому, впервые получен искусственно (М. Пул и Л. Квилл) бомбардировкой различных изотопов неодима дейтеронами: $\text{Nd}_{60}^A + \text{H}_1^2 = \text{Pm}_{61}^{A+1} + \text{H}_0^1$. Однако выделить его и изучить этим ученым не уда-

лось. Поэтому честь авторства в его открытии досталась Л. Гленденину и И. Маринскому, выделившим в 1947 г. этот элемент из продуктов деления урана в «урановом котле» и назвавшем его прометием (Pm) в честь мифического Прометея, похитившего для людей огонь с неба. (По мысли авторов это название должно напоминать людям о страшной каре со стороны богов, обрушившейся за это на Прометея. Не такая ли же кара ужасами войны ждет и людей, если они священный «огонь науки» используют для смертоносных целей?..).

Прометий можно получить и по реакции: $\text{Pr}_{59}^{146} + \text{He}_2^4 = \text{Pm}_{61}^{149} + \text{H}_0^1$. Ныне получено много (13) изотопов этого элемента. Все они радиоактивны. Наиболее устойчив из них изотоп Pm_{61}^{145} ($\tau=30$ лет).

По своим химическим свойствам прометий — типичный лантанид. Его максимальная валентность — 3. Однако по ряду своих свойств прометий «просится» в VII группу.

Элемент № 85 — ас т а т и н (At) и элемент № 87 — ф р а н ц и й (Fr).

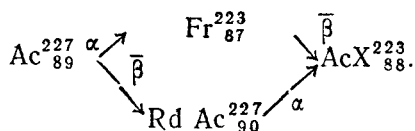
Так как все элементы, начиная с № 84 (Po), неустойчивы (радиоактивны) и так как среди природных радиоактивных изотопов атомов элементов № 85 и № 87 обнаружено не было, то оставалось предполагать, что их возможные изотопы крайне недолговечны. Можно было рассчитывать получить их либо путем ядерных реакций, либо путем более тщательного изучения превращений в трех природных радиоактивных семействах или в четвертом искусственном (см. гл. 9).

В 1940 г. Корсон, Маккензи и Сегрэ получили элемент № 85 бомбардировкой изотопа висмута α -частицами (разогнанными на циклотроне) и назвали его астатин (неустойчивый). Астатин — аналог галогенов; все галогены имеют названия, связанные с каким-либо их характерным свойством, например, хлор — желто-зеленый (*греч.*). Чтобы не нарушать общего для подгруппы галогенов принципа номенклатуры, элемент № 85 и назвали по его характерному свойству — неустойчивости. Реакция его получения: $\text{Bi}_{83}^{209} + \text{He}_2^4 = \text{At}_{85}^{211} + 2\text{H}_0^1$. Вскоре различные изотопы астатина были обнаружены и при более подробном изучении радиоактивных превращений в природных радиоактивных семействах как продукты побочных направлений распада отдельных членов этих семейств. Ныне известно много (~ 20) изотопов астатина с интервалом масс

202—219. Все они крайне недолговечны. Наиболее долговечный из них — α -радиоактивный At_{85}^{210} ($\tau = 8,3$ часа).

Химические свойства астатина очень интересны и своеобразны; с одной стороны, он — аналог галогенов: образует неустойчивое соединение HAt (газ), растворяется в органических растворителях, образует нерастворимый астатид серебра AgAt , образует соли — астататы (NaAtO_3), подобно йоду летуч и в организме концентрируется в щитовидной железе. С другой стороны, его возросшая металличность по сравнению с вышестоящими в подгруппе галогенами приводит к тому, что он, подобно металлам, осаждается сероводородом в виде осадка AtS из раствора его солей, вытесняется из них же цинком в свободном (металлическом) состоянии, при электролизе его солей выделяется на катоде (!).

В 1939 г. французский химик Мария Перэ обнаружила при тщательном изучении природных радиоактивных семейств один из изотопов элемента № 87 как продукт побочного (менее вероятного) α -распада одного из членов семейства актиноурана и назвала его францием Fr (AcK):

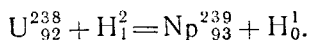


Ныне известны 8 изотопов франция с интервалом масс 212—223. Все они крайне неустойчивы: наиболее долговечен изотоп Fr_{87}^{223} ($\tau = 21$ мин.).

Химическое отделение франция от других сопутствующих ему элементов связано с большими трудностями, так как все его обычные соли растворимы. Все же удалось доказать, что франций, как этого и следовало ожидать, самый щелочной (активный) из всех металлов.

§ 2. Заурановые элементы. Искусственное воссоздание элементов более тяжелых, чем уран, началось с открытия элемента № 93. В 1940 г. Мак-Миллан и Абельсон обнаружили, что при бомбардировке изотопа U_{92}^{238} нейтроном последний захватывается ядром урана с образованием более тяжелого изотопа U_{92}^{239} . Этот последний, выделяя β -излучение, переходит в новый, следующий по счету элемент, которому и было дано название нептуний (Np): $\text{U}_{92}^{238} + \text{H}_0^1 = \text{U}_{92}^{239} + \gamma$; $\text{U}_{92}^{239} = \beta + \text{Np}_{92}^{239}$.

Его можно получить и при обстреле изотопа U_{92}^{238} дейтеронами:

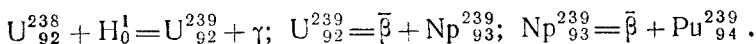


Ныне обнаружено 12 изотопов нептуния; наиболее устойчивый — Np_{93}^{237} ($\tau=2,2$ млн. лет). Это — наиболее долговечный член четвертого (искусственного) радиоактивного семейства. Получается он в процессе работы «урановых котлов».

Нептуний — серебристый металл, уд. вес 19,5, с темп. плавления 640° . Устойчив на воздухе, с водородом образует гидрид, обладает переменной (от 2 до 6) валентностью; наиболее устойчивые валентные состояния его — 4 и 6. Образует окислы: закись NpO и окись NpO_2 , которой соответствует студенистый гидрат $Np(OH)_4 \cdot nH_2O$. Высшие галогениды нептуния — NpF_6 и $NpCl_4$.

Вскоре был открыт и элемент № 94 (Сиборг и Мак-Миллан, 1941). Ему было дано название плутоний (Pu). Подобно тому, как планета «Уран» имеет двух спутников — «Нептуна» и «Плутона», так и два следующих за ураном элемента были названы нептунием и плутонием. Получить его можно следующими путями: $U_{92}^{238} + H_1^2 = Np_{93}^{238} + 2H_0^1$; $Np_{93}^{238} = \bar{\beta} + Pu_{94}^{238}$.

Второй путь, по которому плутоний получается в «урановом котле»:



В силу этих же превращений плутоний обнаружен и в природе как ничтожная примесь к урановой руде (1 ат. Pu : $1,4 \cdot 10^{15}$ ат. U). Нейтроны, необходимые для этого превращения, могут поставляться либо космическими лучами, либо за счет самопроизвольного деления ядер урана (см. гл. 10).

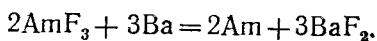
Ныне известно 12 изотопов плутония с интервалом масс 232—243. Наиболее долговечные из них Pu_{94}^{239} ($\tau=2,4 \cdot 10^4$ лет) и Pu_{94}^{242} ($\tau=5 \cdot 10^5$ лет).

Плутоний обладает переменной (от 2 до 6) валентностью. Наиболее устойчиво — четырехвалентное состояние. Его высший окисел — PuO_2 , соответствующий этому окислу гидрат — $Pu(OH)_4$. Его высший фторид — PuF_4 . Металлический плутоний внешне похож на уран, имеет уд. вес

18,7. Из всех заурановых элементов он имеет наибольшее значение («ядерное горючее»).

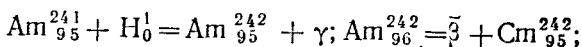
В 1944 г. Сибборгом был получен и элемент № 95, названный а м е р и ц и е м (Am). Название было дано по аналогии с названием элемента № 63 (европий), на который элемент № 95 должен быть похожим. Реакция его получения: $U_{92}^{238} + He_2^4 = Pu_{94}^{241} + H_0^1$; $Pu_{94}^{241} = \bar{\beta} + Am_{95}^{241}$. Америций получается и при работе «уранового котла». Известно 9 изотопов этого элемента с массами 237—244. Наиболее устойчив — изотоп Am_{95}^{243} ($\tau = 10^4$ лет). Отметим, что один из изотопов америция — Am_{95}^{242} — обладает способностью деления его ядер нейтронами (то есть цепной реакции) в 10 раз большей, чем U_{92}^{235} и Pu_{94}^{239} .

Хотя америций и обладает переменной (от 2 до 6) валентностью, но наиболее устойчиво его трехвалентное состояние; его соединения с высшей валентностью, например AmO_2 , неустойчивы. В свободном состоянии он получается, как и другие заурановые элементы, восстановлением его из фторидов парами бария по реакции:



Металлический америций имеет уд. вес 11,7.

В 1944 г. Сибборг открыл и элемент № 96, которому было дано название к ю р и й (Cm) в честь Марии Кюри (этот элемент аналогичен по свойствам элементу № 64 — гадолинию, названному в честь известного исследователя лантанидов — Гадолина; поэтому и его называли именем ученого). Кюриий был получен по реакциям:

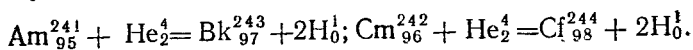


ныне известно 8 изотопов этого элемента с массами 238—245. Наиболее устойчив — изотоп Cm_{96}^{245} ($\tau = 500$ лет).

Кюриий оказался серебристым металлом с удельным весом 7. Исследование его соединений затруднено тем, что его водные растворы легко разлагаются от присущего его изотопам α -излучения. Установлено, однако, что подобно гадолинию к ю р и й т о л ь к о т р е х в а л е н т е н. Известны его соединения CmF_3 , $Cm(OH)_3$.

В 1950 г. Сибборгом с сотрудниками были получены элементы № 97 и 98, названные б е р к е л и е м (Bk) и к а

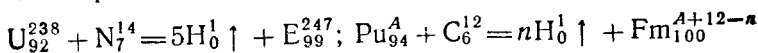
лифонием (Cf) в честь университетов в Америке. Получены они были по однотипной реакции:



Изучены они пока еще мало. Получены некоторые изотопы их (с массами 243—245 у беркелия, с массами 244—248 у калифорния). Беркелий, проявляя переменную валентность (3—4), является аналогом церия — Се и тербия — Tb. Калифорний только трехвалентен.

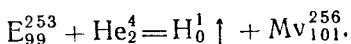
В 1950—1954 гг. Глен Сиборг (США) и С. Томпсон (Швеция) получили элементы № 99, 100, названные соответственно: эйнштейний (E) и фермий (Fm) в честь выдающихся ученых нашего века Альберта Эйнштейна и Энрико Ферми. (До последнего времени эти элементы упоминались в нашей литературе под неправильными названиями: афиний (Ap) и центурий (Ct). Под этими же названиями они включены и в прилагаемую таблицу периодической системы. — *Ред.*)

Получены были эти элементы бомбардировкой урана, нептуния, плутония новыми «снарядами»: ядрами углерода (C_6^{12}), азота, (N_7^{14}), кислорода (O_8^{16}), ускоренными в циклотронах:



Совсем недавно появились сообщения об открытии Сиборгом и элемента № 101, названного менделеевием (Mv).

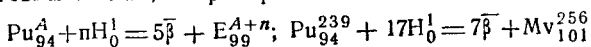
Получен он был по реакции:¹



Элементы № 99—101 получены пока в очень малых количествах и изучены мало. Всем им присуща радиоактивность того или иного вида: атому Fm_{100}^{256} — самопроизвольное деление ядра; атому Mv_{101}^{256} — К-захват.

Наметить «предел» периодической системы можно было бы на основе ряда теоретических соображений, касающихся закономерностей радиоактивных излучений (α - излу-

¹ Элементы № 100—101 получают также путем длительного обстрела медленными нейтронами плутония в ядерных реакторах по итоговому схеме, например:



чения, К-захвата и др.), или, что то же, изменения прочности ядра при его дальнейшем усложнении. Пока, однако, эти расчеты приводят к противоречивым результатам. По вычислениям некоторых советских физиков можно ожидать предела системы в интервале № 106—110. Будущее покажет, насколько эти расчеты обоснованы.

Как уже отмечалось, у лантанидов и актинидов — элементов третьей категории — очередные электроны поступают на f -подуровень предпредвнешнего квантового слоя, то есть четвертого (у лантанидов) и пятого (у актинидов). Эти очередные электроны размещаются сначала каждый в отдельной «ячейке» f -подуровня (рис. 30), после чего начинается «уплотнение» ячеек путем «спаривания» электронов. Валентны у них два электрона s -подуровня внешнего слоя, один электрон d -подуровня предвнешнего и иногда ограниченное число f -электронов предпредвнешнего.

Приводим распределение электронов по квантовым слоям и по подуровням у лантанидов и у актинидов, без учета наблюдаемого и у некоторых из них «провала» электрона (табл. XII).

Т а б л и ц а X I I

Распределение электронов у лантанидов и актинидов

Расслоение Элементы		I		II			III			IV				V					VI				VII
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g	s	p	d	s			
Лантаниды	№57 Лантан La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	—	2						
	№58 Церий Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	—	—	2						
	№64 Гадолиний Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	—	—	2						
	№71 Лютеций Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	—	—	2						
Актиниды	№89 Актиний Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	—	2	6	1				
	№90 Торий Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	—	2	6	1				
	№96 Кюрий Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	—	2	6	1				
	№103 ?	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	—	2	6	1				

Первые вступающие на f -подуровень электроны могут еще быть валентными (особенно у актинидов); по мере их накопления они становятся недеятельными. Конфигурация с семью f -электронами играет роль «инертного газа». Первые f -электроны сверх семи снова могут еще быть валентными, но опять по мере их накопления становятся недеятельными. Конфигурация с 14 f -электронами снова инертна (устойчива).

Это приводит к своеобразной внутренней периодичности среди лантанидов и актинидов: каждый восьмой из них (по порядку их расположения) повторяет свойства первого. А так как актиниды можно рассматривать как аналоги лантанидов, то и те и другие можно разместить друг под другом парами в качестве элементов вторых побочных подгрупп, что и отражено на прилагаемой схеме, рис. 53.

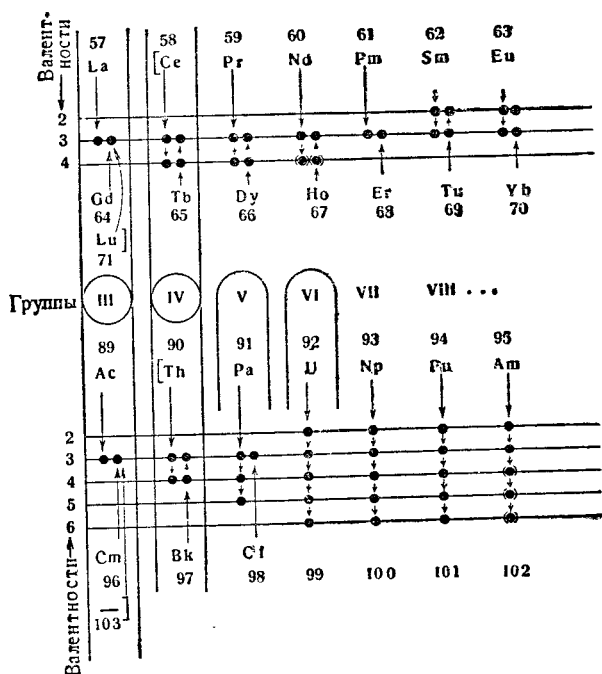


Рис. 53 Схема изменения валентности лантанидов и актинидов.

Размещение лантанидов и актинидов по группам периодической системы довольно затруднительно. Некоторые из них на основании твердо проявляемой ими валентности могут быть безоговорочно отнесены к той или иной группе. Так, гадолиний (№ 64, Gd) и лютеций (№ 71, Lu), кюрий (№ 96, Cm) и № 103 — к III группе; церий (№ 58, Ce) и тербий (№ 65, Tb), торий (№ 90, Th) и беркелий (№ 97, Bk) — к IV группе; протактиний (№ 91, Pa) — к V группе;

уран (№ 92, U) — к VI группе. Другие имеют право на ту или иную группу не столько по признаку высшей устойчивой валентности, сколько на основе других закономерностей. Несомненно, что, по мере накопления сведений о них, размещение их по группам будет облегчаться. На рисунке 53 дана схема изменения валентности лантанидов и актинидов и намечена разноска (бесспорная для одних, условная для других) по группам периодической системы.

Обращает на себя внимание больший диапазон изменения валентности у актинидов по сравнению с их аналогами среди лантанидов. Объясняется это более заметным участием в реакциях электронов $5f$ -подуровня, слабее связанных с ядром, чем электроны подуровня $4f$ у лантанидов. Равным образом большая близость энергий подуровней $5f$ и $6d$ (нежели $4f$ и $5d$) облегчает «распаривание» электронов и взаимопереход их с одного из этих уровней на другой.

Точное распределение электронов между этими уровнями у многих актинидов даже трудно установить. Поэтому некоторые ученые рассматривают актиниды, как элементы *с р е д н и е* между элементами d -семейства и элементами f -семейства.

Близость энергий подуровней $4f$ и $5d$, $5f$ и $6d$ приводит к наблюдаемому и у некоторых лантанидов и актинидов явлению «провала» электрона, не влияющему, впрочем, на проявляемую элементом валентность. Так, фактическое распределение электронов у церия (№ 58, Ce) — $2/8/18/18 + \overset{\downarrow}{+}2/8/2$; у тербия (№ 65, Tb) — $2/8/18/18 + 7 + \overset{\downarrow}{+}2/8/2$, то есть усиленная достройка f -подуровня предпредвнешнего слоя и за счет очередного электрона и за счет «провала» электрона с d -подуровня предвнешнего слоя.

ГЛАВА 12

ФИЛОСОФСКОЕ (МИРОВОЗЗРЕНЧЕСКОЕ) ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон — основной закон природы. Периодическая система — графическое выражение этого закона. Закон и система элементов неразрывно связаны между собой, дополняют и поясняют друг друга. Они вскрывают и обобщают естественные связи, существующие между всеми элементами, как ступенями развития единой материи. А так как материя развивается по законам диалектики, то и выражающая ее развитие периодическая система элементов является лучшим методическим пособием для обоснования на базе естествознания диалектико-материалистического миропонимания: в ней находят свое претворение и отражение все основные черты диалектического материализма (имея в виду как марксистский философский материализм, так и диалектический метод познания).

а) Материальность и материальное единство мира. Познаваемость мира и его закономерностей. Периодическая система элементов по самой своей сущности материалистична. Создавая ее, Менделеев исходил из факта существования атома и материи как объективной реальности. Масса атома — важнейший для естествознания признак материальности — взята Менделеевым за важнейшую основу систематизации.

Химическая индивидуальность атома (элемента) следует за массой атома, выраженной в его атомном весе как периодическая функция. Создание периодической системы, утверждая в науке диалектико-материалистическое миропонимание, наносило сокрушающий удар идеалистическим взглядам на происхождение мира и на строение материи, показывало, что материя развивается по своим собственным

законам из себя самой и не нуждается ни в каком «мировом духе» для ее создания.

Необычайный успех этого менделеевского труда показал, что только на основе диалектико-материалистического подхода (хотя бы и стихийного) к выяснению природных явлений обеспечивается действительно научное решение вопроса. В этом великий показательный пример, данный Менделеевым другим ученым.

Единство целого (системы) и единичного (элемента) показало, что между всеми элементами должна существовать генетическая связь, что материя едина по своей природе. Эта мысль красной нитью прошла через всю историю химии, достигнув в периодической системе своего высшего подтверждения и развития. Раскрытие тайны строения атома действительно доказало одинаковость «элементарных» частиц в атомах всех элементов. Вопрос о переходе от одного элемента к другому на основе этой общности частиц ныне решен наукой положительно. Поэтому периодическая система утверждает в науке взгляд не только на материальность мира, но и на его материальное единство. Она показывает, что элементы — лишь ступени развития единой движущейся материи, а их взаимосвязь — закономерность этого движения.

Из сказанного логически вытекает признание первичности (примата) материи и несостоятельность идеалистических воззрений, принимающих за основу бытия и мироздания сознание или дух.

Познаваемость мира и его закономерностей — последняя существенная черта марксистского философского материализма — также блестяще подтверждается периодической системой и законом. Открытие периодического закона — основного закона природы — одна из самых выдающихся вех в познании мира. Созданием системы элементов Менделеев показал, что кажущееся разнообразие природы подчинено единому плану развития. Новые замечательные открытия, немыслимые без установления периодического закона, стимулированные им и в свою очередь проверенные практикой, неизмеримо способствовали дальнейшему гигантскому скачку в познании природы и ее законов.

Опираясь на периодическую систему, ученые не только все глубже познают, как устроен мир и вещество: они активно переделывают мир, создают новые вещества с любыми желаемыми свойствами и новые элементы.

отсутствующие в природе, но тем не менее закономерно «укладывающиеся» в эту систему.

Проверку практикой — этот высший критерий научной правильности — менделеевская система выдержала блестяще! По В. И. Ленину, «Господство над природой, проявляющее себя в практике человечества, есть результат объективно-верного отражения в голове человека явлений и процессов природы, есть доказательство того, что это отражение (в пределах того, что показывает нам практика) есть объективная, абсолютная, вечная истина».

Знаменитый русский химик А. М. Бутлеров писал про Менделеева: «Подняться на подобную высоту научного синтеза, двинуть науку на такой исполинский шаг вперед — удел немногих!» Акад. А. Е. Ферсман отмечал: «Новые завоевания рождаются всюду, где ученые применяют закон Менделеева к анализу природных явлений».

Английский ученый Рамзай называет периодическую систему «компасом для исследователя», а датский ученый Нильс Бор — «путеводной звездой для исследований в области химии, физики, минералогии, техники». Американский историк химии Браун пишет: «Менделеев был великий химик, но самым выдающимся событием его жизни была формулировка его периодического закона. Ничего тому подобного по важности не было прибавлено с тех пор к философии химии».

б) Взаимосвязь и взаимообусловленность явлений. Эта черта диалектического материализма лучше всего характеризуется «звездностью» периодической системы, то есть закономерным изменением свойств атомов элементов, простых тел и сложных соединений при рассмотрении их: по периоду (слева направо), по подгруппе (сверху вниз) и, наконец, по диагонали.

Взаимосвязь (общность) между элементами одного и того же периода заключается в том, что они имеют одинаковое число электронных слоев (равное номеру периода), а их атомные веса при переходе от предыдущего элемента периода к последующему изменяются малыми равномерными скачками.

Взаимосвязь между элементами одной и той же подгруппы заключается в том, что они имеют сходные электронные структуры их атомов при неравномерных все возрастающих скачках в атомных весах при переходе от верхнего элемента подгруппы к расположенным ниже.

Имеется взаимосвязь и между отдельными подгруппами (главной — побочной — второй побочной) группы: несмотря на значительную разницу в атомных весах и в электронной структуре, элементы разных подгрупп одной группы имеют одинаковое число валентных электронов. Например, элементы разных подгрупп IV группы: кремний (Si) — $2/8/4$, — титан (Ti) — $2/8/8 + 2/2$, — церий (Ce) — $2/8/18/18 + 1/8 + 1/2$ — имеют по четыре валентных электрона.

Имеется взаимосвязь и между элементами, расположенными по диагонали. Например, бор и кремний (или бериллий и алюминий) — элементы разных групп и разных периодов — имеют близкие размеры атомов и отсюда ряд общих свойств.

Особенно важно отметить взаимосвязь и родство между каждым отдельным элементом и всей системой в целом. Эта взаимосвязь единичного (элемента) и целого (системы) настолько тесна и настолько правильно отражена, что Менделеев, сам того не подозревая, но твердо зная лишь то, что ему удалось вскрыть «научную правду» в строении материи, выразил своей системой строение атома любого элемента: каждый элемент выявляет строение своей электронной оболочки и своего ядра своим местом в системе.

В главе 7 было показано, как периодическая система логически «выводится» из учения о строении атома и находится со строением атома любого элемента в диалектической связи, как целое с его частью. Это объясняется тем, что электронная оболочка каждого последующего элемента органически включает в себя электронную конфигурацию предыдущего, а ядро каждого последующего элемента — ядерный (точнее — протонный) состав предыдущего.

в) Непрерывность движения и развития. Вся система образуется в результате непрерывного, последовательного перехода от одного элемента к другому, начиная от № I (H, водород) — самого легкого и простого, и кончая последним ныне известным — самым тяжелым и сложным № 101 (Mv, менделеевий).

Менделеев утверждал в науке идею непрерывности развития материи. Подметить эту непрерывность ему было тем труднее, что он создавал систему на материале, равном $\frac{2}{3}$ от современного числа элементов. Оставив пустыми под знаком вопроса некоторое число клеток своей

системы, он тем самым в отличие от своих предшественников обратил внимание ученых на то, что в этих клетках должны находиться соответствующие элементы, что в этом непрерывном менделеевском ряду элементов нет и не должно быть пробелов. (Все эти пустые клетки ныне действительно заполнены.)

Предвидел Менделеев и дальнейшее «развертывание» периодической системы в сторону заурановых элементов. Таких элементов получено искусственным путем уже девять. Допускал Менделеев и то, что система, возможно, «развертывается» из элементов более легких, чем водород. (Мы вправе считать за таковые те «элементарные» частицы, из которых построены атомы.) Таким образом, подмеченная Менделеевым линия непрерывного развития материи не только подтвердилась, но и удлинилась в обоих направлениях. Это непрерывное развитие есть поступательное развитие от простого («элементарные» частицы) к более сложному (атому), от простых атомов — к более сложным.

Каков же характер этого непрерывного развития? С одной стороны, оно непрерывно (в смысле последовательного, без пропусков, перехода от элемента к элементу); но в то же время и не сплошно, а прерывно, как в смысле периодической повторяемости свойств элементов в непрерывном менделеевском ряду, так и в смысле дискретного (прерывистого) изменения атомного веса в среднем на 2,5 единицы при переходе от предыдущего элемента к последующему.

Дискретность изменения атомных весов влечет за собой то, что не только валентности, но и все прочие свойства элементов (оптические, магнитные, формы высших окислов, удельные веса, атомные объемы, температуры кипения и плавления и др.) дискретны, то есть порционны, кратны некоторой величине.

г) Развитие как переход количественных изменений в изменения качественные. Постепенное равномерно-скачкообразное нарастание атомного веса элементов при рассмотрении их слева направо по периоду (вследствие постепенного нарастания числа протонов и нейтронов в их ядрах), а также числа электронов в оболочке ведет к постепенному равномерно-скачкообразному изменению их свойств от типичного металла до типичного неметалла.

При последующем столь же незначительном скачке атомного веса получается уже инертный газ, качественно нечто совершенно новое, элемент «нейтральный» по своей природе, в котором отсутствуют как признаки, типичные для металлов, так и признаки, типичные для неметаллов. Инертный газ и заканчивает период. Но уже при следующем столь же незначительном скачке в атомном весе (при переходе к следующему за инертным газом элементу) происходит резкий возврат свойств к металлическим с некоторым их даже усилением. Начинается новый период, в котором снова будет «проходиться» примерно та же гамма оттенков свойств. Причина такой периодичности свойств заключается в периодической повторяемости электронных структур.

Развитие материи совершается таким образом как движение по восходящей (винтовой) линии с возвратными повторениями свойств, наблюдаемыми то через 2, то через 8, то через 18, то через 32 элемента. Но эти повторения приводят к элементу, уже не вполне равноценному повторяемому, хотя и похожему на него, но металлические (восстановительные) свойства которого, как правило, заметно усилились: это повторение на высшей основе. Так, рубидий не просто повторяет металлические свойства калия: он повторяет их с усилением, на более высокой основе их развития. Йод не просто повторяет металлоидные свойства брома: он повторяет их с усилением металличности (с ослаблением металлоидности)¹.

Определение Энгельсом химии как науки о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием количественных изменений, справедливо не только в отношении веществ разного количественного (и, следовательно, качественного) состава, например, окислов азота: оно справедливо и для самих химических элементов.

Классики марксизма-ленинизма высоко оценивают выражение периодической системой этого важного диалектического закона развития. Так, Энгельс пишет, что «Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон о переходе количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Лавуазье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты — Нептуна».

¹ Радиально-круговой график периодического закона наглядно выражает идею развития материи по восходящей (спиралевидной) линии. (См. таблицу в конце книги.)

И. В. Сталин пишет: «Менделеевская периодическая система элементов» ясно показывает, какое большое значение в истории природы имеет возникновение качественных изменений из изменений количественных».

д) **Б о р ь б а и е д и н с т в о п р о т и в о п о л о ж н о с т е й**. В атоме каждого элемента, как ступени в развитии материи, имеются свои внутренние противоречия. Путь развития атомов весьма сложен. Изменение состава ядра и электронной оболочки при переходе от одного элемента к другому приводит к изменению устойчивости и ядра и оболочки¹. **О т н о с и т е л ь н ы е у с т о й ч и в о с т ь и н е у с т о й ч и в о с т ь** являются полюсами этого противоречивого развития. Физические и химические свойства атомов элементов и простых тел, им соответствующих, являются результатом соотношения устойчивости и неустойчивости атомов, функцией противоречивого развития.

Наиболее яркими внешними выразителями этого противоречивого развития атома являются металлические или неметаллические свойства, а также соотношение их между собой. В каждом элементе имеется сочетание этих двух противоположных начал в той или иной пропорции. Это сочетание металличности и неметалличности, восстановительных и окислительных свойств и относительное единство их можно назвать амфотерностью в широком значении слова. Амфотерность, строго говоря, присуща в с е м элементам периодической системы, за исключением инертных газов. Но у одних элементов она выражена слабее, у других сильнее.

У тех, у которых она выражена слабо, преобладают либо металлические (восстановительные) свойства, либо металлоидные (окислительные), причем степень этого преобладания может быть различной: у щелочных металлов лития и натрия металлические свойства преобладают настолько, что металлоидные практически отсутствуют; у их соседей по периоду бериллия и магния это преобладание уже ослаблено. Равным образом у фтора и хлора металлоидные (окислительные) свойства преобладают настолько, что металлические практически отсутствуют; у их соседей слева по периоду — кислорода и серы — это преобладание выражено уже слабее.

¹ Закономерность этого изменения устойчивости для ядер одна, для электронной оболочки другая.

У элементов, амфотерность которых выражена сильнее (они сосредоточены в середине периодов), наблюдается заметное сосуществование металлических и неметаллических свойств. С некоторым приближением можно сказать, что у каждого элемента сумма металлических и неметаллических свойств постоянна.

Это взаимопроникновение противоположных начал и их относительное единство мы найдем и в пределах каждой группы и подгруппы. Верхние элементы любой подгруппы менее металличны, нижние более металличны. В группе из двух подгрупп (главной и побочной) одна в целом более металлична, чем другая (к о л и ч е с т в е н н о степень металличности каждой подгруппы выражается среднеподгрупповыми энергиями ионизации). Так, в I группе подгруппа щелочных металлов более металлична, чем подгруппа меди; в VII группе значительно более металлична подгруппа марганца и мало металлична подгруппа галогенов.

Как результат этого «соревнования» и взаимопроникновения противоположных начал в различной пропорции и в подгруппах и в каждом отдельном элементе мы и наблюдаем в системе определенные з о н ы с о с р е д о т о ч е н и я типичных металлов (восстановителей), типичных неметаллов (окислителей), типичных амфотеров.

Основные черты диалектического материализма находят свое выражение и в строении атомного ядра. Все «элементарные» структурные частицы ядра взаимосвязаны и взаимно обуславливают друг друга. Поэтому и изучать их следует не в изолированном состоянии, а во взаимосвязи, в связи со средой, в процессе их движения.

И здесь качественные различия ядер зависят от количественных изменений в числе частиц. На известном этапе количественное нарастание числа частиц приводит к новому качеству — неустойчивости ядра (радиоактивности). И здесь имеет место борьба и относительное единство противоположных начал: сил притяжения между протонами и нейтронами и сил отталкивания между протонами.

Имеется тесная взаимосвязь и между электронной оболочкой и ядром.

ГЛАВА 13

ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 1. Причина соединения элементов между собой интересовала философов и ученых на протяжении всей истории науки. Еще Эмпедокл объяснял соединение одних первома-терий «элементов» л ю б о в ь ю, несоединение других — н е н а в и с т ь ю. Аристотель ввел в свою «систему эле-ментов» пятый элемент (квинтэссенцию) как некую немате-риальную с и л у, управляющую наделением инертной «первичной материи» основными качествами.

Основоположник научной химии М. В. Ломоносов пола-гал, что свойства корпускулы (молекулы) зависят не только от количества и природы (качества) входящих в ее состав элементов (атомов), но и от их р а с п о л о ж е н и я в кор-пускуле (предвосхищение структурной теории Бутлерова!). Соединение атомов между собой Ломоносов уподоблял сцеп-лению зубчатых колесиков: механицизм представлений был естественен для эпохи развития механики.

На рубеже XIX в. французский ученый Бертолле вы-двигает г р а в и т а ц и о н н у ю т е о р и ю (по-ла-тыни: гравитас — тяжесть), объяснявшую соединение ато-мов взаимотяготением их масс. Эта теория не объясняла специфичности взаимодействия: масса присуща атомам всех элементов, соединяются же между собой далеко не все. (Ныне доказано, что взаимотяготение масс атомов ничтожно мало: в 10^{33} раз (!) меньше электромагнитных сил.)

В 1810 г. шведский ученый Берцелиус, вслед за анг-лийским ученым Дэви, создает э л е к т р о х и м и ч е-с к у ю т е о р и ю, согласно которой атомы всех элементов имеют два полюса: положительный и отрицательный. У од-них преобладает положительный полюс (электроположительные элементы), у других отрица-

те л ь н ы й (электроотрицательные элементы). Соединение атомов объясняется притяжением их преобладающих противоположных по знаку полюсов.

Так как при этом соединении преобладающие противоположные полюса могут нейтрализоваться не полностью (преобладание не одинаково в обоих атомах), то получившиеся простые молекулы (молекулы первого порядка) могут обладать избытком положительного или отрицательного зарядов и поэтому при встрече друг с другом образовать более сложные молекулы (молекулы второго порядка). Например: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$; $\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$; $\text{CuS} + \text{FeS} = \text{CuFeS}_2$ (рис. 54).

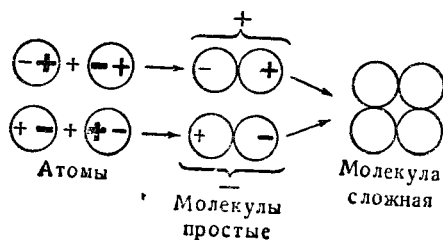


рис. 54.

М. Г. Павлов в 1821 г. корректирует теорию Берцелиуса. По Павлову, полюсы в атомах не предсуществуют, а возбуждаются при сближении различных атомов (предвосхищение теории электровалентной связи!). Павлов писал: «Предшествующие и последующие обстоятельства химического соединения показывают, что при сем (при сближении разных атомов.— Н. А.) возбуждаются противоположные электричества, и в сем состоит взаимное атомов одного на другой действие».

Эта теория впервые привлекла к объяснению взаимодействия атомов электрические силы; она классифицировала элементы на «электроположительные» и «электроотрицательные» (синонимы металлов и неметаллов) — понятия, применяемые и поныне; она рассматривала молекулы веществ как в принципе недонасыщенные и тем самым объяснила образование сложных молекул из простых (предвосхитила теорию комплексообразования). Но она не могла объяснить причины преобладания у атомов различных элементов того или иного полюса; соединения между собой одинаковых атомов (например, атомов С в органических соединениях); того, что атом элемента

(например, C) в одних соединениях ($\text{C}\bar{\text{N}}_4^+$) имеет преобладающий отрицательный полюс (водород считался только электроположительным), а в других ($\text{C}\bar{\text{Cl}}_4$) — преобладающий положительный (хлор — элемент электроотрицательный).

Итак, электрохимическая теория Берцелиуса была бес-
силна объяснить образование углеродистых соединений. Стремясь обосновать неподчинение этих веществ его теории, Берцелиус в 1827 г. противопоставил эти вещества минеральным. По его мнению, образование этих веществ обязательно связано с жизнедеятельностью живых организмов (отсюда название этих веществ — органические) и требует наличия особой ж и з н е н н о й с и л ы. Это так называемая теория витализма (по-латыни: вита — жизнь).

Представление о «жизненной силе», мало чем отличное от аристотелевской «квинтэссенции», толкало науку к отказу от подражания природе, к отказу от искусственных синтезов. Лишь постепенно осуществленные в период с 1845 по 1862 г. исторические синтезы «органических» веществ (кислот, жиров, сахаров, ацетилена и др.) из «неорганических» или из элементов нанесли сокрушающий удар этой идеалистической реакционной теории и стерли принципиальную грань между живой и мертвой природой.

Но идеализм живуч! Сторонники «теории витализма» не сдались: они только «отошли на новые позиции». Ныне, несмотря на все триумфы органического синтеза, они утверждают, что ученым-де никогда не удастся синтезировать самую простую «живую» клетку. Несомненно, что и с этих позиций они будут сбиты дальнейшим победным шествием науки. Ученые уже выяснили состав простейших белковых молекул (первых «живых» молекул) и предпринимают попытки синтеза их.

В 1823 г. Либих и Вёллер открыли явление и з о м е р и и: оказалось, что два различных по свойствам вещества имеют одинаковую формулу AgCNO . Берцелиус безуспешно пытался объяснить различие свойств таких и з о м е р о в различной силой сцепления атомов при одном и том же расположении их.

В 30-х годах XIX в. в органической химии была принята введенная Берцелиусом теория радикалов. Согласно этой теории, целые группы атомов, иногда очень сложные, способны переходить при реакциях не изменяясь; их и называли радикалами (R), например: CH_3 ,

C_2H_5 , CH_3CO , CN и др. Допускалась даже возможность свободного существования их по аналогии с существованием атомов газов¹. Однако, после того как Дюма осуществил синтез хлоруксусной кислоты $CH_2ClCOOH$ (внедрение атома Cl в радикал $CH_3CO!$), эта теория была постепенно оставлена.

Около середины XIX в. французские ученые Дюма и Жерар создали теорию типов, проводившую формальную аналогию между неорганическими и органическими веществами. Согласно этой теории, химические свойства органических веществ зависят от аналогии в составе их молекул и почти не зависят от природы атомов. Эта теория позволяла «выводить» различные органические вещества из основных типов неорганических. Так, были установлены: 1) тип H_2O , 2) тип H_2 , 3) тип HCl , 4) тип NH_3 , 5) тип H_2S . Например, логической последовательной заменой в молекуле H_2O атомов H на радикал C_2H_5 можно получить: $(C_2H_5)HO$ (спирт) и $(C_2H_5)_2O$ (эфир). Эти вещества, дающие ряд реакций, аналогичных реакциям воды (выделение H_2 при действии Na на воду и на спирт), и относили к «типу воды». Заменой атомов H в молекуле NH_3 на радикал CH_3 можно получить: CH_3NH_2 ; $(CH_3)_2NH$; $(CH_3)_3N$. Эти вещества (амины) и относили к «типу аммиака». И так далее.

Позднее Кекуле добавил шестой тип — «тип CH_4 », — к которому относили: CH_3Cl ; CH_2Cl_2 ; $CHCl_3$; CCl_4 ; CO_2 и др.

Теория типов, позволившая хотя и формально, с систематизировать органические соединения, не была материалистической теорией. По мере открытия более сложных органических веществ их стали «подгонять» под разные типы (из числа названных): это неизбежно привело к допущению для одного и того же вещества разных формул, то есть к отказу от установления действительного строения молекул.

В 1852 г. английский ученый Франкланд, изучая металл-органические соединения, подметил, что каждый металл сочетается лишь с определенным числом углеводородных радикалов R . Так, например, он получил: $R-Na$; $(R_2)Mg$; $(R_3)Al$; $(R_4)Sn$. На основе этого наблюдения он и ввел в науку новое важное понятие — атомность как способность (свойство) атома элемента

¹ В то время еще считали, что газы состоят из атомов.

соединяться с определенным числом атомов другого. Вскоре это понятие назвали валентностью. (В его развитии выдающуюся роль сыграли Бутлеров, Менделеев, Морозов, Писаржевский.)

В 1861 г. на съезде в г. Шпейере (Германия) выдающийся русский химик А. М. Бутлеров (1828—1886) изложил свою замечательную теорию химического строения веществ (структурную теорию) как обобщение уже значительного фактического материала органической химии того времени.



А. М. Бутлеров.

Основные положения его доклада «Нечто о химическом строении тел» следующие: 1) Атомы в молекуле не находятся в беспорядке, но соединены друг с другом в определенной последовательности. 2) Соединение атомов в молекулу происходит в соответствии с валентностью их; свободных валентностей у атомов в соединениях не остается. 3) Свойства вещества (молекулы) зависят не только от качества и количества входящих в нее атомов, но и от химического строения, то есть от порядка расположения атомов в молекуле. Развивая тезис Кекуле о четырехвалентности углерода, Бутлеров говорит: 4) все четыре валентности углерода одинаковы; он может затрачивать 1—2—3—4 своих валентностей на связь с другими углеродными атомами, образуя длинные цепочки; валентности, оставшиеся свободными, используются для связи с атомами других элементов.

Свою структурную теорию, значение которой, разумеется, не ограничивается одной органической химией, Бутлеров смело кладет в основу своего учебника: «Введение к полному изучению органической химии» (1865).

Структурная теория Бутлерова предстает перед нами еще более величественной, если ее дополнить следующими важнейшими высказываниями Бутлерова, разбросанными в его сочинениях:

а) Молекула реальна и познаваема;

строение ее можно и должно выразить единой рациональной (структурной) формулой. А. М. Бутлеров писал:

«Если удастся выразить химическое строение вещества формулами, то эти формулы в известной, хотя и неполной степени будут настоящими химическими формулами. В этом смысле для каждого тела возможна лишь одна рациональная формула, которая выразит все свойства вещества».

В этих рациональных формулах валентности изображены по предложению Купера черточками, связующими атомы элементов в единую молекулу. Так, H_2SO_4 — эмпирическая формула серной кислоты (установленная анализом);

$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$ — структурная формула ее, показывающая расположение атомов в молекуле, то есть какой из них с каким непосредственно связан.

Легко видеть, что Бутлеров, как ученый, исходит из материалистического мировоззрения, провозглашая познаваемость природы.

Иным было отношение к структурным формулам иностранных ученых того времени. Все они отставивали взгляд, что структурные формулы — это не формулы действительного строения молекулы, а формулы превращения, указывающие лишь на тот или иной тип реакций, к которым молекула способна. Так, Жерар (французский ученый) утверждал, что... «превращения молекулы (то есть ее химические свойства. — Н. А.) не указывают на ее строение».

Кекуле (немецкий ученый) говорил: «Рациональные формулы являются лишь формулами превращения, а не формулами строения». Кольбе (немецкий ученый) считал, что «нельзя составить себе представления о способе взаимной связи атомов и пространственное расположение атомов никогда не будет вскрыто»(!?).

Купер (английский ученый) также говорил: «Мы не имеем претензии выражать нашими рациональными формулами внутреннюю конституцию строения. Эти формулы должны выражать лишь реакции...»

В этих воззрениях отчетливо выявляется идеалистическое миропонимание, отказ от познаваемости природы. Отсюда один шаг до отрицания возможности искусственного

синтеза на основе теории строения, и Жерар, например, дошел до этого. Тем нелепее попытки некоторых современных западных ученых и авторов учебников считать творцами структурной теории тех вышеназванных ученых, которые, по сути дела, отрицали ее.

б) Молекула — не механическая сумма атомов, а новое качественное образование, результат химического взаимодействия, при котором атомы, влияя друг на друга, изменяют свою структуру. Эта мысль о взаимном влиянии атомов — важнейшее звено структурной теории Бутлерова.

«Я называю химическим строением распределение действия силы (химического сродства), вследствие которого атомы, посредственно или непосредственно влияя друг на друга, соединяются в химическую частицу».

«Свойства веществ ясно указывают, что каждый элемент обнаруживает влияние на химическое содержание (природу.— Н. А.) элементов, с ним соединенных, и, наоборот, сам подчиняется их влиянию», — писал Бутлеров.

Возьмем, к примеру, молекулу $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$ (хлористый

метилен). В ней влияют друг на друга не только атомы, непосредственно соединенные друг с другом (Н и С, С и Cl), но и соединенные друг с другом через посредство третьего (Н и Cl). По Бутлерову, «известная зависимость между Н и Cl, хотя несравненно менее тесная, чем в HCl, несомненно, существует». В самом деле, при замене двух атомов Н на

атом О получится молекула $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ (фосген) с новым

характером зависимости между О и С: замена повлияла и на структуру атомов Cl и на характер связи между С и Cl. Доказать это легко: фосген обладает удушающими свойствами; при действии на него водным раствором AgNO_3 образуется осадок AgCl . (Хлористый метилен CH_2Cl_2 этими свойствами не обладает.)

Идею взаимного влияния атомов в молекуле развил ученик Бутлерова Н. Н. Марковников. Основываясь на ней, он дал в 60-х годах XIX в. свои известные «правила Марковникова» (правила о порядке замещения и присоединения атомов в ненасыщенных органических соедине-

ниях). Эта идея остается и поныне центральной проблемой современной органической химии, чрезвычайно усложняющей изучение этой науки.

в) Молекула не есть нечто застывшее, она динамична. В ней непрерывно происходит внутренняя борьба между атомами за право — какому из них с каким соединиться. Исходя из этих диалектико-материалистических воззрений на молекулу, Бутлеров предсказал явление динамической изомерии, или таутомерии» (взаимного равновесного превращения структур). Признавая, что в массе вещества обычно имеются молекулы вполне определенного строения, он допускал, что «...в некоторых случаях можно встретить тела, масса которых постоянно включает в заметном количестве изомерные частицы различного химического строения, частицы, постоянно «соперничающие» между собой, перегруппирующиеся взаимно из одного состояния в другое». Так, например, в общей массе вещества формулы HCN (синильная кислота) имеется равновесие между молекулами разного строения: $(\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}) \rightleftharpoons (\text{H} - \text{N} = \text{C})$. Такие молекулы (таутомеры) имеют разные свойства и химически отделимы друг от друга.

Структурная теория Бутлерова — основа современного искусственного синтеза. Материалистичность всякой теории лучше всего проверяется опытом, практикой. Открытие предсказанных Бутлеровым на основе его теории третичных спиртов, изомеров, объяснение явления изомерии, установление явления таутомерии, — доказательства правильности его теории.

Значение теории Бутлерова для развития химии можно приравнять значению корпускулярной теории и закона сохранения материи Ломоносова и периодической системы Менделеева.

Менделеев писал о Бутлерове: «Бутлеров один из замечательнейших наших ученых. Он русский и по ученому образованию и по оригинальности трудов. Ученик знаменитого нашего академика Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где продолжает развивать самостоятельную химическую школу. Направление ученых трудов его не составляет продолжения или развития идей его предшественников, но принадлежит ему самому».

Структурная теория Бутлерова не являлась вполне законченной и исчерпывающей. Она не объясняла (да и не

могла объяснить в то время) сущности валентности; она не могла объяснить соединения между собой молекул со вполне, казалось бы, насыщенными валентностями (образования комплексных соединений); валентности у атома углерода (и вообще у многовалентных атомов) оказались, не вполне одинаковыми между собой; действительная структура молекул не всегда пока еще может быть выражена единой рациональной формулой; существуют, оказывается молекулы-радикалы, например трифенилметил $(C_6H_5)_3C$ со «свободными» валентностями; существуют изомеры, не предвиденные Бутлеровым (стереоизомеры). Но Бутлеров и сам не считал свою теорию законченной и призывал к дальнейшему развитию и углублению ее при сохранении с а м о й о с н о в ы: «Как во всякой теории и здесь, конечно, есть недостатки, несовершенства,— встречаются факты, которые не отвечают строго понятию о химическом строении. Разумеется, следует желать в особенности размножения таких именно фактов; факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки...»

В 1865 г. Н. Н. Бекетов подметил, что прочная химическая связь между различными атомами образуется обычно тогда, когда элементы обладают близкими химическими эквивалентами и образование такой связи сопровождается большим выделением тепла. Если же химические эквиваленты двух элементов сильно разнятся друг от друга, то связь не столь прочная. Возьмем, например, элементы: Al (хим. экв. = 9), O (хим. экв. = 8), Fe (хим. экв. = 18,6). Связь Al и O (в Al_2O_3) прочная, связь Fe и O (в Fe_2O_3) менее прочная. (Сравните эквиваленты!) Отсюда следует, что при сплавлении Al с Fe_2O_3 должен образоваться Al_2O_3 по уравнению: $2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3 + Q$ ккал, то есть химические процессы связаны со свойством атомов заменять менее прочные связи на более прочные.

§ 2. Обратимся к развитию учения о валентности. В то время как многие иностранные ученые (Кекуле, Л. Мейер и др.) рассматривали валентность как неизменное свойство атома, русские ученые считали валентность его переменным свойством, зависящим и от условий реакции и от природы атома-партнера. Поэтому-то Менделеев и взял за основу группирования элементов не валентность вообще, а верхний предел ее изменяемости, определивший группу.

Н. А. Морозов и лишь вслед за ним Абегг и Бодлендер внесли в представление о валентности к а ч е с т в е н н о е

(хотя еще и формальное) различие. Согласно их представлениям, каждый элемент имеет нормальную валентность (читай: валентность по кислороду.—Н. А.) и контрвалентность (валентность по водороду) другого знака, причем арифметическая сумма максимальных значений обоих валентностей равна 8.

Номера групп	I	II	III	IV	V	VI	VII
Нормальная валентность	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Контрвалентность	(-7)	(-6)	(-5)	-4	-3	-2	-1
Арифметическая сумма их	(8)	(8)	(8)	8	8	8	8

Этому правилу подчиняются лишь элементы — неметаллы; поэтому высшие значения контрвалентностей (—7, —6, —5) у элементов I—II—III групп (в основном металлов) не наблюдаются.

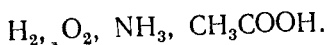
В 1874 г. Вант-Гофф и Лебель, для объяснения вновь открытого явления оптической (зеркальной) изомерии, ввели представление о пространственном расположении атомов в некоторых молекулах и тем самым о том, что валентность, помимо величины и знака, может обладать еще и определенной направленностью (заложение основ стереоизомерии).

В 90-х годах XIX в. Н. А. Морозов высказал новые представления о механизме межуатомного сцепления. Морозов писал: «Во всех случаях, где обнаруживается соединение друг с другом пары однородных пунктов атомного сцепления (читай: электронов.—Н. А.), оно происходит путем дупликации (спаривания) их зарядов, как бы слившихся в один. Такое предположение с первого взгляда кажется совершенно невероятным ввиду... отталкивания однородных зарядов. Но это возражение легко устраняется... если два заряда сойдутся близко... то они тотчас же перестанут отталкиваться и образуют общее поле».

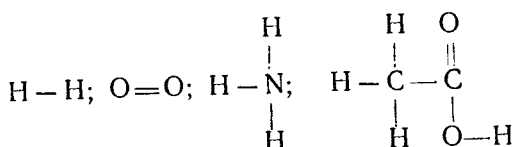
В 1916—1923 гг. идеи Морозова получили развитие в представлениях американского ученого Льюиса, основанных уже на новейших теориях строения атома, и привели к современной теории ковалентной (двухэлектронной) связи. Сущность теории заключается в следующем:

1) соединение атомов в молекулу сопровождается всегда выигрышем энергии, то есть образованием более прочной системы, чем система из разрозненных атомов; 2) выигрыш энергии обуславливается приобретением обоими атомами, сочетавшимися в молекулу, оболочки инертного газа с двумя или с восемью электронами; 3) химическая связь осуществляется путем «дупликации» зарядов, то есть путем образования общей для двух атомов электронной пары (одинарная связь) или общих (двух, трех) электронных пар (кратные, то есть двойная или тройная связи). Эта теория допускает связь между атомами элементов, имеющими «холостые» электроны. Молекулы, обладающие такой связью, называются атомными (гомополярными).

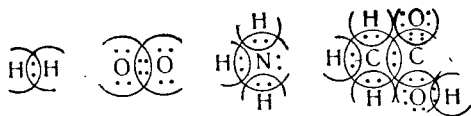
Рассмотрим изображение ковалентной связи на примере молекул:



Прежде всего изображают структурные формулы соединений:



Помня, что каждая валентная черточка соответствует одной общей для двух соседних атомов электронной паре, заменяем эти черточки электронными парами (электроны изображаем точками) и добавляем каждому атому еще столько электронов, чтобы общее число их соответствовало числу его внешних электронов. Тогда получим:



Обводом для наглядности показываем, какому атому какие электроны теперь, то есть в молекуле, принадлежат (при известном навыке можно от приема обвода отказаться). Легко видеть, что у каждого из атомов молекулы образо-

вался устойчивый внешний слой либо с двумя (дуплет) либо с восемью электронами (октет).

Ковалентная связь наиболее универсальная. Ее образуют как одинаковые атомы ($H-H$; $O=O$; $N\equiv N$), так и различные, но не слишком сильно различающиеся по своей природе, например: атомы неметаллов одной и той же подгруппы ($O-S$), атомы не очень отдаленных соседей по периоду ($C-F$; $C-O$), атом водорода с атомами неметаллов ($H-Cl$; $H-O$; $H-N$).

Теория ковалентной связи подкрепляется тем фактом, что атомы большинства молекул имеют в сумме четное число внешних электронов, например у атомов молекулы HCl или у атомов молекулы H_2O в сумме восемь электронов.

Молекул с нечетной суммой внешних электронов мало: окись азота NO ($5 + 6 = 11$ эл.), двуокись азота NO_2 ($5 + 2 \cdot 6 = 17$ эл.), двуокись хлора ClO_2 ($7 + 2 \cdot 6 = 19$ эл.). Для них предложена теория, согласно которой нечетный электрон одного из атомов объединяется на мгновение в пару с электроном другого атома, затем «отпускает» его к его бывшему электрону — сопарику, снова перетягивает к себе, и т. д. Изобразим обычную структурную формулу окиси азота $N=O$. Связь в молекуле, казалось бы, двойная, ковалент-

ная. Изобразим эту связь . Из схемы видно, что после

объединения пар у атома $O-8$ эл., у атома N — только 7. Теория и предполагает, что электрон (2) кислорода попеременно «спаривается» то с электроном (1) азота, то с электроном (3) кислорода, образуя трехэлектронную связь, вдвое менее прочную,

чем обычная ковалентная. Изобразим ее графически .

Теперь в обладании каждого атома имеется «в среднем» восемь электронов. Очевидно, классическая структурная формула $N=O$ не вполне «рациональна». Взамен предложена формула $N\equiv O$ (связь между атомами, так сказать, $2\frac{1}{2}$ -ная). Следовательно, по мере развития наших знаний о веществе формулы могут и должны совершенствоваться, так как, помимо одинарной, двойной и тройной связей, могут быть еще и связи промежуточного характера.

В 1927 г. Лондон и Гейтлер на основе квантово-механических расчетов показали, что по мере сближения двух атомов водорода, спины электронов которых одинаковы, между атомами возникает и нарастает сила отталкивания.

Для соединения таких атомов в молекулу потребовалась бы затрата значительной энергии, молекула была бы эндотермической (неустойчивой) и практически образование ее было бы невозможно. Если же сближаются два атома, обладающие электронами с разными спинами, между атомами нарастают силы притяжения, достигающие максимума при междядерном расстоянии $0,74 \text{ \AA}$. Соединение таких атомов сопровождается выигрышем энергии и реальная молекула H_2 экзотермическая, устойчивая: $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2 + 103,2 \text{ ккал}$.

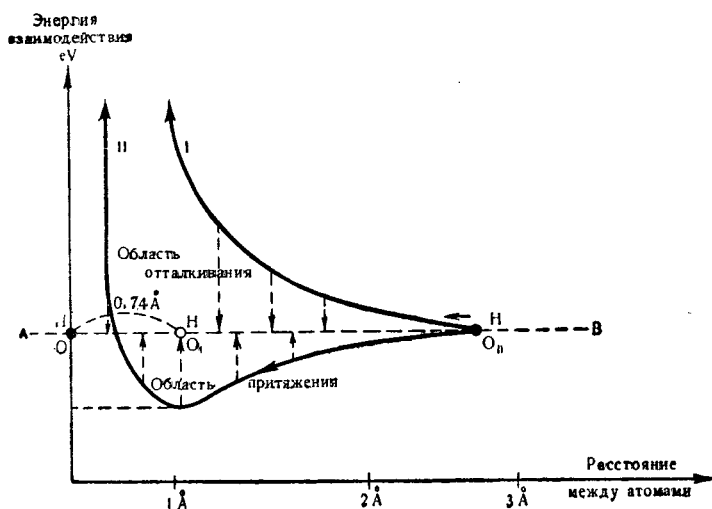


Рис. 55. Влияние спины электронов на энергию взаимодействия двух атомов.

Итак, молекула всегда устойчивее, чем сумма разрозненных атомов, ее составляющих. Это образование качественно новое, энергетически более выгодное.

Измерения показали, что расстояние между ядрами атомов водорода в ней действительно равно $0,74 \text{ \AA}$. При дальнейшем сближении атомов силы притяжения начали бы уменьшаться и сменились бы силами отталкивания (отталкивание одноименно заряженных ядер!). Сказанное иллюстрируется графиком рисунка 55, где вверх от прямой AB,

по которой сближаются атомы, отложены силы отталкивания (область отрицательных значений энергии взаимодействия), вниз — силы притяжения (область положительных значений энергии взаимодействия), возникающие по мере сближения атомов.

Природа ковалентной связи заключается, как полагают, в своеобразном квантово-механическом взаимодействии (об-

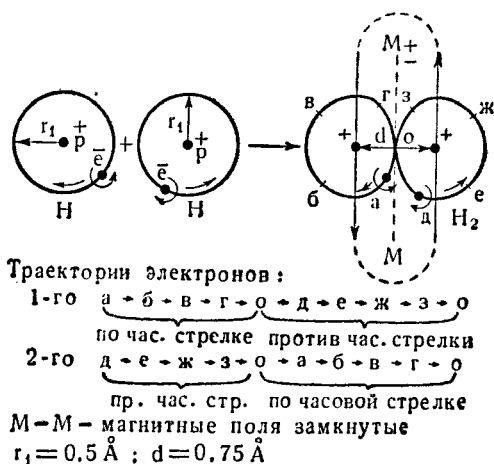
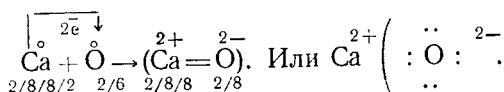
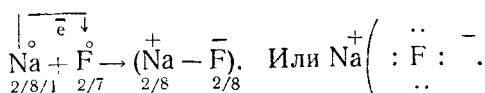


Рис. 56. Схема образования ковалентной связи.

мене) электронами. Этот обмен приводит к образованию общей электронной пары, к сгущению электронной плотности между ядрами, к стяжению атомов и к замыканию их магнитных полей. Атомы в молекулах с ковалентной связью сплуснуты и ковалентные радиусы их менее истинных (рис. 56).

В 1914 г. Л. В. Писаржевский выступил с другими воззрениями на природу химического взаимодействия, развитыми в 1916 г. немецким ученым Косселем и известными под названием теории электровалентной связи. И по этой теории соединение атомов сопровождается приобретением ими устойчивого внешнего слоя инертного газа (2 или 8 электронов). Но механизм этого приобретения иной: один атом передает другому в безраздельное пользование один или несколько своих электронов.

Образовавшиеся разнорядные ионы, каждый с оболочкой инертного газа, стягиваются электростатически, образуя ионную (гетерополярную) молекулу. Валентность элементов, соответствующая черточке структурных формул, определяется числом отдаваемых (принимаемых) электронов и может, следовательно, быть положительной и отрицательной:



В полученных ионных соединениях Na и Ca обладают положительной валентностью (+1, +2); F и O отрицательной (—1, —2).

Из приведенных схем видно, что электровалентная связь является логически крайним случаем ковалентной связи: электрон (электроны) одного атома полностью перешел (перешли) к другому атому, также образовав электронную пару (пары), но уже не общую. Однако эта связь качественно отличается от ковалентной и менее универсальна: ее образуют лишь атомы элементов резко противоположного характера (щелочные металлы — галогены; щелочноземельные металлы — кислород, сера).

Теория электровалентной связи — дальнейшее развитие электрохимической теории Берцелиуса — Павлова. Обе теории (ковалентной и электровалентной) связи логически дополняют друг друга и отвечают «классической» химической связи по структурной теории Бутлерова.

ГЛАВА 14

СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

§ 1. Химическая связь (в основном имеется в виду ковалентная связь) характеризуется рядом свойств: а) полярностью, б) энергией (прочностью), в) межатомным расстоянием, г) геометрической направленностью, д) насыщенностью. Рассмотрим их в названном порядке.

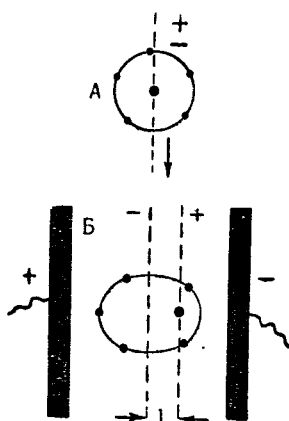


Рис. 57. Поляризация молекул.

А — молекула вне поля; Б — молекула в электрическом поле; l — длина диполя.

В электрическом поле молекула деформируется: положительно заряженное ядро оттягивается к отрицательно заряженному электроду поля, а электронная оболочка — к положительно заряженному электроду. В результате «центр тяжести» (ось) отрицательных зарядов (электронов) молекулы перестает совпадать с «центром тяжести» (осью) положительных зарядов (протонов), и в молекуле возникают два полюса, равные по величине заряда, но противоположные по знаку, расположенные на некотором расстоянии l друг от друга: образуется молекула диполь (рис. 57). Процесс нарушения электрической симметрии молекулы под действием постороннего электрического поля (роль поля могут играть и соседние с молекулой заряженные частицы) и возникновение (индуцирование) в ней диполя называют **поляризацией** (при выключении поля поляризация исчезает). Образовавшиеся дипольные молекулы в элект-

рическом поле ориентируются по отношению к полюсам поля соответствующим образом: поляризация молекул неизбежно сопровождается их ориентацией.

По закону Кулона, сила f взаимодействия (притяжения, отталкивания) элементарных зарядов e_1 и e_2 в среде прямо пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния r между ними и так называемой диэлектрической постоянной ζ среды:

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\zeta \cdot r^2} \dots \quad (21)$$

Для пустоты и газов $\zeta = 1$ и выражение закона Кулона упрощается: $f = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$. Для различных жидкостей ζ изменяется в значительных пределах. Так, для бензола $\zeta = 2,3$; для этилового спирта — 26; для воды — 80; для синильной кислоты — 116.

Безразмерная величина ζ характеризует электрические свойства среды, а именно: полярizyемость молекул ее. Чем эта последняя больше, тем сильнее внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему полю, и тем меньше сила f взаимодействия заряженных частиц, попавших в эту среду.

При изучении поляризации различных молекул в электрическом поле оказалось, что у некоторых молекул она значительно больше теоретической и к тому же зависит от температуры. Для объяснения этого факта в 1912 г. Дебай предложил новую теорию диэлектриков (непроводников), согласно которой молекулы некоторых веществ вне поля обладают готовым диполем, момент которого и длина l лишь увеличиваются при попадании в электрическое поле. Такие молекулы называются полярными.

Причина этой готовой полярности некоторых молекул различная. Одна из них (для молекул типа АВ) состоит в полярности связи А—В, то есть в том, что при встрече двух атомов не одинаковых, но и не резко противоположных, хотя и образуется ковалентная связь за счет общей электронной пары (или пар) этих атомов, но эта пара (пары) несколько оттянута (оттянута) в сторону атома более электроотрицательного и тем сильнее, чем больше разница в природе двух атомов.

Эта оттяжка тем сильнее, чем больше разница в значениях электроотрицательности (Э. О.) элементов (см. гл. 7). Так, из таблицы VIII видно, что атомы Н и Р имеют в целом одинаковую природу: значения их относительных Э. О. (2, 1) совпадают. Следовательно, связь (Р—Н) ковалентная неполярная. Если разница в значениях Э. О. велика и приближается к максимально возможной величине 3,3 (в случае цезия Cs и фтора F), то связь между атомами электровалентная. Если же разница в значениях Э. О. не очень велика, например для углерода и водорода (0,4),

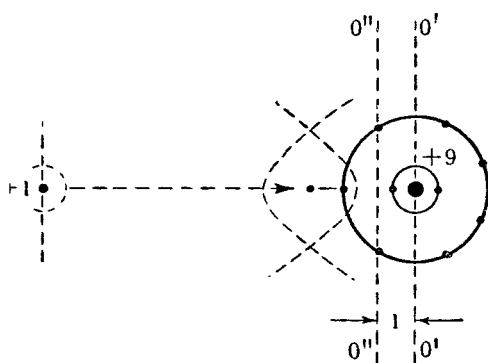


Рис. 58. Схематическое изображение длины диполя (l) в молекуле HF
 $O' - O''$ и $O''' - O'$ — оси, проведенные через «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов.

то связь (C—H) ковалентная полярная. Смещение электронной пары изображают либо стрелкой над молекулой, либо бóльшим смещением электронной пары в сторону одного из символов элементов. Например, $\overrightarrow{\text{HCl}}$

или $\text{H} \text{---} \ddot{\text{Cl}} \text{:}$. Оба приема не отражают степени смеще-

ния, разной у различных молекул (так, в ряду молекул HF — HCl — HBr — HI степень смещения электронной пары от H к Гал. слева направо уменьшается).

У полярных молекул в отличие от поляризованных имеется готовое несовпадение центров тяжести (осей) отрицательных зарядов и положительных (ядер). Например, «центр

тяжести» (ось) положительных зарядов молекулы HF (рис. 58) проходит через линию, соединяющую ядра обоих атомов, но ближе к ядру фтора (заряд ядра фтора = +9, заряд ядра водорода = +1). «Центр тяжести (ось) отрицательных зарядов фактически проходит через центр атома фтора, так как электрон водорода оттянут почти на оболочку фтора. Расстояние между осями — длина диполя l — характеризует величину полярности. У молекул неполярных (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 и др.) центры тяжести + и — зарядов совпадают ($l = 0$).

Полярность часто выражают и при помощи дипольного момента μ , равного произведению длины диполя l на заряд электрона e , то есть $\mu = le$.

Так как длина диполя l имеет величину порядка нескольких (пусть n) ангстрем (10^{-8} см), а заряд электрона равен $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед., то дипольный момент μ имеет величину порядка $4,8 \times n 10^{-18}$ см. · эл. ст. ед. Если принять множитель 10^{-18} за единицу полярности (она называется дебай и обозначается D), то коэффициент $4,8 \cdot n$ — равный некоторому небольшому целому или дробному числу (обозначим его b) — определит собой величину полярности в дебаях, то есть $\mu = b \cdot D$. Полярность (в дебаях) молекул: CsF — 10,2; H_2O_2 — 2,13; HF — 2,1; H_2O — 1,86; C_2H_5OH — 1,7; SO_2 — 1,6; NH_3 — 1,57; HCl — 1,04; H_2S — 0,93; HJ — 0,4; NO — 0,13; CO — 0,11; у неполярных молекул — 0.

Другая причина полярности молекул заключается в несимметрии их строения: плоскостной — для

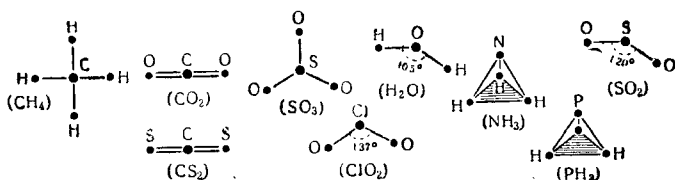


Рис. 59. Строение некоторых молекул.

молекул типа $AB_2(OH_2, SO_2, ClO_2)$, или пространственной — для молекул типа $AB_3(NH_3, PH_3)$. Рисунок 59 воспроизводит «скелеты» некоторых молекул, то есть геометрическое расположение их атомов. Молекулы CO_2 , CS_2 , SO_3 обладают плоскостной симметрией расположения, приводящей к тому, что хотя все связи между их атомами (связи: $C=O$, $C=S$, $S=O$) в какой-то степени полярны (атомы, образующие эти связи, не одинаковы), но нарушения общей электрической симметрии молекул не происходит и молекулы эти неполярны. Моле-

кулы H_2O , SO_2 , ClO_2 обладают плоскостной асимметрией и полярности связей $\text{H}-\text{O}$, $\text{S}-\text{O}$, $\text{Cl}-\text{O}$ в них приведут к полярности всей молекулы. То же можно сказать и о молекулах NH_3 и PH_3 , обладающих пространственной асимметрией: три атома H расположены на плоскости в углах равностороннего треугольника, атом N (P) — в вершине пирамидальной молекулы.

Итак, при встрече двух одинаковых атомов (связи: $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{O}=\text{O}$) образуется ковалентная неполярная связь: общая электронная пара (или пары) находится в равном обладании двух атомов и не смещена ни к одному из них. При встрече двух атомов не одинаковых, но и не резко противоположных (связи: $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{N}-\text{H}$ и др.) образуется ковалентная полярная связь: общая электронная пара (пары) смещена более или менее к атому более электроотрицательному (расположенному выше по подгруппе или правее по периоду или имеющему большее значение Э. О.). При встрече двух атомов резко противоположного характера ($\text{Cs}-\text{F}$; $\text{Na}-\text{Cl}$ и др.) образуется электровалянтная связь: образовавшаяся электронная пара полностью принадлежит одному атому (резко электроотрицательному). Качественное отличие этой связи от ковалентной уже отмечалось.

В свете этих представлений ковалентная полярная связь является промежуточной между двумя крайними видами (ковалентной неполярной и электровалянтной) по существу единой химической связи.

Некоторые зарубежные ученые (Гейзенберг, Паулинг и др.) трактуют промежуточность полярной связи в духе методологически и научно-порочного представления, названного резонансом. Согласно этому представлению, структуру молекулы и характер связей в ней якобы нельзя выразить единой формулой, а можно лишь «описать» набором крайних мыслимых, то есть нереальных состояний, одновременно «сосуществующих» в данной молекуле. На основе квантово-механических математических «расчетов» устанавливается даже доля участия в этом общем наборе отдельных крайних воображаемых структур. Так, состояние молекулы HCl можно якобы описать лишь таким набором крайних воображаемых структур: а) $\text{H}(\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:})$: Связь ковалентная неполярная; доля ее участия 83%. б) $\text{H}\overset{+}{\text{Cl}}\overset{-}{\text{Cl}}$ и в) $\text{H}\overset{-}{\text{Cl}}\overset{+}{\text{Cl}}$; обе связи ионные, общая доля их неравного участия 17%.

Состояние молекулы бензола C_6H_6 можно якобы описать лишь набором из пяти различных формул, молекулы нафталина C_{10}H_8 — набором из 42 формул, молекулы антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ — набором из 429 (?) формул. С серьезным видом ученые — последователи этой

теории» — выписывают десятки и сотни формул, «описывающих» данную молекулу, сложными расчетами вычисляют «долю участия» каждой из них. Как это напоминает схоластические рассуждения средневековых «богословов» на тему: сколько чертей могут уместиться на острие одной иглы!

Советские ученые — исследователи строения веществ — на Всесоюзном совещании при отделении химических наук Академии наук СССР в 1951 г. отвергли эту модную «теорию». Идеалистическая в своей основе, она отвлекла химиков в сторону отвлеченных упражнений, создала лишь видимость объяснения, оказалась практически бесплодной. Вслед за Бутлеровым советские ученые отстаивают взгляд на определенность строения молекулы, которое можно и должно выразить единой рациональной формулой, а не «описывать» набором несуществующих структур, зачастую исключаящих одна другую.

Таблица XIII

Виды химических связей

Характер элементов	Противоположный	Отдалённый	Близкий	Одинаковый
Пример сочетаний	CsF, NaCl, BaO	HF	HJ	F ₂ , H ₂
Вид связи и её природа	Электровалентная (электростатическое стяжение + и - ионов)	К О В А Л Е Н Т Н А Я (квантово-механическое взаимодействие — обмен электронами, замыкание магнитных полей)		
Тип молекулы образующих данную связь	Ионные (гетерополярные)	А Т О М Н Ы Е		
		Ионно-полярн.	Полярные	Неполярные
Смещение электронной пары	Полное $\text{Cs}^+ \text{ : } \ddot{\text{F}} : ^-$	Сильное $\text{H} \text{ : } \ddot{\text{F}} :$	Слабое $\text{H} \text{ : } \ddot{\text{J}} :$	Смещения нет $\text{ : } \ddot{\text{F}} : \text{ : } \ddot{\text{F}} :$
Схематическое изображение молекулы				
Свойства молекулы с данной связью	1. Высокие температур. кипения и плавления (термич. устойчивы) 2. Легкая диссоциация в полярных растворителях 3. Сильная электропроводность в растворах и расплавах	1. Низкие температуры кипения и плавления 2. В полярных растворителях связь поляризуется еще более, переходя в ионную		1. Очень низкие температуры кипения и плавления 2. Не диссоциируют в полярных растворителях 3. Не электропроводны

В таблице XIII сопоставлены рассмотренные виды химической связи, типы образуемых при этом двухатомных молекул, их условные изображения и свойства.

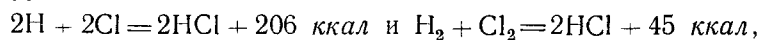
§ 2. Образование связи любой природы между атомами А и В, в особенности рассмотренной нами химической связи, всегда сопровождается положительным тепловым эффектом и, следовательно, ведет к образованию системы (молекулы) более устойчивой, чем сумма разрозненных атомов. Сказанное можно выразить схемой $A + B \rightleftharpoons AB + Q$ ккал. Выделяющаяся энергия Q, выраженная в ккал/моль, называется

энергией связи. (Согласно принципу Лавуазье и Лапласа, можно понимать под энергией связи и ту энергию Q , которую надо затратить, чтобы разорвать связь во всех молекулах вещества, взятого в количестве одного моля). Так как в одном моле вещества находится $6,023 \cdot 10^{23}$ молекул, то энергия связи (Q ккал) относится не к одной связи А—В, а к $6,023 \cdot 10^{23}$ таким связям¹.

Энергия связи характеризует ее прочность. Из всех видов связи наибольшей прочностью обладает химическая связь: электровалентная и ковалентная (как полярная, так и неполярная). Энергия этой связи колеблется в пределах от 20 до 200 ккал/моль. Остальные виды связи, не являющиеся настоящей химической связью (рассматриваемые ниже — межмолекулярная связь, водородная связь), имеют значительно меньшую энергию.

Сумма энергий всех межуатомных связей, входящих в состав данной молекулы, равна теплоте образования молекулы из атомов, называемой атомной теплотой образования. Это позволяет рассчитать энергию отдельных связей в молекуле на основе термохимических данных. Например, атомная теплота образования метана CH_4 из одного атома С и четырех атомов Н составляет 416 ккал/моль. В молекуле метана четыре связи (С—Н), энергия каждой из которых составит, следовательно, $\frac{416}{4} = 104$ ккал/г-а. Величины энергии связи для наиболее важных сочетаний атомов даны в таблице XIV.

Атомная теплота образования вещества не одинакова с теплотой образования его из простых веществ (из молекул). Последняя величина всегда меньше, так как тепловой эффект реакции в этом случае уменьшен затратой энергии, необходимой для предварительного разрыва молекул на атомы. Согласно термохимическим уравнениям:



атомная теплота образования HCl составляет 103 ккал/моль, а теплота образования этого газа из простых веществ (из молекул) — 22,5 ккал/моль.

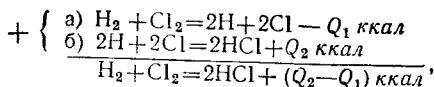
¹ Энергия связи атомов в молекуле аналогична по своей сущности энергии связи нуклеонов в ядре: и та и другая эквивалентны определенному дефекту массы (Δm).

Таблица XIV

Сопоставление энергии связи и межатомного расстояния

Связи	Энергия связи в ккал/моль	Межатомное расстояние в Å	Примеры молекул
H — H	103,2	0,74	H ₂
{ H — F	↑ 147	↓ 0,9	Водородные соединения галогенов
H — Cl	103	1,28	
H — Br	87	1,41	
H — I	71,4	↓ 1,62	
O — H	110,2	1,4 (0,96)	Гидроксил (H ₂ O)
N — H	83,3	1,02	NH ₃
C — H	85,6	1,09	В углеводородах в метане (CH ₄)
{ C — C	↓ 62,7	↑ 1,54	Алмаз, предельные углеводороды
C = C	88	1,40	Бензол
C ≡ C	101,2	1,34	Этилен
{ N — N	↓ 23	↑ 1,47	Ацетилен
N = N	80	1,24	Гидразин (NH ₂ -NH ₂)
N ≡ N	↓ 170 (1)	1,1	Азосоединения
{ C — O	↓ 75	↑ 1,44	N ₂ ; диазосоединения
C = O	↓ 150(155)	1,20	Спирты, эфиры
		1,14	Альдегиды (кетоны)
{ N — O	↓ 61	↑ 1,37	CO ₂ , CO
N = O	↓ 108	1,21	Окислы
„	—	1,15	HNO ₃ ; нитросоединения
{ F — F	↑ 64	1,44	NO
Cl — Cl	58	1,98	F ₂
Br — Br	46	2,28	Cl ₂
I — I	36	↓ 2,66	Br ₂
{ O — O	↓ 35	↑ 1,48	I ₂
O = O	↓ 96	1,2	Перекись водорода
			O ₂

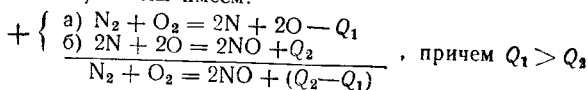
Образование HCl из простых веществ можно расчленить на две фазы:



где Q_1 — энергия, требующаяся для распада молекул H_2 и Cl_2 на атомы и равная сумме энергий связи $\text{H}-\text{H}$ (102,6 ккал) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ (58 ккал), то есть 160,6 ккал; Q_2 — удвоенная энергия связи $\text{H}-\text{Cl}$, величина которой нам предположим, неизвестна. $(Q_2 - Q_1)$ — общий тепловой эффект суммарной реакции, равный, по закону Гесса, тепловому эффекту (+45 ккал) реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$.
Отсюда следует: $Q_2 - Q_1 = 45$ ккал; $Q_2 = 45 + Q_1 = 45 + 160,6 \approx 205$ ккал; искомая же энергия связи $\text{H}-\text{Cl}$ составляет 103 ккал.

Если энергия связи атомов в образующейся молекуле больше энергии, требующейся для разрыва связей в исходных молекулах, теплота образования из простых веществ положительная, как в приведенном примере. Если же наоборот, то отрицательная. Так, при реакции: $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - Q$ ккал теплота образования окиси азота из простых веществ отрицательная. Но это вовсе не означает, что молекула NO — образование менее прочное, чем сумма разрозненных атомов (N и O), из которых она построена.

В этом случае мы имеем:



и снова, по закону Гесса, $(Q_2 - Q_1) = -Q$ ккал.

Практически энергии межуатомных связей определяются путем измерения теплот: образования, горения, разложения, возгонки веществ с применением закона Гесса.

Приведем примеры: 1) теплота испарения алмаза составляет (из опыта) 125 ккал/моль. Это — энергия разрыва всех его связей. В решетке алмаза (тетраэдр) каждый атом C связан с четырьмя другими. В такой пятиатомной «молекуле» на пять атомов C приходится всего 10 связей $\text{C}-\text{C}$, то есть одному атому C соответствуют две такие связи. Откуда энергия связи ($\text{C}-\text{C}$) составляет $\frac{125}{2} = 62,5$ ккал/г-а.

2) Атомная теплота образования пентана $\text{C}_5\text{H}_{12} = 1277$ ккал/моль. Это — сумма энергий всех связей в его молекуле. Молекула же его, согласно структурной формуле, содержит четыре связи ($\text{C}-\text{C}$) и 12 связей ($\text{C}-\text{H}$). Энергию связи ($\text{C}-\text{C}$) мы нашли (62,5 ккал). Тогда получаем: энергия четырех связей ($\text{C}-\text{C}$) = 250 ккал; энергия 12 связей ($\text{C}-\text{H}$) равна $1277 - 250 = 1027$ ккал; энергия связи ($\text{C}-\text{H}$) составляет $\frac{1027}{12} = 85,6$ ккал/г-а.

Важной величиной, характеризующей вид связи, является расстояние между атомами молекулы. Оно зависит от вида связи, то есть в конечном счете от природы реагирующих атомов. Из таблицы XIV видно, что энергия связи и соответствующее ей межуатомное (точнее — междядерное) расстояние взаимосвязаны. Когда энергия связи возрастает (в однотипных сочетаниях) межуатомное расстояние уменьшается: атомы теснее прижимаются друг к другу. И наоборот.

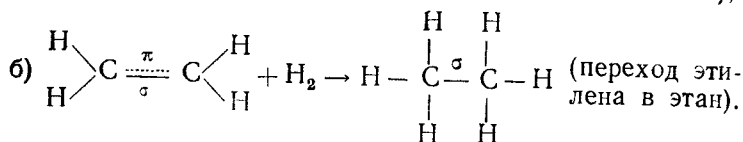
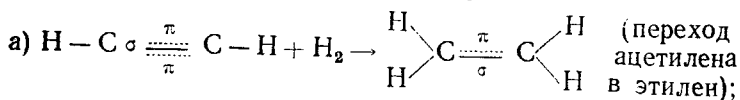
Так, в ряду: $\text{H}-\text{F}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Br}$, $\text{H}-\text{I}$ прочность (энергия связи) $\text{H}-\text{Гал.}$ убывает ввиду уменьшения ее полярности. В то же время межуатомные расстояния возрастают. С увеличением кратности связи энергия ее возрастает: межуатомные же расстояния уменьшаются. Определив рентгеноструктурным анализом расстояние между атомами молекулы, можно по величине его приближенно судить об энергии связи и, следовательно, о виде ее, и наоборот.

Хотя кратные связи (двойные и тройные, то есть образованные двумя или тремя электронными парами, принадлежащими двум атомам) по величине своей энергии (прочности) и превышают энергию (прочность) одинарной связи, однако это превышение не обязательно в два или в три раза больше. Так, энергия одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ равна 62,5 ккал, энергия двойной связи в бензоле $\text{C}_6\text{H}_6 = 88$ ккал, энергия двойной связи в этилене $\text{C}_2\text{H}_4 = 101,2$ ккал, энергия тройной связи в ацетилене $\text{C}_2\text{H}_2 = 128$ ккал¹. Причина этого несоответствия заключается в неравноценности между собой отдельных связей, входящих в состав двойной или тройной связи.

Двойная связь состоит из основной, более прочной, так называемой σ (сигма)-связи и из дополнительной, менее прочной, π (пи)-связи. Тройная же связь состоит из основной σ - и двух π -связей. При химических реакциях дополнительные π -связи, входящие в состав двойных и тройных связей, разрываются сравнительно легко и по месту их разрыва происходит присоединение других атомов с образованием основных σ -связей. Отсюда склонность соединений с кратными связями к реакциям присоединения, происходящим в один этап у соединений с двойной связью (этилен, бензол) и в

¹ Лишь энергия тройной связи в молекуле N_2 по невыясненной пока причине значительно превосходит энергию одинарной связи $\text{N}-\text{N}$, что и объясняет малую химическую активность азота.

два этапа у соединений с тройной связью (ацетилен). Причина, побуждающая эти реакции, заключается в свойстве связей менее прочных переходить в связи более прочные, а молекул менее устойчивых в более устойчивые.



В чем же причина неравноценности отдельных связей в кратных связях?

В зависимости от занимаемых ими подуровней электроны отличаются формой своих «облаков». Так, s -электрон имеет сфериче-

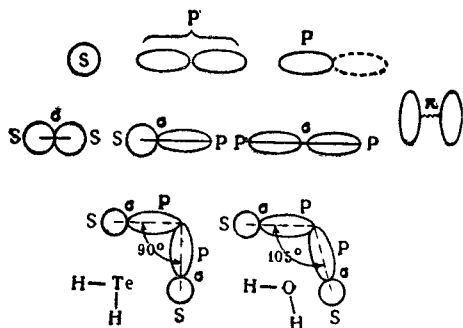


Рис. 60. Форма электронных «облаков» s и p электронов; виды связи между ними.

скую форму (плоскостное изображение — окружность); p -электрон вытянут наподобие земляного ореха (плоскостное изображение — восьмерка, упрощенно — эллипс); электроны других подуровней (d и f) — еще более причудливы по форме.

Ковалентные связи между электронами обычно направлены по линии вытянутости их облаков. Это σ -связи.

Из рисунка 60 видно, что σ -связь должна быть прочнее всего между двумя p -электронами, значительно слабее между s и p и еще слабее между двумя s -электронами. Если атом (например, N или O) имеет несколько p -электронов, то их вытянутые облака располагаются под прямыми углами друг к

другу. (Это обеспечивает наибольшую прочность общего электронного облака.) Под такими же углами ориентируются (располагаются) по отношению друг к другу и образуемые ими π -связи с другими электронами. Таким образом, ковалентные связи, в отличие от электровалентных, характеризуются своей геометрической направленностью. Однако зачастую наблюдается отклонение от прямоугольности, вызываемое либо полярностью связей, либо явлением «гибридизации» (выравнивания валентных углов). Из рисунка 60 видно, что атомы Те

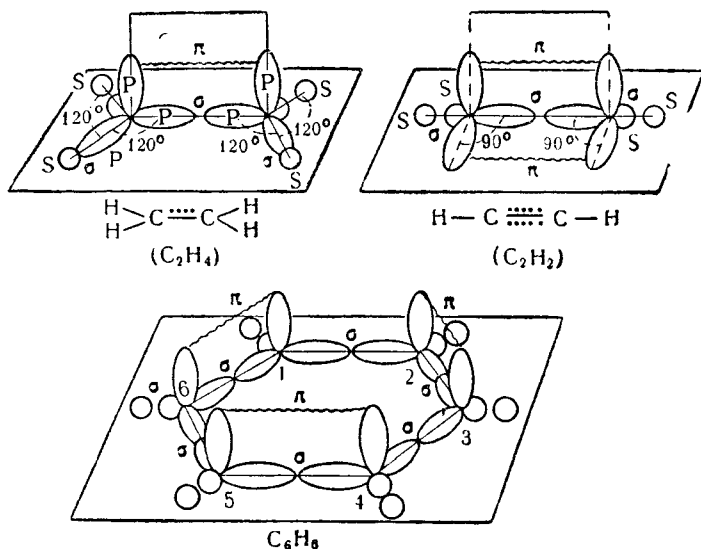


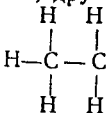
Рис. 61. Схема строения молекул этилена, ацетилена, бензола.

и О, имеющие по 2 p -электрона, образующих с s -электронами двух атомов Н две σ -связи, располагают их: атом Те — под прямым углом (Н и Те равны по значению их Э. О. и связь между ними неполярная), атом О — под углом 105° (отклонение от прямого угла (90°) вызывается полярностью связи Н—О, то есть отталкиванием друг от друга намечающихся ионов H^+ , так как Н и О не равны по значению их Э. О.).

Два p -электрона (от двух атомов) могут, однако, образовать связь и не направленную по линии их вытянутости, а перпендикулярную к ней (рис. 60). Это и есть π -связь. Поясним сказанное на примере молекул этана, этилена, ацетилена, бензола (рис. 61). Напомним, что атом С, согласно рисунку 33, имеет в возбужденном состоянии 3 p -и 1 s -электроны; атом Н — 1 s -электрон.

В этане C_2H_6 у каждого атома С имеются четыре σ -связи, из коих одна $p-p$ связь, две $p-s$ связи и одна $s-s$ связь. Эти связи

направлены под равными углами (109°) друг к другу («гибридизация»). Этан изображают формулой



близительно его строению. В этилене (C_2H_4) у каждого атома С имеются: три σ -связи $p-p$, $p-s$ и $s-s$; одна π -связь $p-p$. Первые три связи лежат на плоскости под углами 120° друг к другу («гибридизация»); π -связь, образованная двумя перпендикулярными к плоскости p -электронами, направлена парал-

лельно ей. Этилен изображают структурно $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdots \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$, что

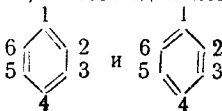
приблизительно отвечает его строению. Так как энергия «двойной» (этиленовой) связи $101,2 \text{ ккал/моль}$, энергия одинарной σ -связи ($\text{C}-\text{C}$) — $62,5 \text{ ккал/моль}$, то энергия π -связи $\text{C}=\text{C}$ равна $(101,2 - 62,5) = 38,7 \text{ ккал/моль}$: π -связь значительно слабее σ -связи.

Если на этилен воздействовать двумя атомами Н с s -электроном у каждого, то π -связь разрывается и образуются две более прочные σ -связи ($p-s$). Направленность всех связей изменяется: образуется более устойчивый этан. В ацетилене (C_2H_2) у каждого атома С имеются: две σ -связи $p-p$, $s-s$; две π -связи $p-p$, $p-p$. Обе σ -связи лежат на плоскости на одной прямой, одна π -связь лежит на плоскости параллельно к ним; другая π -связь, направленная над плоскостью, образована двумя перпендикулярными к ней p -электронами. Ацетилен согласно его строению изображают формулой $\text{H}-\text{C} \cdots \cdots \text{C}-\text{H}$. Так как энергия «тройной» связи состав-

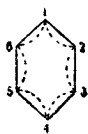
ляет $128,1 \text{ ккал/моль}$, то на долю каждой из двух π -связей приходится здесь всего $32,8 \text{ ккал/моль}$. Разумеется, в целом «тройная» связь сильнее стягивает оба атома С, чем «двойная» и чем одинарная: расстояния между атомами С соответственно уменьшаются (табл. XIV).

В бензоле (C_6H_6) у каждого атома С имеются: три σ -связи $p-p$, $p-p$, $s-s$ и одна π -связь $p-p$. Первые три связи лежат на плоскости под углами 120° друг к другу («гибридизация»); π -связь, образованная двумя перпендикулярными к плоскости p -электронами, направлена над ней. Расстояние между атомами С одинаковое ($1,4 \text{ \AA}$) и промежуточное по величине между таковыми же расстояниями ($1,5$ и $1,3 \text{ \AA}$) в молекулах предельных (σ -связь) и этиленовых ($\sigma + \pi$ -связи) углеводородов. Очевидно, и характер «двойной» бензольной связи иной, чем у этилена: она менее прочна (88 ккал/моль). В самом деле, если одинаковы расстояния между атомами С в бензоле, то одинакова и вероятность образования π -связи поочередно между парами атомов 1—2, 3—4, 5—6 и 2—3, 4—5, 6—1, то есть одинаково

вероятны обе классические формулы бензола:



В целом же вероятность образования π -связи двумя любыми соседними атомами С в двое меньше, чем у этилена, то есть бензольная π -связь перекидывается над всем периметром молекулы и должна быть $\sim$ в двое слабее этиленовой π -связи: согласно расчету, энергия π -связи в бензоле и составляет $(88 - 62,7) = 23,3$ ккал/моль. Вывод: «двойная» бензольная связь — промежуточная по характеру между «двойной» этиленовой и одинарной; она и сообщает бензолу свойства промежуточные между свойствами предельных и этиленовых углеводородов (способность и к реакциям замещения и к реакциям присоединения) и требует новых способов ее графического изображения. Повидимому, наиболее рациональна следующая формула бензола:



Г Л А В А 15

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОНОВ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 1. Подобно тому как два атома, образуя молекулу, перестают до некоторой степени быть сами собой и приобретают новые свойства,— так и два разноименно заряженных иона, подходя друг к другу и образуя «молекулу», взаимно влияют друг на друга своими электрическими полями, деформируют свою электронную оболочку: встреча двух ионов подобна вхождению каждого из них в чужое (внешнее) электрическое поле. Эта аналогия была развита К. Фаянсом (1923), согласно представлениям которого при встрече двух ионов происходит их **в з а и м н а я п о л я р и з а ц и я**, то есть смещение внешних электронных слоев относительно ядер. Эта взаимная поляризация не равномерна и часто носит даже односторонний характер.

Следует различать собственную **п о л я р и з у е м о с т ь** (деформируемость) оболочки иона другим ионом от его **п о л я р и з у ю щ е г о** действия на этот другой ион.

В отношении поляризуемости установлены следующие закономерности:

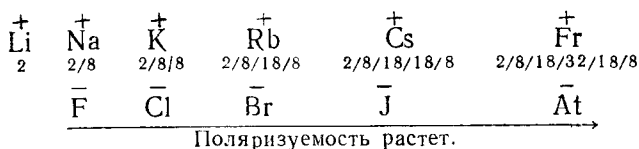
а) У отрицательных и положительных ионов с оболочкой инертного газа поляризуемость растет по мере снижения величины положительного заряда и перехода к отрицательным зарядам их, то есть по ряду:

6+	5+	4+	3+	2+	1+	0	1-	2-
S	P	Si	Al	Mg	Na	Ne	F	O
2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8

У всех ионов этого ряда имеется одинаковая двухслойная оболочка инертного газа (Ne) при **р а з н о м** заряде ионов.

У многозарядных ионов (S^{6+}) заряд ядра (+16) намного превышает число электронов (10) и сильно стабилизирует электронную оболочку: такие ионы мало поляризуемы. У отрицательно заряженных ионов (O^{2-} , F^-) положительный заряд ядра (+8, +9) меньше числа электронов (10) и мало стабилизирует оболочку: такие ионы легко поляризуемы.

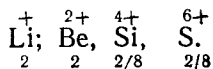
б) У однотипных отрицательных или положительных ионов, то есть у ионов-аналогов по подгруппе, поляризуемость растет по мере возрастания числа электронных слоев, то есть по рядам:



Это вполне понятно, так как чем больше число электронных слоев, тем больше объем ионов, тем меньше стабилизирующее действие на оболочку положительного заряда ядра, хотя бы и возросшего.

в) Поляризуемость ионов с малоустойчивой 18-электронной внешней оболочкой (например, ионов Cu^+ и Hg^{2+} — 2/8/18) выше, чем ионов с внешней оболочкой, содержащей больше 8 и меньше 18 электронов (например, ионов Mn^{2+} — 2/8/13; Fe^{2+} — 2/8/14), а у этих последних больше, чем у ионов с оболочкой инертного газа (Ca^{2+} — 2/8/8; Be^{2+} — 2).

Из всего сказанного следует, во-первых, что поляризуемость зависит от плотности заряда ионов (см. гл. 7), возрастающая по мере уменьшения этой плотности и уменьшающаяся по мере увеличения ее; во вторых, что наиболее легко деформируемые (поляризуемые) ионы — это простые анионы и малозарядные объемистые катионы с большим числом электронных слоев или с незаконченной электронной оболочкой. Например: O^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; Cs^+ , Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} . Наиболее же трудно деформируемые ионы — это катионы с оболочкой инертного газа, либо многозарядные, либо малого размера (с малым числом электронных слоев):



Закономерности поляризующего действия одних ионов на другие следующие: поляризующее действие растет: а) с увеличением положительного заряда ионов; б) с уменьшением радиуса их; в) с повышением устойчивости электронной оболочки. То есть сильнее всего поляризуют именно те ионы, которые сами трудно поляризуемы. Легко видеть также, что и поляризующее действие зависит от плотности заряда ионов, возрастая с увеличением ее.

Что касается сложных ионов (это, как правило, анионы), то при их больших радиусах и малых отрицательных зарядах (-1 , -2) они слабо поляризуются сами и слабо поляризуют другие ионы. Наибольшей поляризуемостью из них обладают: OH^- , CN^- , CO_3^{2-} ; наибольшую поляризующую способность имеют: SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Наиболее часто наблюдается одностороннее поляризующее действие катионов на анионы, реже — взаимная поляризация их.

§ 2. Рассмотрим с точки зрения поляризационных представлений окрашенность молекул и ионов различных веществ. Известно, что если вещество пропускает лучи видимой части спектра, то оно прозрачное; если полностью отражает их, то оно белое или блестящее; если полностью поглощает их, то оно черное; если поглощает не полностью, то оно окрашено (окраска зависит от непоглощенных лучей спектра).

Поглощение тех или иных лучей связано с возбуждением внешних электронов атома (иона), то есть с переходами их на более отдаленные квантовые слои и подуровни. Эти переходы происходят тем легче, чем менее устойчива (то есть более поляризуема) оболочка, и наоборот. При очень устойчивых оболочках переход электронов возможен лишь при действии квантов света, обладающих большой энергией (ультрафиолетовые лучи), и не приводит к возникновению или изменению окраски вещества.

Между цветностью веществ и неустойчивостью электронных оболочек их атомов (ионов) имеется параллелизм. Наиболее устойчивы внешние электронные слои с двумя или восемью электронами (у атомов He, у ионов K^+ , Be^{2+} , Cl^- и др.). Мало устойчивы внешние электронные слои с 18 электронами (у ионов Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+}). Мало устойчивы внешние электронные слои с числом электронов более восьми, но менее

18 (у многих ионов металлов побочных подгрупп, например у Cr^{3+} — 2/8/11) или с числом электронов более 18, но менее 32 (у многих ионов лантанидов и актинидов).

Окраска иногда присуща самому атому (иону), иногда же зависит и от поляризующего действия соседнего иона.

Так, хромат калия K_2CrO_4 — желтого цвета (ион K бесцветен, ион CrO_4^{2-} желтый), а хромат серебра Ag_2CrO_4 бурого (бесцветный ион Ag^+ поляризовал ион CrO_4^{2-}).

Бесцветные ионы, взаимно поляризуя друг друга при их соединении в молекулы, могут дать окрашенные вещества. Так, бесцветные сами по себе ионы Hg^{2+} , O^{2-} , J^- образуют красную йодную ртуть HgJ_2 , желтую окись ртути HgO .

Особенно часто приводит к цветности химических соединений поляризация анионов катионами, тем большая, чем более поляризуем анион. Поляризуемость J^- больше, чем Br^- , Br^- — больше, чем Cl^- ; поляризуемость S^{2-} больше, чем O^{2-} , а O^{2-} — больше, чем OH^- . В силу этого различные йодиды чаще окрашены, чем бромиды, бромиды — чаще, чем хлориды и фториды. Сульфиды же чаще окрашены, чем окислы металлов, а окислы чаще, чем гидраты окислов.

Разумеется, чем сильнее поляризует катион, тем при данном анионе цветность значительнее (закономерности поляризующего действия катионов были выше отмечены). Рассмотрим для примера ряд высших окислов элементов IV периода, в которых анион (O^{2-}) одинаков, электронная оболочка этих катионов также одинакова: 2/8/8, заряд же катионов различен.

K_2O б/цв.	CaO б/цв.	Sc_2O_3 б/цв.	TiO_2 б/цв.	V_2O_5 оранж.	CrO_3 красн.	Mn_2O_7 темнозел.	$(\text{FeO}_4)^{8-}$ черн.?
-------------------------------	-----------------------	----------------------------------	-------------------------	----------------------------------	--------------------------	--------------------------------------	---------------------------------

Заряд катиона растет, радиус уменьшается.

Поляризующее действие растет: цветность усиливается.

Наличие окраски особенно типично для веществ, содержащих ионы разной зарядности элементов побочных подгрупп, а также ионы лантанидов и актинидов. Их катионы с промежуточным, как правило, числом электронов (от 8 до 18, от 18 до 32) во внешнем слое не только легко поля-

ризируют анионы в окислах (анион — $\overset{2-}{\text{O}}$), сульфидах ($\overset{2-}{\text{S}}$), гидратах (OH^-), галогенидах (Гал^-), но при этом и сами легко поляризуются, становятся еще более непрочными, способными к избирательному поглощению, то есть к проявлению цветности.

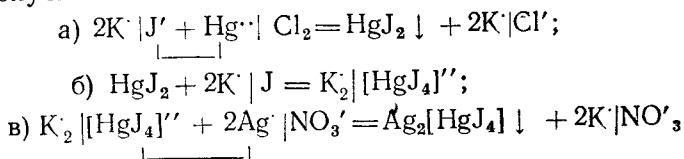
Часто цветность ионов (и молекул, их содержащих) изменяется при окружении данного иона (молекулы) полярными молекулами (H_2O , NH_3) или другими, легко поляризуемыми ионами (J^- , CN^- , CNS^- и др.). Происходящее при этом взаимодействие ионов между собой или ионов с дипольными молекулами ведет к некоторой взаимной поляризации и к изменению цветности. Так, например, сухой ион $\overset{2+}{\text{Cu}}$ (в безводной соли CuSO_4) белого цвета; тот же ион в растворе, то есть гидратированный молекулами воды $[\overset{2+}{\text{Cu}}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, имеет голубую окраску (отсюда — цвет кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в состав которого входит этот ион); тот же ион $\overset{2+}{\text{Cu}}$, координированный с четырьмя молекулами аммиака — $[\overset{2+}{\text{Cu}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имеет уже сине-фиолетовую окраску (поляризуемость молекулы NH_3 больше, чем H_2O).

«Сухой» ион $\overset{2+}{\text{Co}}$ имеет синюю окраску (в безводной соли CoCl_2). Но, в зависимости от степени гидратации, может образовать целую «гамму» различных окрасок; предельно гидратированный ион $[\overset{2+}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет уже красную окраску. При постепенной отдаче этим ионом воды (при нагревании) окраска снова сдвигается к синей.

Ион $\overset{3+}{\text{Cr}}$, гидратированный шестью молекулами воды, то есть ион $[\overset{3+}{\text{Cr}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеет фиолетовую окраску. При нагревании, в силу уменьшения гидратации, окраска переходит в зеленую (окраска «сухого» иона $\overset{3+}{\text{Cr}}$).

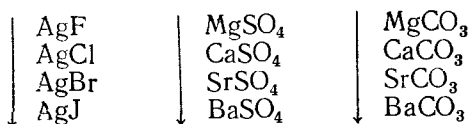
Нагревание вещества способствует возбуждению электронной оболочки, усилению ее непрочности. Это равноценно усилению поляризации, то есть способствует проявлению цветности (за исключением случая, когда нагревание влечет за собой отщепление молекул, сообщавших цветность, как в предыдущих примерах). Поэтому ряд бесцветных соединений при нагревании приобретает окраску. Так, бесцветная

окись цинка при нагревании желтеет; ряд других соединений (окрашенных) при нагревании меняют свою окраску. У некоторых веществ резкое изменение окраски отвечает даже строго определенной температуре. Подобные вещества можно применять для индикации экзотермических процессов (для установления теплоты нейтрализации, нагрева частей машин и приборов). В качестве примера назовем легкоготавливаемую комплексную соль $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$, яркожелтая окраска которой переходит в яркооранжевую при $t = 37^\circ, 5$. Ее получают по схеме:



В силу указанных причин большинство ионов металлов побочных подгрупп (как «сухих», так и гидратированных, то есть в растворе) имеют, как правило, различную окраску. Последняя может меняться в зависимости от природы участвующего в соединении аниона или адденда (в случае комплексных соединений), от температуры, от гидратации, от степени последней. Бесцветны в большинстве случаев лишь ионы (и соединения) металлов побочных подгрупп III и IV групп.

Следствием взаимной поляризации ионов является изменение характера связи от электровалентной к ковалентной и усиление стяжения частиц. Это может привести к образованию сложных анионов (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^{1-} и др.), играющих роль прочных простых ионов, не распадающихся даже в растворах; либо к возрастанию прочности кристаллической решетки и к уменьшению растворимости вещества. Именно названной причиной объясняется падение растворимости сверху вниз, например по следующим однотипным рядам солей:



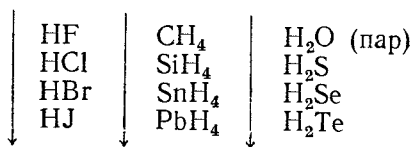
Нагревание, усиливая взаимную поляризацию, может повести даже к полному изменению характера связи в мо-

2. Химия

лекуле от электровалентной к ковалентной. Так, AgCl в твердом состоянии и даже в расплаве состоит из ионов. Но уже пары AgCl состоят из атомов, объединенных в молекулы ковалентными связями.

При нагревании все же чаще наблюдается односторонняя деформация одного из ионов, которая может привести к перетягиванию электронов от аниона к катиону, то есть к термическому окислению — восстановлению. Например, $2\overset{2+}{\text{Hg}}\overset{2-}{\text{O}} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$. Повидимому, подобным распадом молекул объясняется то, что некоторые соединения практически либо вовсе не получены (CuJ_2 , FeO_4), либо крайне неустойчивы (Cu_2O_3 , AuJ_3 , FeO_3) и др.

Термическая неустойчивость молекулы и восстановительная способность аниона тем больше, чем легче поляризуется анион или чем легче поляризует катион. Так, например, оба эти свойства возрастают сверху вниз по рядам однотипных соединений:



Термическая диссоциация у солей кислородсодержащих кислот (CaCO_3 , CuSO_4) часто приводит к выделению окислов металлов — CaO , CuO , то есть к перетягиванию иона $\overset{2-}{\text{O}}$ от неметалла (C, S) к металлу. Это явление ослабления связи между частицами: неметалл — $\overset{2-}{\text{O}}$, приводящее в результате поляризующего действия катиона к перестановке ионов, называется **к о н т р п о л я р и з а ц и е й**.

Этот процесс наблюдается и под влиянием иона водорода, то есть в кислой среде. Так, в результате **в н е д р е н и я** двух ионов водорода, имеющих очень малый размер, внутрь иона $\overset{2-}{\text{O}}$ молекулы CaCO_3 , растворенной в воде, образуется молекула воды; в остатке же остается молекула CO_2 .

Способностью водорода (протона), обладающего ничтожным размером, внедряться вглубь объемистых ионов $\overset{2-}{\text{O}}$, оттягивать на себя электроны этих ионов и тем самым умень-

шать полярность связи между ними и центральным атомом молекулы (то есть в конечном итоге уменьшать устойчивость молекулы) объясняется окисляющее действие концентрированных кислот HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 в отличие от их разбавленных растворов. Нагревание, вызывая аналогичную внедрению протона деформацию ионов O^{2-} , также расщепляет анион и в результате даже соли типа KNO_3 в расплаве — сильные окислители.

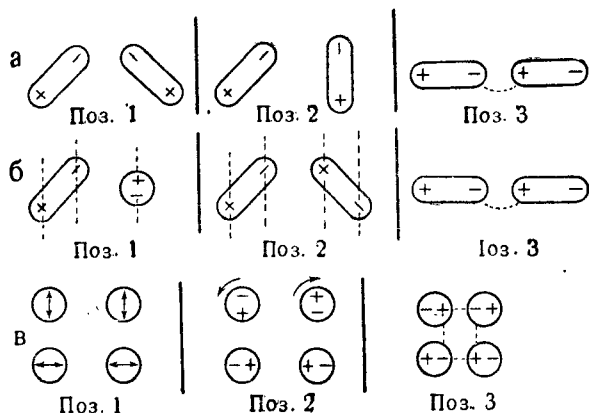


Рис. 62.

Равным образом окислительная способность ряда солей, содержащих анионы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др., в кислой среде (образование недиссоциированных непрочных молекул $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д!) резко усиливается.

§ 3. Межмолекулярное взаимодействие. Молекулы различного характера могут взаимодействовать (сцепляться) между собой. Силы, вызывающие это межмолекулярное взаимодействие, имеют электрическую природу и незначительны по величине. Их называют иначе силами Ван-дер-Ваальса, по имени голландского ученого, установившего, что именно они заставляют реальные газы отклоняться от «идеального состояния» (подробнее см. гл. 17).

Механизм межмолекулярного взаимодействия, или сил Ван-дер-Ваальса, может быть различным. Так, например, при встрече друг с другом полярных молекул они прежде

всего ориентируются в отношении друг друга своими разноименными полюсами. Это приводит к их взаимодействию, называемому ориентационным взаимодействием. При этом может наблюдаться и некоторая взаимная деформация (растяжение) их разноименных полюсов, приводящая к усилению этого взаимодействия (рис. 62,а, позиции 1—2—3).

При встрече друг с другом полярной и неполярной молекул (роль последних могут играть и атомы инертных газов) неполярные молекулы поляризуются: в них возникают (индуцируются) временные диполи, в результате чего создается положение, сходное с первым случаем, то есть молекулы начинают взаимодействовать друг к другу. Это так называемое индукционное взаимодействие (рис. 62,б, позиции 1—2—3).

Однако и при встрече двух неполярных молекул между ними также возникает некоторое взаимодействие. Дело в том, что, вследствие вращения электронов и присущего ядрам всех атомов некоторого колебательного движения, в атомах возникают мгновенные микродиполи, ориентирующие соответственным образом в такт такие же микродиполи встречающихся атомов. Тяготение этих микродиполей и приводит к этому третьему виду межмолекулярного взаимодействия — дисперсионному, — наиболее универсальному из них всех (рис. 62,в, позиции 1—2—3). В реальных условиях могут иметь место все три вида межмолекулярного взаимодействия.

Однако в жидких и твердых телах первые два вида взаимодействия более или менее компенсируют одно другое, и преобладает дисперсионное взаимодействие (лишь в полярных жидкостях — H_2O , NH_3 — роль его, наоборот, невелика).

Дисперсионное взаимодействие обладает рядом особенностей: а) оно универсально, то есть присуще всем молекулам и атомам (в том числе и атомам инертных газов); б) проявляется лишь на очень малых расстояниях (поэтому в газах оно отсутствует); в) не насыщаемо (одна молекула может взаимодействовать с теоретически неограниченным количеством других; практически это количество, однако, ограничено); г) слабое по величине своей энергии (0,2—2 ккал/моль, то есть ~ в 100 раз меньше энергии настоящего химического взаимодействия); д) оно тем больше, чем больше молекулярный вес вещества и объем молекул и чем больше их поляри-

зуюмость. Отсюда возрастание температур плавления и кипения сверху вниз по главным подгруппам V—VI—VII—VIII (инертные газы) групп и по гомологическим рядам углеводородов; е) оно проявляется практически всегда только в притяжении.

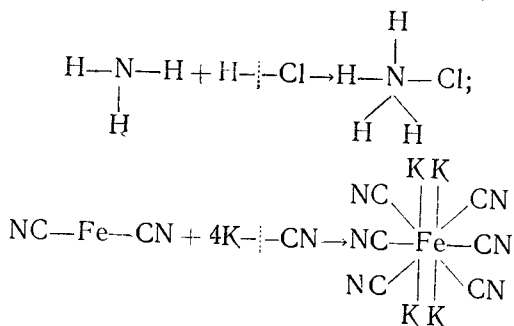
Дисперсионное взаимодействие прекращается при испарении твердых тел и жидкостей; по теплотам испарения и судят об его энергии.

Межмолекулярное взаимодействие приводит к образованию ряда непрочных, устойчивых лишь при очень низких температурах, «псевдомолекул», в образовании которых могут принимать участие и атомы инертных газов: HgNe , HgHe , HgHe_{10} , WHe_2 , Hg_2 , $(\text{O}_2)_2$, $(\text{NO})_2$, гидраты инертных газов (Э) типа $\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6$, сольваты инертных газов типа $\text{Э}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$, гидраты метана и др. В разработке своеобразной «химии инертных газов» большую роль сыграли работы советского ученого Б. А. Никитина (1940).

ГЛАВА 16

КООРДИНАТИВНАЯ СВЯЗЬ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

§ 1. Давно уже было известно, что многие молекулы вполне, казалось бы, законченные с точки зрения представлений о классической валентности атомов (с точки зрения структурной теории Бутлерова), тем не менее способны соединяться друг с другом с образованием более сложных молекул «второго порядка». Например: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Если изобразить структурные формулы этих «законченных» молекул, то окажется, что все валентности их атомов насыщены. Поэтому соединение этих молекул между собой представлялось возможным лишь в силу разрыва и перераспределения существующих в них связей. Например, по схемам



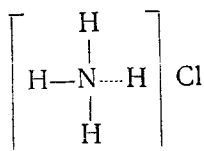
Однако подобные допущения противоречат структурной теории Бутлерова, так как, например, атом железа валентности, равной 10, проявлять не может. Свойства полученных соединений также не согласуются с подобными структурами, противоречащими к тому же нормальному чередова-

нию $+$ и $-$ зарядов. Так, первое из изображенных веществ (NH_4Cl) в растворе всегда диссоциирует с образованием NH_4^+ -иона, второе — с образованием $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -иона. При допущении изображенных структурных формул такая диссоциация не понятна.

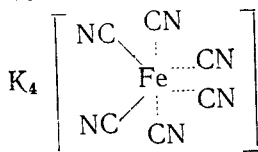
Очевидно, соединение названных молекул происходит как-то иначе, за счет проявления у их атомов какого-то дополнительного химического средства.

В 1893 г. швейцарский ученый А. Вернер предложил теорию координативной связи, имевшую целью пояснить образование подобных сложных (комплексных) молекул. По Вернеру, помимо главных сил химического средства (валентностей), у атомов могут быть еще дополнительные, побочные валентности, проявляющиеся иногда при химических реакциях.

Так, при взаимодействии газов NH_3 и HCl атом азота способен присоединять, кроме трех атомов водорода, связанных с ним обычными валентными связями, еще и четвертый за счет своей побочной валентности. Образующийся сложный агрегат NH_4 в свою очередь как единая частица сочетается с атомом хлора с образованием комплексной молекулы NH_4Cl :



Равным образом при взаимодействии $\text{Fe}(\text{CN})_2$ с 4KCN образуется $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ по схеме:



(черточками изображены обычные валентные связи, пунктиром — побочные, координативные связи).

Природу этой координативной связи Вернер не вскрыл: причина комплексообразования осталась невыясненной.

По предложению Вернера центральная частица, окружаемая другими, называется комплексобразователем (к. о.). Непосредственно окружающие ее

молекулы или ионы называются аддендами («добавками»). Число их определяет координационное число центральной частицы — к. о., то есть ее координационную способность. Частица к. о. вместе с окружающими ее аддендами называется внутренней сферой комплексного соединения (комплексным ионом). Частицы, расположенные вне этой сферы, составляют внешнюю сферу комплекса.

Для удобства рассмотрения строения комплексных соединений внутреннюю сферу (комплексный ион) обычно заключают в квадратные скобки, выделяя тем самым непосредственное окружение комплексообразователя, например: $[\text{NH}_4]^+ \text{Cl}^-$; $\text{K}_4^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. В этих соединениях N и Fe — комплексообразователи; 4H^+ и 6CN^- — адденды; $[\text{NH}_4]^+$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — внутренняя сфера; Cl^- и 4K^+ — внешняя сфера; координационное число — 4(6).

Комплексные соединения чрезвычайно многочисленны. Состав их очень разнообразен. Роль к. о. могут играть как атомы неметаллов, так и атомы (ионы) металлов (главным образом побочных подгрупп). Аддендами могут быть: различные анионы ($\text{Гал}'$, SO_4'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, CN' , NO_2' , CNS' , NO_3' , OH' и др.); молекулы-диполи (H_2O , NH_3 , многие органические); и те и другие вместе. Комплексообразование может происходить и в растворах, и между газами, и между твердым веществом и газом. Координационное число, зависящее от ряда факторов, может быть различным даже у одного и того же элемента. Все это объясняет чрезвычайное разнообразие комплексных соединений, увеличивающееся еще тем, что к ним можно относить: кристаллогидраты, двойные соли, смешанные соли. Например: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (кристаллогидрат); $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 = \text{K}_2(\text{CuCl}_4)$ (двойная соль).

О строении комплексных соединений можно судить, например, по поведению их в растворах или по их термической диссоциации. Так, при взаимодействии хлорной платины PtCl_4 с 4 молекулами NH_3 образуется комплексное соединение общего состава $\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_4$. Каково его строение? При помощи реакции с раствором AgNO_3 можно по весу образующегося осадка AgCl доказать число свободных ионов хлора: оно вдвое меньше, чем при реакции избытка

AgNO_3 с PtCl_4 . Следовательно, строение комплекса следующее: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{4+}\text{Cl}_2^-$.

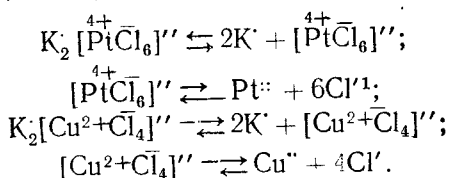
Из формулы видно, что два иона хлора связаны, они вошли во внутреннюю сферу (комплексный ион), два других, свободных, расположились во внешней сфере. Аддендами здесь являются 4 молекулы NH_3 и два внутренних иона хлора. Координационное число платины — 6.

При нагревании комплексные соединения обычно распадаются на молекулы первого порядка, из которых они образуются, например: $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\cdot} \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl} \uparrow$. При электролизе они могут распадаться и на еще более мелкие составляющие частицы.

Отметим следующее правило: заряд комплексного иона всегда равен, но обратен по знаку общему заряду ионов внешней сферы; заряд же иона-комплексобразователя равен, но обратен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных ионов комплексного соединения (молекулы, входящие в комплекс, заряда не имеют и в расчет не принимаются). Разберем это правило на примере комплексной молекулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}\text{Cl}_2^-$. Алгебраическая сумма за-

рядов всех ионов ее, кроме самого иона — к. о. (Pt), равна (-4) . Следовательно, заряд иона к. о. равен $+4$; заряд комплексного иона $(+2)$, заряд внешней сферы (-2) .

В растворе комплексные соединения диссоциируют, как правило, по линии раздела внутренней и внешней сфер, связанных электровалентно (первая ступень); однако в некоторой степени и комплексный ион способен диссоциировать на ион — к. о. и ионы (молекулы) аддендов (вторая ступень). Например:



(длинная стрелка указывает на преобладающий процесс). Второй пример показывает, что в комплексном соединении

¹ Для удобства распознавания иногда свободные ионы в растворе (гидратированные) обозначают Э^+ и $\text{Э}'$, ионы же связанные Э^+ и Э^- .

$K_2[CuCl_4]$ и сам комплексный ион непрочен; в растворе этой соли можно легко обнаружить свободные ионы: $2K^+ + Cu^{2+} + 4Cl^-$. Такие комплексы с неустойчивой внутренней сферой часто рассматривают и изображают иначе — как двойные соли: $K_2[CuCl_4] = 2KCl \cdot CuCl_2$. У комплексных соединений — кристаллогидратов — внутренняя сфера несколько более устойчива.

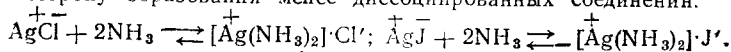
Об относительной устойчивости комплексного иона судят по величине его константы диссоциации (константы устойчивости). Чем эта величина (обычно малое дробное число) меньше, тем комплексный ион устойчивее, тем легче он образуется при встрече составляющих его простых ионов (молекул).

По закону действия масс для комплексного иона $[Cu(CN)_4]^{2-}$ $K_{уст.} = \frac{[Cu^{2+}][CN']^4}{[Cu(CN)_4]^{2-}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$, для комплексного иона $[Cd(CN)_4]^{2-}$ $K_{уст.} = \frac{[Cd^{2+}][CN']^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-28}$. Очевидно, кадмиевый комплексный ион устойчивее медного, то есть концентрация в растворе свободных ионов (Cd^{2+} и CN') за счет его распада меньше, чем в случае медного комплексного иона.

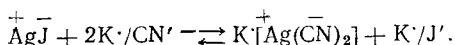
Если к растворам двух комплексных соединений, например $K_2[Cu(CN)_4]^{2-}$ и $K_2[Cd(CN)_4]^{2-}$, прилить другой раствор (например, Na_2S), один из ионов которого способен образовать осадок с одним из связанных ионов комплекса (например, образовать осадки: CuS и CdS), то осадок образуется тем легче, чем он труднее растворим и чем больше диссоциирован комплексный ион (чем больше его $K_{уст.}$). Очевидно, с большей легкостью выпадает осадок CuS , нежели CdS .

Можно, наоборот, растворять осадки различных веществ за счет реакции комплексобразования, вводя в раствор над осадком вещество, способное образовать комплексное соединение с ионом осадка.

Пусть, например, имеются осадки: $AgCl$ и AgJ . Второй из них растворим в миллион раз хуже первого, то есть концентрация иона Ag^+ в растворе над этим осадком ничтожно мала ($\sim 10^{-8}$ г-ион/л; в растворе же над осадком $AgCl$ концентрация $Ag^+ \sim 10^{-5}$ г-ион/л). Если добавить NH_3 к каждому раствору над соответствующим осадком, то осадок $AgCl$ растворится, осадок AgJ нет. Растворение произошло потому, что концентрация Ag^+ от растворения осадка больше, чем концентрация Ag^+ от диссоциации образующегося комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ с $K_{уст.} = 7 \cdot 10^{-8}$. Это находится в соответствии с правилом, согласно которому равновесие ионных реакций сдвинуто в сторону образования менее диссоциированных соединений:



Чтобы добиться растворения осадка AgJ , надо воспользоваться такой реакцией комплексобразования, при которой образующийся комплексный серебряный ион был бы устойчивее самого осадка, например, вводя в раствор над осадком KCN . При этом образуется комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$, $K_{\text{уст.}} = 10^{-21}$, по уравнению:



§ 2. Коссель, условно рассматривая координативную связь как электровалентную, вычислив энергии образования

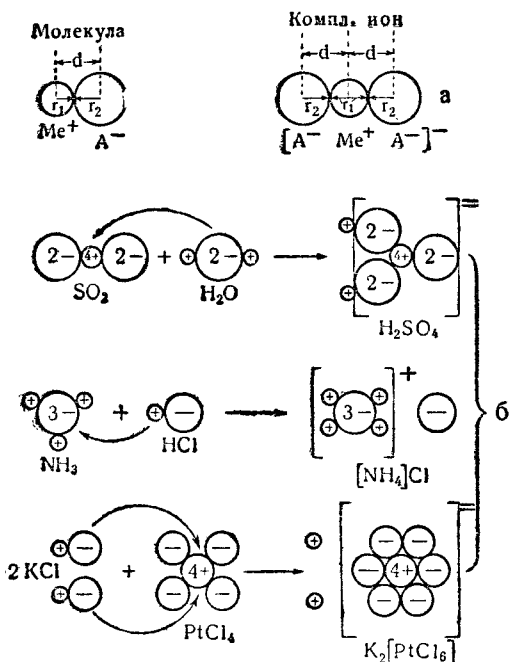


Рис. 63. Схемы образования комплексных ионов.

комплексных ионов, показал, что они являются с и с т е м а м и более устойчивыми, чем простые молекулы, составленные из иона-к. о. и иона-адденда.

Рассмотрим взаимодействие однозарядных ионов Me^+ и $\bar{\text{A}}$. Предположим, что они образуют: а) молекулу $\text{Me}^+ \bar{\text{A}}$ и б) комплексный ион $[\text{Me}^+ \bar{\text{A}}_2]^-$ (рис. 63, а). В каком случае энергия образования системы (равная энергии, необходимой

для разрушения ее) больше, то есть система прочнее? Для молекулы $\text{Me}^+\bar{\text{A}}$ она равна, по закону Кулона, произведению зарядов ионов e , деленному на квадрат расстояния d между их центрами, то есть $\frac{e^2}{d^2}$. Для комплексного иона $[\text{Me}\bar{\text{A}}_2]^+$, в котором действуют силы стяжения между ионом Me^+ и двумя ионами $\bar{\text{A}}$ и силы отталкивания между ионами $\bar{\text{A}}$, она равна разности этих сил: $2\left(\frac{e^2}{d^2}\right) - \frac{e^2}{4d^2} = 1,75 \cdot \frac{e^2}{d^2}$, то есть больше, чем в случае простой молекулы: образование комплексного иона энергетически выгодно.

Очевидно, что устойчивость системы (комплексного иона) зависит от соотношения в ней сил отталкивания и сил притяжения, что зависит в свою очередь от числа аддендов и от порядка их расположения (на плоскости или в пространстве) вокруг этого иона. В таблице А показано, как меняется соотношение сил отталкивания и притяжения при разном числе аддендов и разном порядке координирования (расположения) их вокруг центрального иона.

Таблица А

Число аддендов	Геометрическое расположение их	Соотношение (s) сил отталкивания и притяжения
2	По прямой линии	0,25
3	В углах равностороннего треугольника	0,58
4	В углах тетраэдра (простр.)	0,92
4	В углах квадрата (плоск.)	0,96
6	В углах октаэдра (простр.)	1,66
6	В углах равностороннего шестиугольника (плоск.)	1,83
8	В углах куба (простр.)	2,47
8	В углах равностороннего восьмиугольника (плоск.)	2,80

устойчивость падает

Из таблицы А видно, что, начиная с квадратного расположения, силы отталкивания становятся уже почти равными силам притяжения и система становится малоустойчивой.

Можно, разумеется, вычислить теоретически и энергию

E образования л ю б о г о комплексного иона, составленного из иона к. о. одного и того же элемента, но переменной зарядности (обозначим его Me^{n+}) и из одинаковых однозарядных анионов-аддендов ($\bar{\text{A}}$), но взятых в разном числе (m) и по-разному расположенных. Расчет приводит к формуле: $E = m(n-s) \cdot \frac{e^2}{d^2} = a \frac{e^2}{d^2}$, из которой следует, что величина E пропорциональна переменному произведению $m(n-s)$, обозначенному упрощенно символом a .

Вычислим на основе данных таблицы A величину a (характеризующую прочность системы) для случая: $n=4$, m меняется от 2 до 8: а) $m=2$, расположение аддендов по прямой линии, $s=0,25$, $a=2(4-0,25)=7,5$; б) $m=4$, расположение тетраэдрическое, $s=0,92$, $a=4(4-0,92)=12,32$; в) $m=4$, расположение квадратное, $s=0,96$, $a=4(4-0,96)=12,16$; г) $m=6$, расположение октаэдрическое, $s=1,66$, $a=6(4-1,66)=14,04$; д) $m=6$, расположение шестиугольное, $s=1,83$, $a=6(4-1,83)=13,02$; е) $m=8$, расположение кубическое, $s=2,47$, $a=8(4-2,47)=12,24$. Максимальное из полученных значений a ($=14,04$) соответствует октаэдрическому расположению: очевидно, наиболее устойчивым будет комплексный ион состава $[\text{Me} \bar{\text{A}}_6]^{4+}$.

В таблице B приведены значения a [$=m(n-s)$] вычисленные аналогичным путем для р а з н ы х значений n и m .

Таблица Б

n	$m=1$	$m=2$	$m=3$	$m=4$	$m=5$	$m=6$	$m=7$	$m=8$
1	1,0	1,5	1,26	0,32	—	—	—	—
2	—	3,5	4,26	4,32	3,12	2,04	—	—
3	—	—	7,26	8,32	3,12	8,04	—	4,24
4	—	—	—	12,32	13,10	14,04	11,90	12,24
5	—	—	—	—	18,12	20,04	18,90	20,24
6	—	—	—	—	—	26,04	25,90	28,24
7	—	—	—	—	—	—	32,90	36,24
8	—	—	—	—	—	—	—	44,24

Из таблицы B видно, что при данном значении зарядности n иона-к. о. максимальному (жирный шрифт в таблице) значению величины a всегда отвечает определенное оптимальное число m аддендов; что наиболее устойчивы ком-

плексные ионы с четным числом аддендов (2—4—6—8); что возрастание заряда n иона-к. о. обеспечивает прочность комплексного иона даже при возросшем числе аддендов, то есть способствует большему координационному числу.

Так, при заряде иона-к. о. (+1) типичное координационное число 2, например, соли: $K[Au(\bar{C}N)_2]$; $Na[\overset{+}{Ag}\bar{J}_2]$.

При заряде иона-к. о. (+2) типично координационное число 4, например: $K_2[Cu^{2+}Cl_4]$; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

При заряде иона-к. о. (+3) типичны координационные числа 4 или 6, например: $K[Au^{3+}(CN)_4]$; $Na_3[Al^{3+}F_6]$; $K_3[Fe^{3+}(CN)_6]$.

При заряде иона-к. о. (+4) наиболее типично координационное число 6, например: $K_2[Pt^{4+}Cl_6]$. Наблюдается даже и координационное число 8, например: $K_4[Mo^{4+}(CN)_8]$.

При заряде иона-к. о. (+6) следует ожидать координационное число не ниже 8.

До сих пор мы ограничивали себя условием, что разнорядный ион-к. о. принадлежит одному и тому же элементу, а однозарядный анион-адденд один и тот же. В случае же разных по названию ионов-к. о. и разных по названию аддендов различные размеры названных частиц могут вызвать отклонение координационного числа от значения, отвечающего по таблице максимальному значению a . Так, ион V^{3+} образует с ионами F^- комплексный ион $[BF_4]^{3-}$; ион же Al^{3+} образует

с ионами F^- комплексный ион $[AlF_6]^{3-}$. Причина различия в координационных числах (4 и 6) заключается в том, что вокруг большего по размеру иона Al^{3+} может разместиться больше аддендов.

Следовательно, координационное число зависит и от соотношения радиусов иона к. о. и аддендов. Определенным соотношениям их радиусов отвечают определенные координационные числа (табл. В).

Пусть имеем ионы Pb^{4+} ($r = 0,84 \text{ \AA}$), Br^- ($r = 1,96 \text{ \AA}$), F^- ($r = 1,33 \text{ \AA}$). Какой координации следует ожидать вокруг иона-к. о. (Pb^{4+})? Рассмотрим соотношение радиусов интересующих нас ионов: $\frac{r_{Pb^{4+}}}{r_{Br^-}} = \frac{0,84}{1,96} = 0,43$; $\frac{r_{Pb^{4+}}}{r_{F^-}} = \frac{0,84}{1,33} = 0,63$.

Таблица В

Геометрическое расположение аддендов	Число аддендов (координац. число)	Предельное отно- шение радиусов: катиона (к. о.) и аниона (адденда).
Прямая линия	2	Менее 0,15
Равносторонний треугольник	3	0,15
Тетраэдр	4	0,22
Октаэдр	6	0,41
Куб	8	0,73
—	12	Более 1

Первое соотношение (0,43) близко к имеющемуся в таблице В числу 0,41. Очевидно, следует ожидать координационное число 6, и комплексный ион должен иметь состав $[\text{Pb}\bar{\text{Br}}_6]^{4+}$. Второе соотношение (0,63), близкое к имеющемуся в таблице В значению 0,73, приводит к координационному числу 8, то есть к иону состава $[\text{Pb}\bar{\text{F}}_8]^{4-}$, что отвечает фактически наблюдаемым комплексам.

Большую роль при образовании комплексного агрегата играет взаимная поляризация частиц, приводящая к упрочению его, то есть к большим фактическим значениям энергии образования, чем вычисленные на основе лишь чисто электростатического взаимодействия ионов. Поляризацией объясняется то, что аддендами могут иногда быть и мало полярные молекулы (NO, CO) и даже неполярные (C_2H_4): попадая в электрическое поле иона-к. о. (обычно это сильно поляризуемый ион), эти молекулы поляризуются. Взаимодействие индуцированного диполя с ионом-к. о. приводит к координативной, так называемой ион-дипольной связи. Поляризацией объясняется и тот факт, что аммиачные комплексы, как правило, прочнее аквакомплексов (являющихся скорее кристаллогидратами). Так, ион $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ прочнее, чем ион $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$: молекулы NH_3 сильнее поляризуемы, чем молекулы H_2O и ион-дипольная (координативная) связь в аммиакатах прочнее.

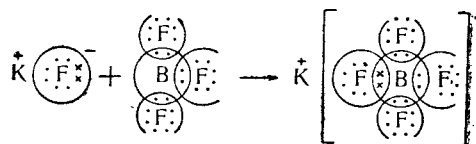
Повышенная устойчивость комплексных ионов по сравнению с молекулами «первого порядка» (простыми) позво-

ляет получать в форме комплекса такие соединения, которые неустойчивы (не получены) в состоянии простых молекул. Так теоретически возможное соединение PbJ_4 не получено

(неустойчиво). Соответствующий же ему комплекс $\text{K}_2[\text{PbJ}_6]^{4+}$ устойчив и получен.

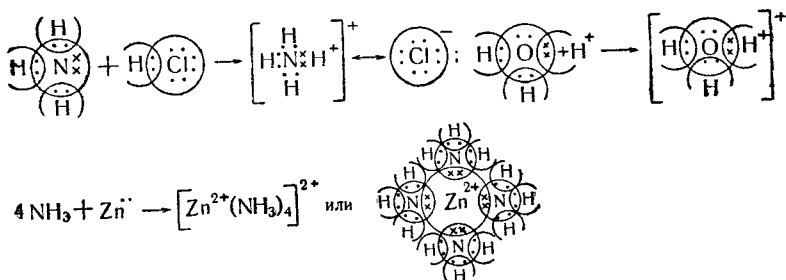
По Сиджвику, координативная связь — это необычно образовавшаяся ковалентная связь за счет передачи одним атомом (донором), имеющим устойчивую восьмизлектронную оболочку, другому атому или иону (акцептору), не имеющему такой «идеальной» оболочки, сразу двух электронов в со в л а д е н и е. При таком механизме образования ковалентной связи один из «партнеров» становится совладельцем электронной пары, не предоставляя со своей стороны электрона другому. Рассмотрим, например, взаимодействие: $\text{K}\ddot{\text{F}}^-$ и BF_3 ,

приводящее к комплексному соединению $\text{K}^+[\text{BF}_4]^-$, содержащему комплексный ион $[\text{BF}_4]^-$. Как он образовался? Изобразим механизм этого взаимодействия:



у иона F^- в молекуле KF — оболочка инертного газа; в молекуле BF_3 , содержащей три ковалентные связи, атомы F также имеют оболочку инертного газа, атом B таковой еще не имеет. При встрече этой молекулы с ионом F^- последний передает бору в с о в л а д е н и е пару своих электронов (изображенную крестиками), то есть является донором; атом бора, принимая эту пару, то есть являясь акцептором, доводит свою электронную оболочку до восьми электронов. Образовавшийся за счет этой д о н о р н о - а к ц е п т о р н о й (координативной) связи комплексный анион электростатически стягивается с ионом K^+ в нейтральную комплексную молекулу, содержащую три вида связей: три обычные ковалентные, одну необычную ковалентную (координативную), одну электрoвалентную.

Аналогичен механизм образования координативной связи и во многих других комплексных ионах, например NH_4^+ , H_3O^+ (ион оксония), $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и др.

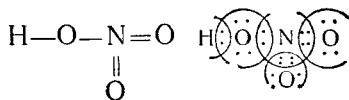


Ион цинка Zn^{2+} имеет расслоение электронов 2/8/18; ближайший к нему инертный газ № 36. Кг имеет оболочку 2/8/18/8/. Следовательно, иону цинка «не хватает» восьми электронов. Атом азота в NH_3 может быть донором только двух электронов. Очевидно, достичь оболочки инертного газа ион цинка может лишь при координации вокруг себя четырех молекул NH_3 . В получившемся комплексном ионе цинк-ион является совладельцем новых восьми электронов, и его оболочка уже соответствует оболочке криптона.

В ряде случаев, однако, атом (ион)-акцептор не достигает вполне оболочки инертного газа, а лишь приближается к ней. Так, при образовании комплексного иона $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ион Cu^{2+} «набирает» лишь 35 электронов (вместо 36, как у инертного газа Кг). В некоторых случаях наблюдается и «перебор» электронов. Так, ион Ni^{2+} в комплексном ионе $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет 38 электронов (вместо 36).

Итак, координативная связь (представление о которой логически дополняет представление о классической химической связи), в зависимости от природы центрального атома (иона) и аддендов, является по существу либо электровалентной, либо необычно образовавшейся полярной ковалентной, либо ион-дипольной связью.

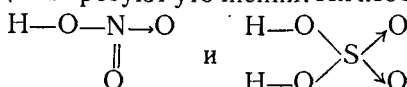
§ 3. Многие гидраты окислов (основания и кислоты) также можно рассматривать как комплексные соединения. К числу их относятся HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 (ацидокомплессы). Рассмотрим для примера строение молекулы HNO_3 , исходя из классической структурной формулы ее и помня, что валентная черточка равноценна общей электронной паре:



Если допустить в этом соединении наличие обычных ковалентных связей, то у атома N накопится во внешнем слое 10 электронов (при аналогичном изображении формулы H_2SO_4 у атома S получится во внешнем слое 12 электронов). Поэтому полагают, что в этих соединениях наряду с обычными ковалентными связями имеются и донорно-акцепторные (координативные): атом N передает одному из атомов O в совладение свою электронную пару (атом S в H_2SO_4 передает двум атомам O в совладение две электронные пары):



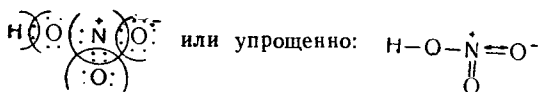
Лишь теперь у каждого из партнеров имеется оболочка инертного газа. Очевидно, классические структурные формулы этих веществ требуют уточнения. Их изображают ныне:



где стрелка обозначает координативную связь, то есть передачу одним атомом другому (более электроотрицательному) готовой электронной пары (валентность у N и S равна 4(?)¹).

Механизм образования ацидокомплексов из простых молекул по существу схож с таковым для других комплексов

¹ По мнению некоторых ученых, в молекуле HNO_3 (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4) имеется связь особого характера, названная семи(полу)полярной: атом N передает одному из атомов O электрон. Возникающие ионы N^+ и O^- образуют электровалентную связь. Оставшиеся во внешнем слое иона N^+ 4 электрона объединяются в 4 пары с 4 электронами окружающих его частиц-аддендов (то есть образуются 4 ковалентные связи). В результате получается:



У азота имеются 3 обычные ковалентные связи (из них: одна — двойная, одна — одинарная) и одна ковалентная комбинационная с электровалентной (семиполярная). По существу азот 5-валентен (!), но природа этих валентностей различна. (Не следует путать семиполярную связь с ковалентной полярной.)

ных соединений и заключается в перетягивании атомов (ионов) без образования новых электронных пар, а с использованием существующих. Например: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = [\text{NH}_4]\text{Cl}$; $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{SO}_3]$ (рис. 63, б).

Следует оговорить, что не всякая молекула первого порядка простая и не всякая молекула второго порядка сложная (комплексная). Так, простые «на вид» молекулы первого порядка SO_2 и SO_3 — по существу комплексные (допущение в них «нормальных» ковалентных связей приведет у атома S к 10 (12) электронам во внешнем слое). Молекулы же H_3BO_3 , H_2CO_3 , H_4SiO_4 и др. «на вид» сложные (составлены сочетанием простых: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), по существу простые (содержат лишь нормальные ковалентные связи).

Чему же равна валентность азота в HNO_3 ? (валентность серы в H_2SO_4 ?) Как увязать новейшие формулы этих веществ с представлениями о пятизарядном ионе N^{5+} или о шестизарядном ионе S^{6+} , столь привычными для учителей химии?

Так как ковалентность определяется числом общих электронных пар (независимо от механизма их образования), то ковалентность и атома N в HNO_3 и атома S в $\text{H}_2\text{SO}_4 = 4$. Ковалентные связи между атомами N и S, с одной стороны, и окружающими их атомами O — с другой (из коих одни «нормальные», другие «донорноакцепторные»), полярны, то есть электронные пары оттянуты к атомам O. Доведем мысленно оттягивание пар (равноценное начавшемуся окислению) до логического конца, то есть допустим, что эти пары полностью отошли к атомам O. Тогда у атома N станет на 5 (у атома S на 6) электронов меньше, чем было первоначально в их внешнем слое. Это значит, что их «степень окисления» в этих соединениях равна соответственно +5 и +6, что отвечает прежнему представлению о наличии в их молекулах ионов N^{5+} и S^{6+} . Надо только помнить, что эти «ионы» потенциальные; но представления о них вполне допустимы в качестве рабочей теории при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Аналогично «степень окисления» атома N в молекуле NH_3 (ввиду оттягивания электронных пар к нему от атомов H) равна (—3), что согласуется с прежним фиктивным представлением о наличии в этой молекуле «иона» N^{3-} .

Максимальное координационное число элемента металлоида в ацидокомплексах определяется максимальным числом

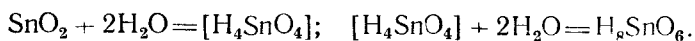
окружающих его атомов О в тех из этих кислот, которые содержат один атом металлоида. Так, из фосфорных кислот H_3PO_4 , HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ удовлетворяет этому условию лишь H_3PO_4 : координационное число фосфора равно 4.

Координационные числа ацидо-комплексов постоянны для элементов одного и того же периода, но возрастают с увеличением номера периода (увеличение радиуса атома-неметалла!). Отсюда следует, что для элементов одной и той же подгруппы координационные числа неодинаковы и возрастают сверху вниз по подгруппе; соответственно меняется состав (а также строение и свойства) кислот: периодическая повторяемость свойств совершается каждый раз на новом (высшем) уровне развития (см. табл. Г):

Таблица Г

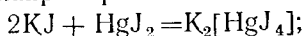
Периоды	Группы					Макс. коорд. число
	III	IV	V	VI	VII	
II	[H_3BO_3]	[H_2CO_3]	HNO_3	—	—	3
III		[H_4SiO_4]	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4	4
IV		[H_4GeO_4]	H_3AsO_4	H_2SeO_4	HBrO_4	4
V		H_8SnO_6	H_7SbO_6	H_6TeO_6	H_5JO_6	6
VI						↓

Обратите внимание на последовательное уменьшение числа атомов Н у кислот каждого периода слева направо. Кислоты, формулы которых заключены в скобки, не являются комплексными соединениями: их молекулы содержат лишь обычные ковалентные связи. Высшие же кислоты элементов V периода — по существу соединения третьего порядка, которые нельзя изобразить обычными структурными формулами. Так, кислота H_8SnO_6 может быть представлена как результат последовательной гидратации:

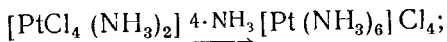


§ 4. Комплексные соединения получают различными методами:

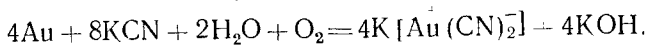
а) взаимодействием молекул первого порядка; при этом получаются комплексы — продукты присоединения, например:



б) действием на комплексные соединения других веществ; при этом получаются комплексы — продукты внедрения, например:



в) путем окислительно-восстановительных реакций. При этих процессах электронная оболочка атомов приходит в неустойчивое состояние, чем облегчается формирование внутренней сферы комплекса, например реакция растворения золота (П. Р. Багратион, Россия, XIX в.):



Остановимся подробнее на образовании комплексов — продуктов внедрения. Такие процессы возможны в силу того, что частицы к. о. обладают избирательной способностью к присоединению различных аддендов. Последняя является результатом рассмотренной выше борьбы сил притяжения и отталкивания как между ионом-к. о. и аддендами, так и между самими аддендами.

Предположим, что вокруг иона-к. о. имеется смесь анионов R' и дипольных молекул. Какими аддендами окружится ион к. о.: одними ионами R' , ионами и диполями или одними диполями? Оказывается, наиболее предпочтительным (вероятным) будет окружение диполями (силы их отталкивания друг от друга наименьшие); несколько менее вероятным будет окружение диполями и ионами одновременно (силы их отталкивания больше); еще менее вероятно окружение ионами (их взаимное отталкивание наибольшее).

Предположим далее, что вокруг иона-к.о. имеется смесь различных анионов. Какими из них он окружится? Очевидно теми, у которых способность выступать в качестве аддендов наибольшая. Эта способность убывает слева направо по ряду: CN^- , J^- , CNS^- , NO_2^- , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (что связано с возрастанием взаимного отталкивания одинаковых ионов, расположенных правее).

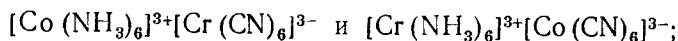
Что касается конкуренции молекул-диполей (H_2O , NH_3) за их право быть аддендами, то она определяется разме-

рами и поляризуемостью их. Чем меньше размер, а поляризуемость больше, тем легче диполь играет роль адденда. У молекулы H_2O размер меньше, но зато и поляризуемость меньше, чем у молекулы NH_3 . Поэтому, если ион-к. о. слабый поляризатор (например, Ca^{2+}), то образуются преимущественно аквакомплексы, например $[\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 = = \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Если же ион к. о. сильный поляризатор (ионы металлов побочных подгрупп), то легче образуются аммиачные комплексы, например $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Сказанное и предопределяет образование комплексов—продуктов внедрения.

Для неоднородных комплексов (имеющих различные адденды) возможно явление изомерии. Различают:

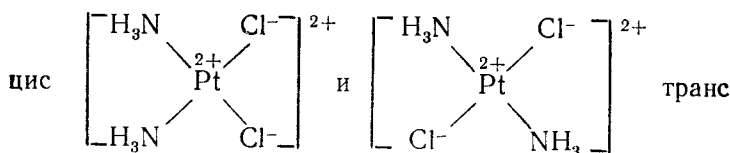
а) координационную изомерию, например:



б) метамерию, например отличающиеся своим цветом комплексы общей формулы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$: 1) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$ — (фиолет.); 2) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}\text{Cl}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (зел.); 3) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+}\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (темнозел.);

в) цис-транс изомерию, вызванную различным расположением аддендов вокруг иона-к. о.:

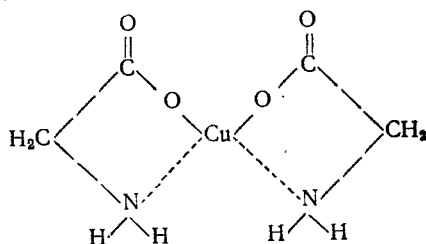
1) плоскостную, например для комплексного иона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$ возможны изомеры:



2) пространственную, например для комплексного соединения $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ возможны два стереоизомера (рис. 64).

Особый вид комплексных соединений представляют так называемые внутрикомплексные соединения. Это — органические солеподобные вещества, в которых атом металла соединен с окружающими его атомами и за счет главной и за счет побочной (координативной) валентностей. Условием их образования яв-

ляется одновременное наличие в молекуле органического соединения и солеобразующей группы (ОН) и комплексообразующей (NH_2). Рассмотрим в качестве примера медную соль аминокислоты $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$:



В этом соединении, называемом гликоколят меди, атом меди связан с двумя атомами О полярными ковалентными связями, с атомами N группы NH_2 дополнительными донорно-акцепторными (координативными) связями.

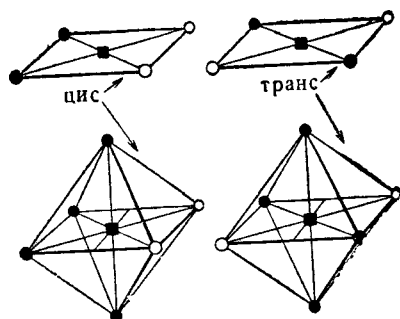


Рис. 64. Схема плоскостной и пространственной цис- и трансизмерии
■ ион-к.о.; ○ и ● — аддеиды (различные).

Чрезвычайное разнообразие комплексных соединений требует рационализации их номенклатуры. Многие из них до сих пор называются либо по имени открывших их ученых (соль Чугаева), либо по их старым методам получения (желтая и красная кровяные соли), либо известны под их торговыми названиями (берлинская лазурь, турбуллевая синь), либо названы по их характерным свойствам (пурпуреосоль).

Предложенная для комплексных соединений рациональная номенклатура основана на следующем:

Входящие в состав комплекса адденды (молекулы, ионы называют: H_2O — акво; NH_3 — амино; NO_2^- — нитро; OH^- — гидроксо; Cl^- — хлоро; CN^- — циано; CNS^- — родано, $\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$ — оксалато и т. д. Число аддендов указывают названиями греческих цифр: 1 — моно; 2 — ди; 3 — три; 4 — тетра; 5 — пента; 6 — гекса; 8 — окто.

Если комплексным является катион, то названия строятся аналогично названиям простых солей. Так, AgCl — хлорид серебра или аргентум-хлорид, а $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Cl}^-$ — диамминоаргентум-хлорид.

Если же комплексным является анион, то называются все адденды его и сам к. о. с окончанием его названия (иногда сокращаемого) на *ат* и далее называется катион в родительном падеже. Например, $\text{Zn}^{2+} [\text{Hg}_2^{2-}(\text{CNS})_4]^{2-}$ — тетрароданогидраргиромат цинка. Зарядность иона-к. о., в принципе различная, обозначается в обоих случаях специальными суффиксами: для однозарядных ионов — *а*; для двухзарядных — *о* (как в данном примере); для трехзарядных — *и*; для четырехзарядных — *е*; для пятизарядных — *ан*; для шести-зарядных — *он*; для семизарядных — *ин*; для восьмизарядных — *ен*.

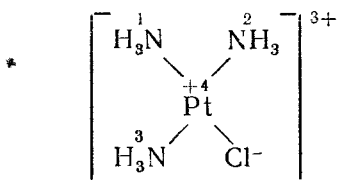
Так, например: $\text{K}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль — гексацианоферроат калия; $\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль — гексацианоферриат калия; $\text{K}_2[\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6]$ — гексахлороплатеат калия; $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_4]$ — тетрахлороплатеат аммония; $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_5$ — аквопентамминокобальтихлорид. И так далее.

Большая роль в развитии учения о комплексных соединениях принадлежит русским и советским ученым: Л. А. Чугаеву, И. И. Черняеву, Хлопину, А. А. Гринбергу и др. Л. А. Чугаев (1873—1922) известен своими работами в области аммиачных соединений платины; «реактив Чугаева» (диметилглиоксим) применяется для качественной реакции на никель (комплексобразование); им создана школа современных химиков-комплексников; им организован Институт платины (ныне ИОНХ АН СССР).

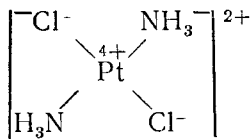
Акад. И. И. Черняев выявил важную закономерность, названную *т р а н с - в л и я н и е м*, объясняющую замещение в комплексах. Оказывается, прочность связи адденда с ионом-к. о. зависит не только от их природы, но и от природы другого адденда, находящегося в транс-положении к первому (на одной прямой с ним и с ионом-к. о.); причем по силе этого транс-влияния (отталкивающего действия) адденды можно расположить в ряд: $\text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$.

Пусть, например, в ионе $[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ мы последовательно замещаем молекулы NH_3 на ионы хлора. Так как все молекулы NH_3 равноценны (расположены в углах квадрата вокруг иона платины),

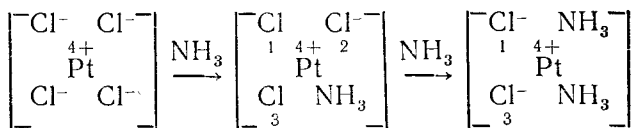
то Cl^- может заместить любую из них и получится единственный изомер



В этом изомере прочность связей оставшихся молекул NH_3 уже не одинакова: ввиду более сильного влияния Cl^- , находящегося в транс-положении к молекуле NH_3 (1), связь ее с ионом Pt^{4+} ослаблена сильнее, чем ослаблена связь, например, молекулы NH_3 (3) с ионом Pt^{4+} транс-влиянием на нее молекулы NH_3 (2). Поэтому при последующем замещении еще одной молекулы NH_3 на новый ион хлора заместится именно молекула NH_3 (1) и получится транс-изомер:



Аналогичным рассуждением легко прийти к выводу, что при последовательном замещении ионов хлора в $[\text{PtCl}_4]^{4+}$ на молекулы NH_3 мы получим уже цис-изомер:

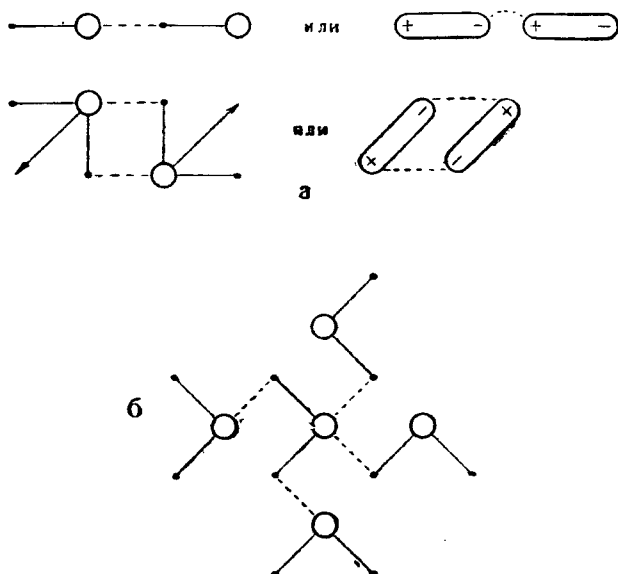


Эта закономерность, еще не объясненная теоретически, является новым ярким подтверждением теории Бутлерова—Марковникова о взаимном влиянии атомов.

§ 5. Особого рода связь, непрочную по своей энергии (5—10 ккал/моль), образует водород с атомами типичных неметаллов (F, O, N, Cl, S). Эта связь наблюдается как в пределах одной молекулы (внутримолекулярная водородная связь), так и между разными молекулами (внешняя водородная связь).

Первое представление о ее существовании было высказано еще в 1887 г. М. А. Ильинским. Общепризнанного объяснения природы этой связи до сих пор нет. Повидимому ее следует рассматривать как взаимотяготение дипольных молекул, усиленное их взаимной поляризацией (то есть

нарастанием ионного состояния). Ею объясняется, например, образование ассоциированных молекул $(\text{H}_2\text{O})_2$, H_2F_2 , $(\text{HCN})_n$ (рис. 65, а). Понижение температуры способствует образованию водородной связи, нагревание обычно ведет



○ Атомы кислорода (фтора) ● Атомы водорода
 — Ковалентная связь - - - - Водородная связь

Рис. 65.

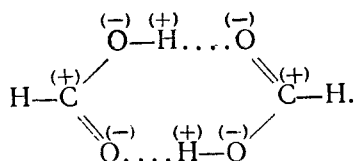
а — схематическое изображение ассоциации полярных молекул HF и воды за счет водородной связи; б — схематическое (сплюснутое) изображение тетраэдрической ячейки льда.

к разрыву ее. Вот почему формула H_2O соответствует лишь воде в парообразном состоянии; жидкая вода должна была бы по существу изображаться формулой $(\text{H}_2\text{O})_2$, а лед — формулой $(\text{H}_2\text{O})_n$.

В кристалле льда каждый атом О окружен четырьмя атомами Н (из коих с двумя он связан ковалентными связями, а с двумя другими — водородной связью), в свою очередь связывающими его с четырьмя другими атомами кислорода (тетраэдрическое строение, рис. 65, б).

При плавлении, а особенно при кипении вещества, водо-

родные связи рвутся (пример: лед—вода—пар). Однако есть вещества, например муравьиная кислота $(\text{HCOOH})_2$, молекулы которых и в парах ассоциированы за счет уцелевшей водородной связи:



Молекулы многих производных углеводов могут иметь при неполярном углеводородном радикале более или менее полярную функциональную группу (в данном примере группу $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$).

В этой группе связи между С и О, между О и Н — ковалентные полярные, то есть электронные пары смещены к элементу более электроотрицательному (О). Условно можно говорить о нарастающем ионном состоянии и атомов С, О, Н, что и изображено расстановкой знаков $+$ и $-$ над символами элементов. При сближении двух молекул последние располагаются друг по отношению к другу в соответствии с тяготением их диполей; при этом происходит взаимная поляризация, усиливающая зарождающееся ионное состояние, и можно уже говорить о стяжении этих «полуионов» ($\text{H}^{(+)} \text{ и } \text{O}^{(-)}$), изображенном точками.

Наличие водородной связи — причина ненормально высоких температур плавления и кипения веществ HF , H_2O , NH_3 по сравнению с их аналогами ($\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$; $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$; $\text{PH}_3 - \text{AsH}_3 - \text{SbH}_3$), почти не образующими этой связи. Поэтому вместо закономерного возрастания этих констант по гомологическим рядам (например, в ряду $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$) имеет место искаженная картина возрастания их. При отсутствии же водородной связи искажения нет (рис. 66)¹.

¹ Возрастание температур кипения и плавления по гомологическим рядам вызывается утяжелением молекул и возрастанием сил межмолекулярного взаимодействия между ними. Наличие дополнительной межмолекулярной водородной связи у верхних соединений этих рядов (HF , H_2O , NH_3) и приводит к ненормально высоким значениям у них этих констант.

Часто при растворении вещества, содержащего Н на конце молекулы, в полярных растворителях, содержащих элемент неметалл О (растворение спирта C_2H_5OH в H_2O), между атомами Н группы ОН в молекулах спирта и воды

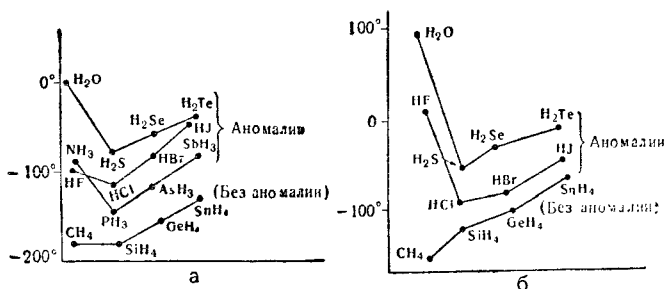
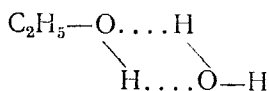


Рис. 66.

а — аномалии в t° плавления соединений с водородной связью;
б — аномалии в t° кипения соединений с водородной связью.

и атомами О в молекулах воды и спирта образуется водородная связь (тяготение диполей):

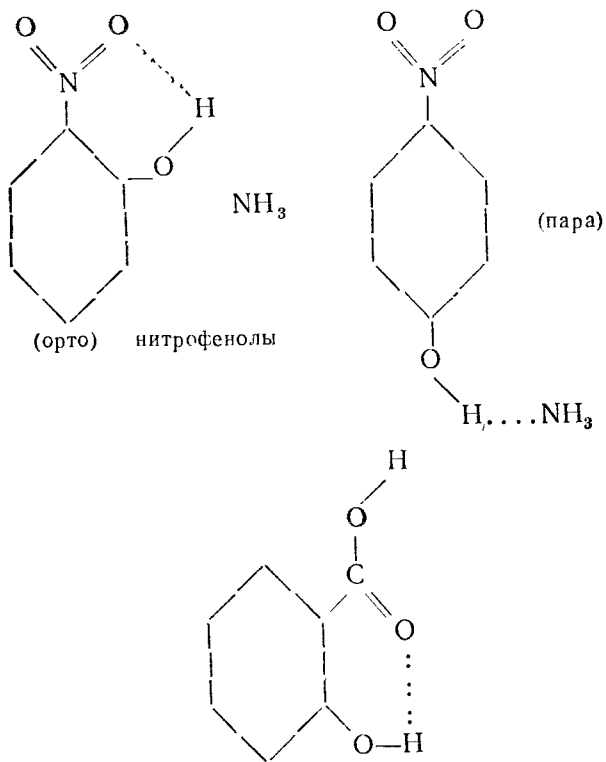


Ее образование сопровождается выделением тепла и даже некоторым уменьшением объема смеси. По мере удлинения углеводородной цепи в радикале (то есть при переходе к высшим спиртам), длинные радикалы экранируют (заслоняют) молекулы воды и растворимость (а точнее — молекулярное взаимодействие с образованием водородных связей) уменьшается.

Водородная связь может образоваться и внутри молекулы, если расстояние между атомом Н и атомом неметалла невелико. Это ведет к соединениям, напоминающим по структуре циклические и названным **к л е ш н е о б р а з н ы м и**. Рассмотрим для примера орто- и пара-нитрофенолы и салициловую кислоту.

Казалось бы, свойства нитрофенолов должны быть одинаковыми. Однако пара-изомер способен давать солеподобные соединения с аммиаком и аминами (за счет **в н е ш н е й** **в о д о р о д н о й** **с в я з и**). Орто- же изомер таких соединений не дает. Причина заключается в том, что между Н

(группы OH) и близко расположенным атомом O (группы NO₂) у орто-изомера перекидывается подобно замкнувшимся «клещам» водородная связь, «связывающая» атом Н и делающая его неспособным образовать внешнюю водородную связь с атомом N аммиака. Сказанное можно изобразить так:



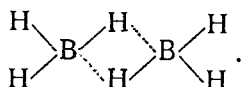
салициловая кислота (орто-оксibenзойная).

Малая химическая активность салициловой кислоты также объясняется наличием внутри ее молекулы водородной связи.

По сути дела мы имеем здесь один из ярких примеров взаимного влияния атомов в молекулах.

Следует заметить, что чем электроотрицательнее элемент, тем вероятнее образование его атомом этой своеобраз-

ной связи с водородом. Однако, по Б. В. Некрасову, образование неустойчивых газообразных бороводородов (боранов) общей формулы B_nH_m также объясняется возникновением водородной связи между атомами В (неметалл) и Н. Простейший бороводород должен был бы иметь формулу BH_3 ¹. Однако такой бороводород неизвестен. Простейший из известных имеет формулу B_2H_6 , являясь как бы димером первого. По формуле он напоминает этан C_2H_6 , но строение его иное:



Каждый атом бора имеет три ковалентные связи с атомами водорода, а четвертую (непрочную, водородную) «перекидывает» на атом Н, связанный с другим атомом бора. Формально оба атома бора четырехвалентны, но природа этих «валентностей» различна.

¹ Ожидаемое, согласно правилу Морозова, соединение формулы BH_5 невозможно: у атома В всего три валентных электрона.

ГЛАВА 17

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

§ 1. По своему агрегатному состоянию все вещества в зависимости от внешних условий могут быть либо газообразными, либо жидкими, либо твердыми. Из простых веществ, отвечающих элементам периодической системы, при нормальных условиях ($t = 0^\circ\text{C}$; $p = 760$ мм Hg) газами являются 12 (H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2 , He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn); жидкостями два (Br , Hg). Все остальные — твердые тела (из них Cs — темп. плавл. 28° , и Ga — темп. плавл. 30° , находятся на «границе» жидкого состояния).

Различие в этих состояниях определяется различным расстоянием между частицами и разной степенью взаимодействия их и сводится к различной степени упорядоченности расположения частиц.

Газообразное состояние характеризуется значительным расстоянием между частицами (отсюда — сжимаемость газов), слабой взаимосвязью их (силы Ван-дер-Ваальса), быстротой и беспорядочностью их движения (в силу чего газ заполняет весь предоставленный ему объем). Газовое состояние подобно «идеальному беспорядку». Бойль (1662) установил обратно пропорциональную зависимость между давлением p газа и его объемом v :

$$pv = p_1v_1 = \text{const.}$$

Гей-Люссак (1802) установил, что при постоянном давлении объем газа, а при постоянном объеме давление газа пропорциональны абсолютной температуре (T)¹. $\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}$

или $pT_0 = p_0T = \text{const}$; $\frac{v}{v_0} = \frac{T}{T_0}$ или $v \cdot T_0 = v_0 \cdot T = \text{const}$.

¹ Абсолютная температура — мерило средней энергии молекул — исчисляется от предсказанного Ломоносовым «абсолютного нуля»: температуры ($-273^\circ, 1\text{C}$), при которой прекращается поступательное движение молекул.

Д а л ь т о н (1807) установил, что общее давление P газовой смеси равно сумме Σ парциальных давлений p , составляющих смесь газов $P = \Sigma p$. П а р ц и а л ь н ы м, или частичным, давлением называется давление, которое производил бы данный газ, занимая один весь объем смеси. Так, в воздухе парциальное давление азота равно 0,8 атм. А в о г а д р о (1811) установил, что при одинаковых значениях p и v объемы разных газов содержат одинаковое число молекул (молей). 1 моль любого вещества, содержащий $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул («число Авогадро» — N_0), занимает в газообразном состоянии при нормальных условиях объем 22,41 л.

В середине XIX в. Клапейрон связал первые два закона в единое уравнение газового состояния: $pv = RT$, где v — объем 1 моля, R — газовая константа $= 0,082$ л-атм/град (если v выражен в литрах, p — в атмосферах, T — в градусах).

Менделеев видоизменил это уравнение, применив его для любого количества газа. Уравнение Клапейрона-Менделеева имеет вид $pv = \frac{m}{M} RT$, где M — молекулярный вес газа, m — его весовое количество. По этому уравнению можно определять M , если известны остальные величины.

Основные выводы в отношении газового состояния вытекают из кинетической теории газов, разработанной последовательно: русскими учеными Бернулли (1738) и Ломоносовым (1746) и английским ученым Максвеллом (1860).

Эти ученые исходили из убеждения в реальности существования атомов (молекул) и основывали свои выводы: первые двое — на законах механики, последний — на теории вероятности. Эти выводы следующие: а) Газ — это собрание однородных, шарообразных, упругих частиц (атомов, молекул), разделенных друг от друга значительными промежутками. б) Молекулы непрерывно движутся с различными скоростями и в различных направлениях, то есть беспорядочно; путь движения молекулы прямолинейен (до столкновения ее с другой), а в целом зигзагообразен в результате множества соударений с другими). в) Энергия газа и давление, оказываемое им на стенки сосуда, определяются в основном средней кинетической энергией его частиц, пропорциональной абсолютной температуре. г) Кинетическая

энергия частиц «перекрывает» их силу тяжести, обычно незначительную. Поэтому «сгущение» частиц внизу становится заметным лишь при большой высоте столба газа (см. гл. 4).

Разовьем эти выводы. Промежутки между частицами газа (длина их свободного пробега) $\sim$ в 10 раз больше диаметра их, составляющего $\sim 2-5\text{\AA}$. В общем объеме, занимаемом газом, на долю самих молекул приходится $\sim 0,001$ этого объема. Средние (арифметические) скорости ($v_{\text{ар}}$) молекул в см/сек прямо пропорциональны корню квадратному из абсолютной температуры, и обратно пропорциональны корню квадратному из молекулярного веса их.

$$v_{\text{ср}} = 1,45 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где $1,45 \cdot 10^4$ — коэфф. пропорциональности. Отсюда вытекает закон Грэма, упоминавшийся в главе 10. Среднее число столкновений частиц в 1 секунду $\sim 10^9 - 10^{10}$.

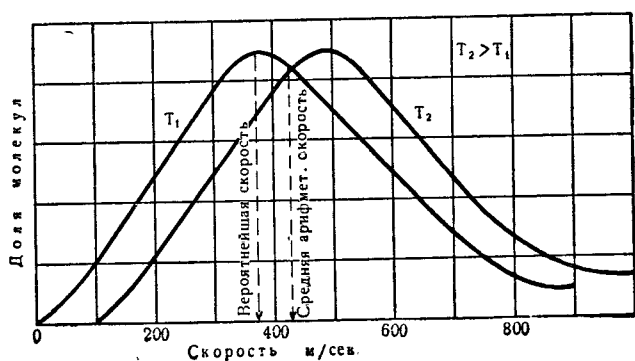


Рис. 67. Кривая распределения скоростей Максвелла.

Несмотря на кажущуюся полную беспорядочность в распределении скоростей частиц, можно установить определенную закономерность в фактическом распределении их по скоростям. Оно в целом примерно постоянно (мало зависит от температуры) и выражается кривой Максвелла (рис. 67).

Из графика рисунка 67 видно, что наибольшая доля молекул обладает средними скоростями, меньшая доля имеет малые и большие скорости. С увеличением температуры

кривая передвигается вправо при сохранении почти аналогичной картины распределения молекул по скоростям.

Основное уравнение кинетической теории газов (вывод опускаем): $pv = \frac{1}{3} Nmu^2$, где N — число молекул в объеме v , m — масса их, u — средняя скорость движения. Из этого уравнения можно «вывести» основные газовые законы.

В самом деле а) Если $T = \text{const}$, то и $u = \text{const}$; следовательно, $pv = \text{const}$ (закон Бойля).

б) Пропорциональность средней кинетической энергии частиц абсолютной температуре можно записать так: $\frac{mu^2}{2} = \kappa T$, где κ — коэффициент пропорциональности. Следовательно, $pv = \frac{2}{3} N\kappa T$.

Откуда $v = \frac{2N\kappa}{3p} \cdot T$ или $p = \frac{2N\kappa}{3v} \cdot T$, то есть при постоянном давлении ($p = \text{const}$, 1-я формула) объем газа, а при постоянном объеме ($v = \text{const}$, 2-я формула) давление газа, — пропорциональны абсолютной температуре (закон Гей-Люссака).

в) Сравнивая два разных газа при одинаковых p и v , имеем: $\frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2$. При допущении, что и T одинаково, средняя кинетическая энергия частиц обоих газов также одинакова, то есть $\frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{m_2 u_2^2}{2}$. Деля почленно обе части предыдущего уравнения на любую из этих равных величин, получаем: $N_1 = N_2$ (закон Авогадро).

Из уравнений, приведенных выше, следует, что и $RT = pv = \frac{1}{3} Nmu^2$. А так как произведение Nmu^2 — это удвоенная суммарная кинетическая энергия E газа, то, следовательно: $3RT = Nmu^2 = 2E$ и $E = \frac{3}{2} RT$, то есть средняя энергия газа зависит от его абсолютной температуры.

Рассмотренные выше газовые законы выведены для идеальных газов (молекулы — идеально упругие шары; силы сцепления между ними отсутствуют; собственным объемом они не обладают). Реальные газы, разумеется, лишены этих «идеальных» качеств, причем, чем ниже температура и чем выше давление, тем сильнее они отходят «от идеала». Ван-дер-Ваальс (1878) вывел уравнение состояния реальных газов:

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

где p — давление газа, v — занимаемый им объем; a — величина, зависящая от сцепления молекул и равноценная добавочному давлению; b — практический объем самих молекул в общем объеме.

Это уравнение надо понимать в том смысле, что давление p , под которым находится газ, по существу усилено добавочным давлением ($\frac{a}{v^2}$, внутреннего сцепления частиц, а объем v , занимаемый газом, уменьшен на объем самих молекул.

Для сжижения газов надо сблизить их частицы на расстояние, при котором начнется стяжение их. Это достигается понижением температуры и увеличением давления. В 1860 г. Менделеев и лишь вслед за ним английский ученый Эндрьюс (1869) установили наличие для каждого газа предельной критической температуры, выше которой газ нельзя перевести в жидкое состояние никаким давлением¹.

Минимальное давление, требуемое для сжижения газа при этой температуре, называется критическим давлением. Однако, чем ниже спустилась температура после критической, тем меньшее давление требуется для сжижения газа.

Газ	Критич. темп. (в °C)	Критич. давл. (в атм)
He	—267,9	2,26
H ₂	—240	12,8
N ₂	—147	33,5
O ₂	—119	49,7
CO ₂	+ 31	72,9
NH ₃	+132	112

§ 2. Жидкое состояние характеризуется значительной частотой расположения частиц, не позволяющей осуществить (ввиду проявления сил отталкивания между частицами) значительного сжатия жидкостей (так, давле-

¹ Установлением критической температуры был открыт путь к практическому сжижению газов, считавшихся ранее постоянными или несжижаемыми (H₂, O₂, N₂). Техническое применение сжиженных газов (в том числе и «жидкого воздуха») очень велико.

ние в 200 *атм* уменьшает объем воды всего на 1%); значительной взаимосвязью (сцеплением) частиц, что обеспечивает постоянство занимаемого жидкостью объема, хотя и не предохраняет от растекаемости в случае расширения вмещающей формы; медленностью движения частиц и некоторой их упорядоченностью; определенной температурой кипения (то есть наличием энергетического порога, отделяющего жидкое состояние от газообразного).

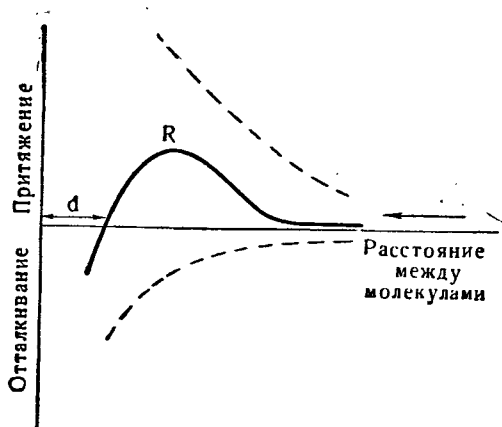


Рис. 68. Взаимодействие сил притяжения и отталкивания в зависимости от расстояния между молекулами.

В свете современных данных (Стюарт, 1927) можно говорить о псевдокристаллическом состоянии и жидкостей, о наличии в них участков с упорядоченным расположением частиц. Разрушаясь в силу теплового движения молекул в одном месте, такие структурные группы тотчас же возникают в другом. Поэтому жидкое состояние, особенно при температурах, близких к температуре замерзания, родственно твердому, отличаясь от последнего лишь малым количеством участков упорядоченного строения. Наоборот, при температурах, близких к температуре испарения, жидкое состояние ближе к газообразному.

Расстояние d между молекулами жидкости определяется равновесием сил притяжения и сил отталкивания электронных оболочек. При сближении молекул силы притяжения нарастают сначала быстрее сил отталкивания, а затем наоборот (рис. 68). Поэтому ре-

зультанта R этих сил при сближении молекул сначала возрастает, а затем резко уменьшается. Расстояние d определит оптимальное (наивыгоднейшее) сближение молекул в жидкости, их «расстановку» в ней, что с учетом массы частиц и приводит к определенной плотности жидкости.

Для жидкости характерно наличие электрической постоянной той или иной величины (см. гл. 14). Эта константа характеризует затрату электростатических сил на ориентацию молекул в определенных направлениях относительно друг друга. Важные свойства жидкостей — это вязкость, поверхностное натяжение и капиллярность.

Вязкость — это свойство частиц сопротивляться перемещению их относительно друг друга (свойство, обратное текучести). Вязкость уменьшается с нагреванием, увеличивается сохлаждением. Один из методов измерения ее основан на измерении скорости истечения жидкости из капиллярной трубки приборов — вискозиметров; выражают ее обычно по отношению к вязкости воды (при 20°C), принимаемой за единицу.

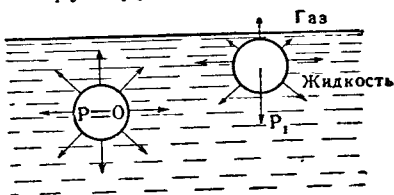


Рис. 69. Возникновение поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение — это особое свойство жидкости, вызываемое взаимопртяжением частиц и проявляющееся на поверхности раздела двух фаз (жидкость I — жидкость II; жидкость — газ; жидкость — твердое тело). Молекулы внутри жидкости находятся в иных условиях, чем молекулы поверхностные (рис. 69). Если у первых силы взаимодействия с окружающими молекулами уравновешены и равнодействующая сил равна нулю, то у вторых равнодействующая P этих сил направлена вниз (взаимодействием этих молекул с молекулами газа пренебрегаем); такие молекулы стремятся втянуться внутрь жидкости и находятся в состоянии непрерывного «натяжения». Мерой этого «натяжения» является неуравновешенная (свободная) поверхностная энергия σ , выражаемая в эрг/см^2 , величина которой зависит как от величины поверхности, так и от природы соприкасающихся фаз.

Жидкости свойственно уменьшать запас этой поверх-

ности энергии путем уменьшения величины поверхности. А так как наименьшую поверхность при данном объеме имеет шар, то жидкость легко принимает форму капель и также легко мелкие капли сливаются в более крупные (уменьшение поверхности!).

Следствием поверхностного натяжения является свойство капиллярности (искривления уровня жидкости вверх или вниз около стенок узкого сосуда, то есть образование мениска). При выпуклом мениске (ртуть) жидкость не смачивает стенку сосуда; при вогнутом (вода) смачивает. Это зависит от соотношения сил поверхностного натяжения между жидкостью и стенкой сосуда, жидкостью и газом, газом и стенкой сосуда. Соотношением этих сил объясняется смачиваемость воды маслом (растекаемость масла по воде) и несмачиваемость масла водой (капли воды на масле). На явлении капиллярности основан особый метод аналитической химии — капельный анализ.

Поверхностное натяжение можно измерять аналогично измерению осмотического давления: высотой h поднятия воды в капилляре (смачивание стенок сосуда!); при этом вес поднявшегося столба воды уравнивается поверхностным натяжением: $\pi r^2 \cdot h \cdot d \cdot g = \sigma \cdot 2 \pi r$, откуда $\sigma = \frac{rh \cdot d \cdot g}{2}$ эрг/см², где σ — поверхностная энергия, d — удельный вес жидкости, g — ускорение силы тяжести, r — радиус капилляра. Для воды $\sigma = 73$ эрг/см², для ртути $\sigma = 436$ эрг/см² (1).

§ 3. Твердое состояние вещества характеризуется теснотой и правильностью расположения частиц в «узлах» или междоузлиях «кристаллической решетки»; большой взаимосвязью (прочным сцеплением) частиц, обеспечивающей устойчивость этого состояния и сохранение формы; незначительным колебательным движением частиц и способностью их к упругим деформациям; определенной температурой плавления (наличием резкого энергетического порога между твердым и жидким состояниями). Истинно твердое состояние всегда кристаллично. Твердое тело все же не однородно во всей своей массе: в нем имеются отдельные кристаллические монолиты, разделенные трещинами, промежутками, чужеродными включениями. Поэтому в целом оно разруσιμο легче, чем составляющие его кристаллы.

Между твердым и жидким состояниями имеется промежуточная ступень — аморфное (стеклообразное) состояние. Оно ближе по свойствам к жидкому: это —

жидкое состояние с бесконечно большой вязкостью (малой текучестью частиц), однородностью свойств во всех направлениях и отсутствием резкой точки плавления, которую заменяет здесь температурный интервал размягчения. Это состояние характеризуется избыточным запасом внутренней энергии, напряжено и метастабильно (полуустойчиво). Самопроизвольный переход его в более устойчивое истинно твердое состояние с выделением тепла («расстекловывание») заторможен большой вязкостью.

К амфорному состоянию приближаются и «аморфные» модификации (видоизменения) твердых веществ (см. ниже).

Кристаллом называется твердое, однородное, анизотропное вещество, ограниченное плоскими гранями, способными наращиваться. В этом определении указаны все три присущие кристаллу основные свойства: 1) анизотропность (неодинаковость) или векториальность (неодинаковость по разным направлениям) свойств. Так, в разных направлениях кристаллы обладают разным сопротивлением разрыву, разной степенью раскалываемости, разной прочностью их поверхности, различной скоростью распространения теплоты, электричества, света, роста кристалла; 2) однородность (одинаковость строения и свойств как у больших, так и у маленьких кристаллов одного и того же вещества); 3) способность самоограничаться (то есть наращивать грани за счет отложения новых частиц).

Кристаллы получают либо кристаллизацией из раствора при его пересыщении путем охлаждения или испарения раствора (выделение самосадочной соли NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); либо кристаллизацией жидкого вещества путем понижения температуры ниже точки затвердевания (образование льда из воды); либо кристаллизацией паров путем резкого понижения температуры; это так называемая сублимация (возгонка), примером которой могут служить: сублимация паров йода, серы (образование «серного цвета»), сулемы (сулема — искаженное «сублимат»), окиси цинка и др.

Основной закон кристаллографии — закон постоянства граничных углов (Ромэ де Л'Иль, конец XVIII в.), согласно которому, несмотря на разную величину, форму и число граней кристалла данного вещества, углы между его гранями, измеряемые ныне угломером (гонометром) Е. С. Федорова, постоянны. Это, разумеется,

прямое следствие того, что внешняя форма кристаллов отражает порядок внутреннего расположения частиц, что предполагал еще М. В. Ломоносов. Поэтому наиболее характеризующей кристалл величиной является не форма и не величина его граней, а величина междугранных углов.

Кристалл характеризуется геометрическими, механическими и оптическими свойствами. Рассматривая кристалл как геометрическую фигуру, в нем наблюдают с и м м е т р и ю р а с п о л о ж е н и я, то есть правильную повторяемость одинаковых граней, ребер и углов в отношении «элементов симметрии» (то есть в отношении некоей точки, либо оси, либо плоскости).

Ц е н т р с и м м е т р и и — точка внутри кристалла, в которой, пересекаясь, делятся пополам все линии, соединяющие противоположные точки поверхности. О с ь с и м м е т р и и — прямая, при полном обороте вокруг которой кристалл несколько раз займет одинаковое положение в пространстве. П л о с к о с т ь с и м м е т р и и — плоскость, рассекающая кристалл на две части — зеркальные отображения одна другой.

Общая классификация кристаллов была установлена в 1910 г. (еще до открытия рентгеноструктурного анализа) нашим выдающимся кристаллографом Е. С. Федоровым (1853—1919). Все многообразие кристаллов он свел теоретически к 230 т и п а м (их называют «федоровскими»), которые в свою очередь объединяются в ш е с т ь о с н о в н ы х к р и с т а л л и ч е с к и х с и с т е м. Так как в пределах каждой из них различные типы кристаллов обладают сходностью углов, то эти системы называют иначе с и н г о н и и (обладающие равными углами).

Чем проще химический состав вещества, тем более высокой степенью симметрии обладает его кристалл; чем сложнее состав, тем меньше степень симметрии кристалла.

Рассмотрим системы (сингонии) кристаллов в порядке убывания степени их симметричности и с указанием в процентах доли (от общего числа известных нам твердых веществ) кристаллизующихся в данной системе веществ (рис. 70).

1) К у б и ч е с к а я, или п р о с т а я ($\sim 8\%$). Горизонтальное сечение — квадрат или треугольник. Характеризуется тем, что все три ее оси взаимно перпендикулярны и равны между собой. Все грани одинаковы. К этой системе принадлежат следующие формы кристаллов: куб (NaCl , CaF_2 , FeS_2), октаэдр (Fe_3O_4), тетраэдр (алмаз).

2) Гексагональная (~7%). Горизонтальное сечение — шестиугольник или треугольник. Характеризуется наличием четырех осей, из которых одна перпендикулярна трем остальным, равным между собой и лежащим в одной плоскости под равными углами. К этой системе принадлежат кристаллы призматической и пирамидальной форм (апатит, лед, NaNO_3 , корунд — Al_2O_3 , кварц — SiO_2).

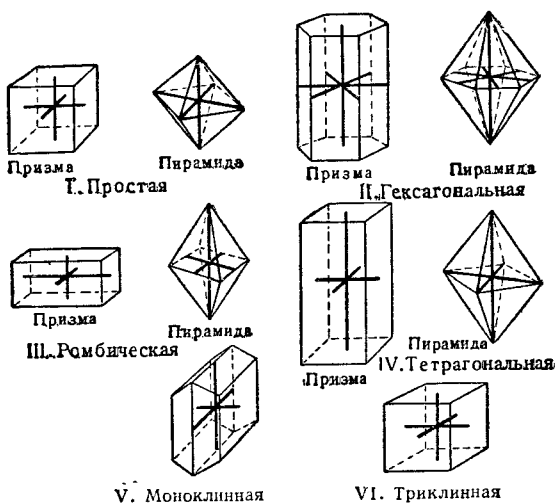


Рис. 70.

3) Тетрагональная (~5%). Горизонтальное сечение — четырехугольник. Характеризуется тем, что все три оси ее взаимно перпендикулярны, но равны между собой лишь две из них. К этой системе принадлежат кристаллы призматической и пирамидальной форм (оловянный камень SnO_2 , медный колчедан CuFeS_2).

4) Ромбическая (~28%). Горизонтальное сечение — ромб. Характеризуется тем, что все три оси взаимно перпендикулярны и неравны между собой. К этой системе принадлежат кристаллы в форме ромбических призм или пирамид (S , BaSO_4 , KNO_3).

5) Моноклиная (~42%). Характеризуется тем, что все три оси ее неравны между собой, из них одна перпендикулярна двум другим ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; сахар — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и др.).

6) Т р и к л и н н а я ($\sim 10\%$). Характеризуется наличием трех осей неравных и не перпендикулярных друг другу (полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; $K_2Cr_2O_7$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Случайно сросшиеся своими гранями кристаллы называются д р у з а м и. Таковы, например, друзы (нагромождения) горного хрусталя. Более закономерные сростания двух кристаллов образуют д в о й н и к и.

Из механических свойств кристаллов отметим их твердость и спайность. По т в е р д о с т и кристаллы сильно отличаются друг от друга. Некоторые из них в силу своей исключительной твердости применяются как буровые и режущие материалы (алмаз — для резки стекла и стали, для бурения) или как шлифовочные (корунд Al_2O_3 , карборунд SiC). Другие, подобно графиту, очень мягки.

Твердость как способность сопротивляться царапанию измеряется при помощи ш к а л ы М о о с а, эталонами которой являются 10 выбранных минералов, последовательно царапающих друг друга: высшим баллом 10 оценивается алмаз, 9 — корунд, 8 — топаз, 7 — кварц SiO_2 , 6 — ортоклаз, 5 — апатит, 4 — плавиковый шпат CaF_2 , 3 — кальцит $CaCO_3$, 2 — каменная соль NaCl, 1 — тальк. Для определения твердости кристалла его царапают поочередно названными эталонами. Если, например, он царапает кальцит, а сам царапается плавиковым шпатом, то его твердость от 3 до 4.

Существует более простой практический прием определения приблизительной твердости кристалла: если кристалл царапается ногтем, его твердость не выше 2; если царапается лишь ножом (или стеклом), то твердость от 2 до 5; если царапается лишь кварцем (песком), то твердость 5—7; если и кварцем не царапается — твердость более 7.

С п а й н о с т ь ю называется способность кристалла (например, слюды, графита, сурьмы) раскалываться по определенным плоскостям на слои. Наибольшей спайностью (слоистостью) обладает слюда— $2K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Очевидно, раскалывание происходит по тем плоскостям, которые перпендикулярны направлению наименьшего сцепления.

Под действием приложенного по определенным направлениям кристалла механического давления (сжатия) кристалл электризуется. Это — п ь е з о э л е к т р и з а ц и я (греч. пьезис — давление). Возможен и обратный переход электрической энергии в ме-

ханическую, то есть сжатие или расширение кристалла (например, пластинок кварца) под действием электрического поля. Периодически сжимаясь и расширяясь под действием переменного электрического поля (частота этих колебаний равна частоте поля), пластинки кристалла возбуждают в окружающей среде волны, аналогичные звуковым, но с частотой, близкой к частоте световых волн ($\lambda \cong 10^4 \text{ \AA}$). Эти ультразвуковые волны, направленные в заданном направлении, вызывают резкие местные колебания давления и температуры (как результат чередующихся возникновений и исчезновений пустот в среде) и способны разрушать сложные молекулы и убивать мелкие организмы.

Энергия кристаллической решетки (U ккал/моль) характеризует ее прочность. Это — энергия, выделяющаяся при образовании кристалла из «газовых частиц» (из частиц, удаленных на такое расстояние, при котором исключается их взаимодействие). Эта энергия всегда больше энергии образования кристалла

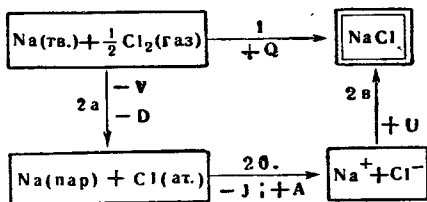
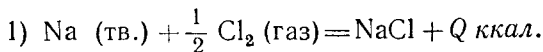


Рис. 71. Схема цикла Борна.

(U_0 ккал/моль), то есть энергии, выделяющейся при образовании кристалла из реальных частиц — ионов, атомов, молекул.

Энергию кристаллической решетки U можно рассчитать по методу, примененному впервые Борном (1918). Поясним сущность этого так называемого цикла Борна на примере кристалла NaCl (рис. 71).

При соединении натрия с хлором образуется «молекула» NaCl и выделяется теплота Q (теплота образования NaCl):



Однако молекула NaCl может быть получена и более сложным путем, состоящим из ряда стадий:

2) а. Металлический натрий превращаем в пар, на что затрачивается энергия испарения ($-V$); хлор (газ) превращаем в атомы, на что затрачивается энергия диссоциации ($-D$).

б. Атом парообразного натрия превращаем в ион Na^+ , на что затрачивается энергия ионизации ($-I$); атом хлора превращаем в ион Cl^- , причем выделяется энергия сродства к электрону ($+A$).

в. Ионы Na^+ и Cl^- соединяем в «молекулу» NaCl с выделением энергии кристаллической решетки ($+U$).

По закону Г. И. Гесса (см. введение), тепловые эффекты реакций 1 и 2 должны быть одинаковы, то есть: $Q = (-U) + +(-D) + (-I) + A + U$; откуда $U = Q + V + D + I - A$ ккал.

Отдельные слагаемые этого цикла определяются либо на основе опытов, либо на основе других расчетов.

На основе многих расчетов Борн вывел ряд формул для вычисления U решеток разных систем. А. Ф. Капустинский (СССР, 1943) объединил эти формулы в одну (для решеток любого типа):

$$U = 287,2 \cdot \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot n}{(r_1 + r_2)} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{r_1 + r_2}\right) \text{ ккал/моль, где } z_1 \text{ и } z_2 - \text{заряды ионов, } r_1 \text{ и } r_2 - \text{радиусы их; } \Sigma n - \text{сумма ионов, составляющих «молекулу» кристалла; для упрощенных расчетов множителем } \left(1 - \frac{0,345}{r_1 + r_2}\right), \text{ близким к } 1, \text{ можно пренебречь. Так, например,}$$

$$U_{\text{NaCl}}^+ = 287,2 \cdot \frac{1 \cdot 1 \cdot 2}{1,33 + 1,81} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{1,33 + 1,81}\right) = 163 \text{ ккал/моль.}$$

Взаимное расположение частиц (уподобляемых шарикам того или иного радиуса) в кристалле называется упаковкой и х. Наиболее устойчивой (а поэтому и наиболее вероятной в смысле образования) упаковкой будет такая, которая отвечает на и б о л ь ш е й плотности расположения частиц или минимуму пустых промежутков. В случае, если структурные частицы кристалла имеют близкие радиусы, этому условию отвечают два типа кристаллических решеток: а) п л о т н е й ш а я к у б и ч е с к а я (центрогранная) и б) п л о т н е й ш а я г е к с а г о н а л ь н а я (оба вида решеток отвечают 74% заполнения объема частицами).

Если структурные частицы кристалла сильно отличаются друг от друга, то наиболее устойчивы уже другие типы решеток (п р о с т а я к у б и ч е с к а я и др.).

Число частиц (атомов, ионов), окружающих в кристалле данную центральную частицу, называется к о о р д и н а ц и о н н ы м ч и с л о м. Это число различно в решетках разного типа. Так, в плотнейшей кубической и в плотнейшей гексагональной упаковках оно равно 12. В кристалле CsCl (к у б и ч е с к а я о б ь е м н о ц е н т р и р о в а н н а я р е ш е т к а) координационное число равно 8. В простой кубической решетке (кристалл NaCl) — 6. В кристалле вюртцита (ZnS) — 4. В кристалле алмаза — 4, графита — 3 (4).

При рассмотрении комплексных соединений отмечалось, что координационное число зависит от соотношения размеров частиц и их геометрического расположения вокруг центральной частицы (комплексобразователя), которой может служить и атом, и анион, и катион. И в кристаллических решетках предельным отношениям радиусов частиц отвечают наиболее вероятные координационные числа согласно таблице В (гл. 16).

Рассмотрим примеры, показывающие, как соотношение радиусов ионов предопределяет координацию частиц (структуру кристалла). Предположим, нас интересует строение кристалла окиси бериллия BeO . Зная по справочникам радиусы ионов $\overset{2+}{\text{Be}}$ ($0,34 \text{ \AA}$) и $\overset{2-}{\text{O}}$ ($1,32 \text{ \AA}$), находим их отношение (0,26). По таблице оно приблизительно отвечает координационному числу 4. Вывод: кристалл BeO устроен наподобие вюртцита (ZnS). Строение кристалла MgO , казалось бы, должно быть аналогичным (Be и Mg — аналоги); но это

не так: отношение радиусов ионов $\overset{2+}{\text{Mg}}$ ($0,78 \text{ \AA}$) и $\overset{2-}{\text{O}}$ ($1,32 \text{ \AA}$) составляет 0,6 и согласно таблице координационное число может быть 6 или 8 (на деле 6; кристалл MgO устроен наподобие NaCl). Разумеется, в силу ряда причин, особенно в силу поляризации ионов друг другом, наблюдаются и отклонения от указанного ориентировочного соответствия.

Отрезки, отсекаемые гранями на трех выбранных ребрах кристалла, называются параметрами решетки a . Кратчайшее же расстояние между центрами структурных частиц называется константой решетки d . В простой кубической решетке и в призматической гексагональной $d=a$; в объемно-центрированной кубической $d = \frac{a\sqrt{3}}{2}$; в кубической центрогранной $d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ или $d = \frac{a}{2}$ (рис. 72).

Константу решетки можно вычислить либо на основе рентгеноструктурного анализа (см. ниже), либо зная удельный вес ρ вещества. Так, константа d решетки в кристалле NaCl (куб. решетка) равна $\sqrt[3]{\frac{M}{2N_0 \cdot \rho}} = 2,31 \text{ \AA}$, где M — молекулярный вес, N_0 — число Авогадро.

Рассматривая приближенно ионы как жесткие упругие шары, соприкасающиеся при их пульсации друг с другом, можно константу решетки приравнять сумме их эфф е к

тивных (кажущихся) радиусов. Если известен таковой радиус одного из ионов, то можно, зная константу решетки, найти по разности величину эффективного радиуса другого иона. Наиболее точно установлены из оптических данных размеры ионов: $\bar{F}$ ($1,33 \text{ \AA}$) и $\bar{O}^{2-}$ ($1,32 \text{ \AA}$); по ним и находят радиусы других ионов. Так, радиус иона

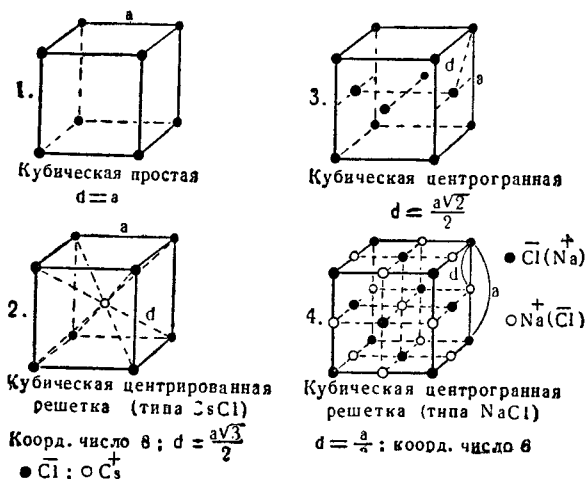


Рис. 72. Простейшие кристаллические решетки.

натрия (r_{Na^+}) равен $d_{NaF} - r_{F^-} = 2,31 \text{ \AA} - 1,33 \text{ \AA} = 0,98 \text{ \AA}$. Зная константу решетки хлористого натрия ($d_{NaCl} = 2,79 \text{ \AA}$), легко по разности между d_{NaCl} и r_{Na^+} найти r_{Cl^-} ($2,79 \text{ \AA} - 0,98 \text{ \AA} = 1,81 \text{ \AA}$). Равным образом, зная константу решетки простых веществ (металлов, инертных газов), можно найти эффективный кажущийся ковалентный радиус атомов. Действительные радиусы ионов всегда несколько меньше эффективных, (на величине эффективного радиуса сказывается и колебательное движение иона), а действительные радиусы атомов всегда несколько больше эффективных ковалентных радиусов их. (При образовании ковалентной связи атомы несколько сжимаются! см. рис. 58.) На величину радиуса несколько влияет и координационное число. Из сказанного следует, что понятие «радиус атома» (или иона) не

может рассматриваться в качестве неизменной константы, характеризующей элемент.

В 1927 г. Паулинг вычислил теоретически радиусы различных ионов, исходя из данных квантовой механики; при этом он получил данные, близкие к тем, что получены при

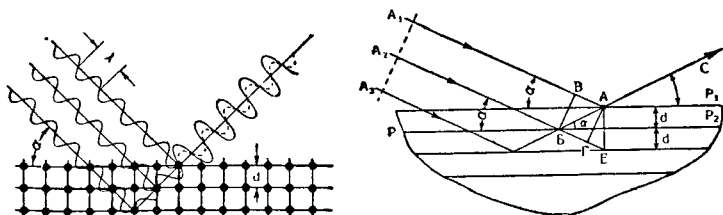


Рис. 73а. Схема интерференции лучей в кристалле.

помощи рентгеноструктурного анализа. Последний основан на явлении интерференции рентгеновских лучей (рис. 73 а). Горизонтальные линии изображают в разрезе параллельные плоскости кри-

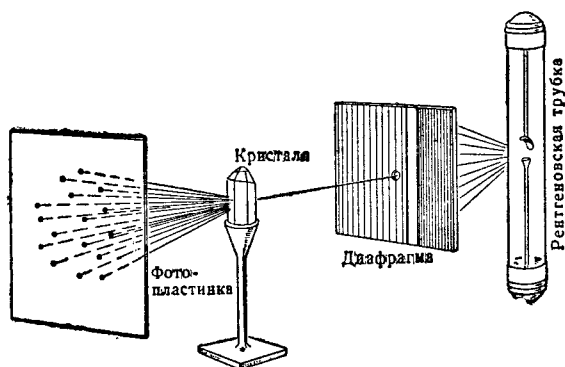


Рис. 73б. Получение рентгенограммы.

сталла, отстоящие друг от друга на величину константы решетки d . Рентгеновский луч, отличающийся от светового меньшей ($\sim$ в 10 000 раз) длиной волны λ , падает на точку A кристалла под углом α и отражается под тем же углом. Другой параллельный луч падает на точку B другой параллельной плоскости кристалла и, отражаясь под тем же углом, также проходит через точку A . Очевидно, путь второго луча до точки A больше, чем путь первого, на величину

$BA - BA$. При встрече (наложении) обоих лучей в точке A произойдет их интерференция, то есть либо взаимное ослабление, либо усиление. Наибольшее усиление получится, если на этой разности расстояний уложится целое число волн ($n \cdot \lambda$).

При данной длине волны λ луча Рентгена интерференция зависит от расстояния d и от угла отражения α . Выведем эту зависимость геометрически: $n \cdot \lambda = BA - BA = BA - BG = BE - BG = GE = AE \cdot \sin \alpha$. Но $AE = 2d$. Откуда

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \alpha \text{ и } d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \alpha} \dots \quad (22)$$

Из формулы (22) видно, что длина лучей должна быть соизмеримой с константой решетки, каковому условию и отвечают лучи Рентгена.

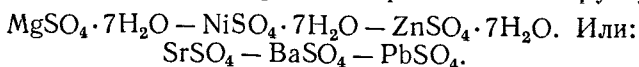
Схема установки Брэггов для рентгеноструктурного анализа дана на рисунке 73б. Анализ можно проводить двояко:

а) Задается постоянный угол отражения α . Применяется «белый» пучок рентгеновских лучей со всевозможными значениями λ . Отражаются лишь лучи, удовлетворяющие формуле 22 (то есть из опыта находят их длину волны λ , α — известен (задан), d находится из формулы). Это — метод Лауэ.

б) Кристалл ставится под разными углами к рентгеновскому лучу с определенной длиной волны λ . Отражение происходит лишь при угле α , отвечающем формуле 22 (то есть из опыта находят α , λ — известна, d находится из формулы). Это — метод вращающегося кристалла и метод Дебая - Шеррера (в последнем случае применяется прессованный порошок из кристаллов). Получающиеся на фотопластинке лауэ (дебая)-граммы, отражающие внутреннее строение кристалла, подлежат расшифровке, которая довольно сложна.

Некоторые вещества (сера, железо и др.) способны кристаллизоваться в разных формах. Это — явление полиморфизма (многообразия форм). Наблюдается и обратное явление — изоморфизм, когда разные вещества (образованные элементами разных подгрупп) кристаллизуются в одной и той же форме. Согласно правилу Митчеллиха (1819), это возможно тогда, когда эти вещества имеют сходный состав (правильнее сказать — сход-

ное строение, то есть радиусы их ионов близки по размеру). Например, изоморфные кристаллы ромбической структуры:



Ионы изоморфных веществ могут даже замещать друг друга в кристаллической решетке: зародышевый кристаллик одного вещества вызывает выкристаллизацию на нем другого, и наоборот. Так образуются смешанные кристаллы («твердые растворы»).

По отношению к внешнему магнитному полю все вещества классифицируются на диамагнитные и парамагнитные. Диамагнитные вещества

оказывают сопротивление прохождению через них магнитных силовых линий большее, чем пустота; стремясь вытолкнуть эту «помеху» из себя, внешнее магнитное поле расположит пластинку диамагнитного вещества согласно схеме рисунка 74. У парамагнитных веществ сопротивление прохождению магнитных силовых

линий меньше, чем в пустоте, и пластинка расположится по линии, соединяющей полюса магнита: В чем же заключается причина этого различия?

Электроны можно рассматривать как микромагнетики. Если магнитные поля всех таких микромагнетиков, входящих в состав атомов (молекул) вещества, замкнуты, то прохождение силовых линий внешнего магнитного поля затруднено: вещество диамагнитно (атомы инертных газов). Если же магнитные поля микромагнетиков замкнуты не все (это наблюдается при нечетном числе «холостых» электронов у атома), то их остаточные поля облегчают прохождение силовых линий внешнего поля: вещество парамагнитно.

Вещества, молекулы которых содержат четное число электронов, диамагнитны (исключение — O_2); вещества с нечетным числом электронов в молекулах парамагнитны (NO , NO_2 , ClO_2).

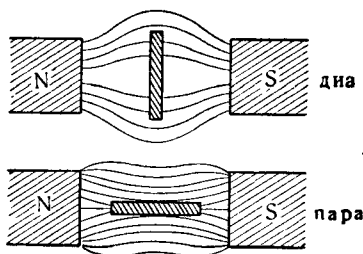


Рис. 74. Схема диа- и парамагнетизма.

Резко выраженным парамагнетизмом (так называемым ферромагнетизмом) обладают железо, кобальт и никель. Проявляется он не у отдельных атомов, а лишь в куске металла и заключается в том, что, притягиваясь магнитом, тело само становится магнитом; у стали это свойство сохраняется даже и по удалении намагнитившего ее внешнего поля. При определенной температуре, названной точкой Кюри, ферромагнетизм исчезает (что связано с переходом металла из одной аллотропной формы в другую).

ГЛАВА 18

ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

§ 1. По характеру структуры кристаллические решетки всех веществ относят к одному из четырех основных типов: а) молекулярная решетка, б) атомная, в) ионная, г) металлическая (рис. 75). В основу этой классификации положен род структурных частиц (молекулы — атомы — ионы), находящихся в узлах решетки и составляющих ее «костяк».

Молекулярная решетка. В узлах решетки находятся полярные или неполярные молекулы, связанные между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Молекулы в кристалле способны совершать незначительные колебания (в стороны от исходной оси) различного характера: симметричные (в одну сторону), асимметричные (в противоположные стороны), деформационные (по разному направлению). Вещества с молекулярным типом решетки (например, органические вещества, сухой лед или твердая CO_2 , кристаллы инертных газов и большинства неметаллов: Si, Se, P, As, O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2), обладают малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения. Это и понятно, так как при приложении незначительной энергии межмолекулярные связи разрываются и кристалл распадается на отдельные молекулы, что и наблюдается при плавлении, а особенно при испарении кристаллов.

Внутри же отдельных молекул атомы связаны прочными ковалентными связями (неполярными или полярными). Эти связи разрываются лишь при более сильном нагреве, и молекулы распадаются тогда на составляющие атомы (теоретическая диссоциация).

Атомная решетка. В узлах кристаллической решетки находятся атомы, связанные друг с другом ковалентными связями. Логически атомная решетка может рассматриваться как частный случай молекулярной, так как и здесь можно мысленно выделить отдельные «молекулы», состоящие из некоторого числа атомов. Но эти «молекулы» как бы «находят» одна на другую, так что атом одной «молекулы» принадлежит в то же время и нескольким соседним. Поэтому роль сил межмолекулярного взаимодействия

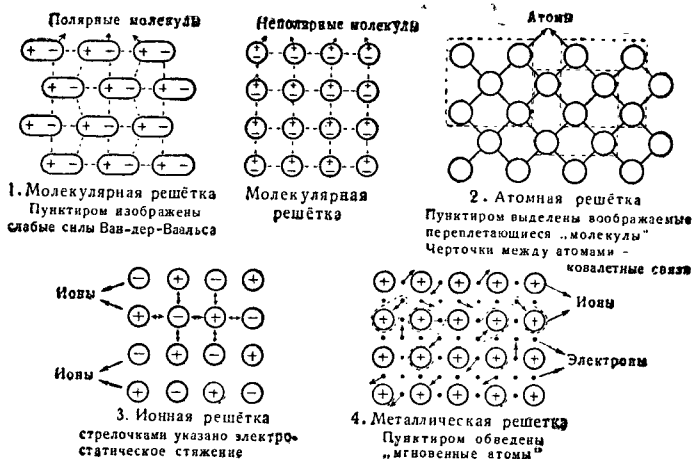


Рис. 75. Типы кристаллических решеток.

здесь играют прочные ковалентные связи. На рисунке 75 изображена плоскостная схема атомной решетки с пятью атомными «молекулами».

Подобная структура приводит к тому, что выделить из общей массы атомов одну «молекулу» нельзя: весь кристалл — одна гигантская «молекула».

Вещества с атомным типом решетки (алмаз, бор, кремний, карборунд SiC , нитрид алюминия AlN и др.) отличаются очень большой твердостью, но, в то же время и хрупкостью, нерастворимостью в обычных растворителях, очень высокими температурами плавления (кипения, испарения), что и понятно, так как все связи в кристалле равноценны: ковалентные, расположенные симметрично (они же

и «внутримолекулярные», они же и «межмолекулярные»). При разрыве этих связей, достигаемом лишь при высокой температуре, кристалл диссоциирует сразу на отдельные атомы: плавление, кипение и термическая диссоциация практически совпадают.

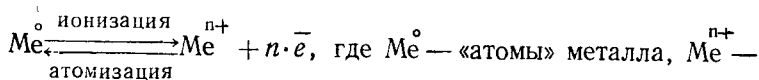
Ионная решетка. В узлах кристаллической решетки находятся попеременно расположенные положительные и отрицательные ионы, равноотстоящие от n -ного числа соседних и связанные между собой в основном кулоновскими силами взаимодействия. Особенностью этих сил является их ненасыщаемость. Это приводит к тому, что отдельный ион координирует вокруг себя несколько ионов противоположного знака. Отдельных молекул здесь нет, весь кристалл, как и в атомных решетках, огромная молекула. Ионы в кристалле совершают упорядоченные плавные колебания. Энергия связей между противоположно заряженными ионами очень велика, и такие кристаллы, казалось бы, должны были обладать наиболее высокой твердостью и высокими температурами плавления и кипения. На самом же деле эти свойства у них ниже, чем у кристаллов с атомной структурой, что и понятно, так как наряду с силами притяжения в теле кристалла действуют и расшатывающие его силы отталкивания между одноименными ионами, причем соотношение этих сил приводит к определенному равновесному состоянию. Вещества с ионной решеткой (кристаллы CsF , NaCl , BaO , BaSO_4 и др.) растворимы в той или иной степени в полярных растворителях (H_2O , жидком NH_3).

Металлическая решетка. Наиболее своеобразная из всех и менее изученная. В узлах решетки находятся положительные ионы металлов, окруженные электронами. Эти электроны, связанные отчасти с ионами силами электростатического взаимодействия, являются «полусвободными», то есть не прикреплены к отдельным ионам, а более или менее свободно перемещаются между ними. Этот «электронный газ» и создает типичные для металлических решеток свойства: электро- и теплопроводность, металлический блеск (отражательную способность), способность отражать радиоволны (лежащую в основе радиолокации), серовато-серебристый (у большинства металлов) цвет, пластичность (легкость смещения ионных слоев относительно друг друга на «электронных роликах»), ковкость и в то же время достаточную прочность (результат обволакивания ионов «электрон-

ным газом»). Подходя к иону той или иной зарядности, электроны образуют с ним на мгновение «атом»; однако последний снова быстро распадается на ион и электрон. Через мгновение такой же непрочный «атом» образуется с этим или с другим электроном и другим ионом металла. И так далее. Поэтому в кристалле металла в узлах решетки находятся по существу и «атомы» и ионы. Между «атомами» возникают мгновенные ковалентные связи, перемещающиеся по телу металла и замещающие на мгновение силы электростатического взаимодействия ионов с электронами. Это и приводит в целом к особой «металлической связи», связи так сказать «цепкой», промежуточной по характеру между ионной и ковалентной, качественно отличной от той и от другой и наблюдаемой лишь в куске металла (пары металла состоят из атомов, связанных лишь силами Ван-дер-Ваальса).

Зарядность ионов в металлах не всегда отвечает номеру группы периодической системы, в которой находится данный элемент, и может быть даже дробной. Так, в решетке алюминия (III группа) ионы имеют заряд $+2$. Это можно истолковать двояко: а) все атомы сбросили лишь по два электрона в общий «электронный газ»; б) все атомы сбросили по три электрона, но в среднем $\frac{1}{3}$ образовавшихся ионов Al^{3+} снова образует «атомы», поэтому «средняя зарядность» всех структурных частиц $+2$.

Рассмотренные в теле металла взаимодействия можно выразить следующим подвижным равновесием:



ионы металла, $\bar{e}$ — электрон. Металлическое состояние энергетически неустойчивое. Отсюда склонность металлов переходить в ионное состояние (окислы, соли) за счет отдачи электронов атомам кислорода и других неметаллов. Энергия самих электронов не достаточна, чтобы они могли самопроизвольно покинуть металлическую решетку. Но при подведении энергии извне такой выход электронов наблюдается (см. гл. 4: фотоэлектрический эффект, термоэлектронная эмиссия). На сдвиг отмеченного равновесия в решетке металла влияют и другие факторы: соприкосновение металла с водой, с раствором соли этого же металла, спай с другим

металлом и т. п. Так как у разных металлов наблюдается разная концентрация свободных электронов, то тесный контакт (спай) двух металлических проводов в силу создающейся контактной разности потенциалов приведет к переходу электронов от одного металла к другому. На этом основаны приборы для измерения высоких температур — термопары.

Если спаять в замкнутую цепь две проволоки из разных металлов, то в силу одинаковой разности потенциалов в обоих спаях тока не будет. Но если один из спаев нагреть (обеспечив постоянную температуру, например 0° , другого), то ток появится (рис. 76). Напряжение его тем больше, чем выше нагрет и чем дальше отстоят два металла в ряду:

$Zn - Au - Cu - Ag - Sn - Pb - Mg - Al - Pt - Ni$.

Измеряя напряжение (в милливольтх) электротока термопары, можно по шкале пересчета определить температуру.

Примеси и чужеродные включения в кристаллическую решетку металла, затрудняя перемещение электронов, понижают тепло- и электропроводность и пластичность и повышают твердость.

Прочность и температуры плавления и кипения у металлов не всегда промежуточные между этими же свойствами у веществ с атомными и ионными решетками и подвержены у различных металлов сильным колебаниям. Это зависит от природы металла (от различной зарядности ионов, от различной степени смещения отмеченного равновесия, от типа кристаллической решетки).

В силу этих же причин полной прямой зависимости между положением металла в периодической системе и положением его в ряду активностей (ряду напряжений) не наблюдается.

Большинство металлов обладает плотнейшей кристаллической упаковкой. Кубическую (гранецентрированную) с координационным числом 12 имеют: Al; In; Pb; γ — Fe, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt; Cu, Ag, Au. Кубическую (объемноцентрированную) с координационным числом 8 имеют щелочные металлы: Ba; Cr, Mo, W; α — Fe; V, Nb, Ta; Ti, Zr. Гексагональную с координационным числом 6 имеют: Be, Mg; Sc,

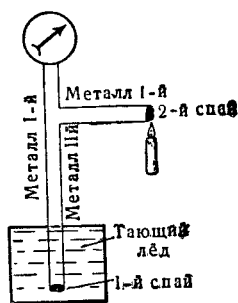


Рис. 76. Схема термопары.

Y, La; Re; Ru, Os; Cd, Hg. Все сказанное о различных типах кристаллических решеток иллюстрируется таблицей XV.

§ 2. Металлы способны растворяться в других расплавленных металлах (расплавах), образуя по затвердевании сплавы. Аналогично растворам сплавы представляют собой дисперсные системы, то есть такие системы, в которых одно вещество распределено (диспергировано) равномерно в среде другого. Поэтому между растворами и сплавами имеется много общего. Применимое к растворам старинное правило: «подобное растворяется в подобном» (ныне объясняемое родственностью строения «подобных» веществ) — применимо и к металлам. И у них растворение одного металла в другом с образованием сплава происходит в соответствии с этим правилом, то есть соразмерно «подобию» (сходству) реагирующих металлов. Подобие же вызывается или сходством их электронных оболочек, или близостью размеров атомов-ионов, или однотипностью кристаллических решеток.

Большинство металлов в общем настолько подобны между собой (обладая все металлической решеткой), что неограниченно растворимы друг в друге в жидком (расплавленном) состоянии. Этот случай аналогичен у растворов системе винный спирт — вода, полная смешиваемость которых вызывается большим сходством строения их молекул $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ и полярностью тех и других.

Некоторые металлы растворимы друг в друге в жидком состоянии ограниченно в силу, очевидно, меньшего сходства их между собой, например: $\text{Al}-\text{Pb}$; $\text{Al}-\text{Cr}$; $\text{Zn}-\text{Pb}$. Этот случай аналогичен у растворов системе эфир — вода (ограниченная взаимная смешиваемость которых вызывается лишь некоторым сходством строения их молекул $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{R}-\text{O}-\text{R}$).

Есть, однако, металлы, которые даже в расплавленном состоянии нерастворимы один в другом, давая явление ликвации (расслоения). Такие металлы сильно отличаются друг от друга по своей природе, например: $\text{Fe}-\text{Pb}$; $\text{Fe}-\text{Ag}$; $\text{Al}-\text{Na}$.

Этот случай аналогичен у растворов системе бензол — вода (полная несмешиваемость которых вызывается отсутствием всякого «подобия» в строении их молекул).

Однако в пределах первой и основной из рассмотренных категорий сочетания металлов возможны различные вари-

анты в зависимости от различного взаимоотношения двух металлов-компонентов в твердом состоянии, то есть в зависимости от того, что образуют эти металлы при затвердевании расплава.

а) Неограниченная взаимная растворимость возможна тогда, когда два компонента благодаря одинаковости или близости размеров их атомов (ионов) способны неограниченно замещать друг друга в узлах кристаллической решетки, образуя смешанные кристаллы — твердые растворы замещения, примером которых являются сплавы: $\text{Ag}—\text{Au}$; $\text{Mn}—\text{Fe}$; $\text{Cu}—\text{Ni}$.

Если размер атомов одного из компонентов не превышает $\frac{2}{3}$ размера атомов другого, то возможно образование смешанных кристаллов путем проникновения меньших по размеру атомов в междоузлия кристаллической решетки, образованной атомами более крупными. Это — так называемые твердые растворы внедрения, примером которых могут служить сплавы водорода и углерода с металлами побочных подгрупп. Аналогами «твердых растворов» являются смешанные кристаллы солей (изоморфные).

б) Частичная взаимная растворимость, когда два компонента образуют «твердый раствор» лишь в определенных интервалах температур и процентного состава, в остальных же нерастворимы один в другом, то есть образуют не истинный сплав — раствор, а эвтектику (буквально — легкоплавкую смесь), механическое напластование своих кристаллов, например: $\text{Ag}—\text{Cu}$; $\text{Pb}—\text{Bi}$.

в) Полная нерастворимость, то есть образование сплошной эвтектики. Примеры: $\text{Cd}—\text{Bi}$; $\text{Ag}—\text{Pb}$. Сплав «эвтектика» аналогичен по строению смеси твердой соли со льдом, образующейся при сильном охлаждении раствора соли.

г) Образование подобия химических соединений, отвечающих приблизительно определенным формулам, но неожиданного с точки зрения валентности состава. Примеры: $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, Mg_7Zn_3 ; AuZn , AuZn_3 , AuZn_5 . Это — в полном смысле слова «застывшие растворы» разной концентрации одного металла в другом. Их называют интерметаллическими соединениями, или бертоллидами, названными так в честь французского ученого Бертолле, отстаивавшего идею непрерыв-

Типы кристаллических решеток	Структурные частицы кристалла	Характер связи между структурными частицами кристалла	Характер связи в молекулах	Общая характеристика решетки	Какими элементами или соединениями образуются
1. Молекулярная	Полярные молекулы—диполи	1. Электростатическое стяжение диполей 2. Силы Ван-дер-Ваальса (средние)	Ковалентные полярные	Молекулы выделимы (при t°)	1. Молекулами симметричного строения (из атомов неодинаковых) 2. Молекулами несимметричного строения (состоящими из атомов неодинакового или близкого характера)
	Неполярные молекулы	Силы Ван-дер-Ваальса (слабые)	Ковалентные неполярные и полярные	Молекулы выделимы (при t°)	1. Молекулами симметричного строения (состоящими из одинаковых или близких по природе атомов)
2. Атомная	Атомы	Ковалентные связи	—	Весь кристалл — огромная молекула	Элементами, среднее арифметическое номеров групп которых равно 4
3. Ионная	(+), (—) Ионы	1. Электростатическое стяжение ионов 2. Силы Ван-дер-Ваальса (значительные)	—	Весь кристалл — огромная молекула	Элементами резко противоположного характера
4. Металлическая	(+) ионы, «атомы» и электроны	1. Электростатическое стяжение ионов и электронов 2. Ковалентные связи	—	Весь кристалл — огромная молекула	Элементами металлического характера

Таблица XV

Примеры кристаллических веществ	Характерные свойства					
	прочность связей между частицами	механические свойства	температуры плавления и кипения	электропроводность	термическая устойчивость	Растворимость
HF, HCl H ₂ O, H ₂ S NH ₃ , PCl ₃ (твердые)	Средняя	Слабые	Средние (средняя летучесть)	Слабая	Малая	Растворимы в полярных растворителях (H ₂ O)
H ₂ , Cl ₂ , F ₂ , O ₂ , N ₂ , CO ₂ , SO ₂ твердые углеводороды	Малая	Очень слабые	Очень низкие (легкая летучесть)	Очень слабая	Очень малая	Растворимы в неполярных растворителях
C, Si, SiC, AlN BeO	Очень высокая	Очень твердые, но хрупкие	Очень высокие	Не электропроводны	Устойчивы	Нерастворимы в обычных растворителях
CsF, NaF, KCl, CaF ₂ , BaO, CsH	Высокая	Твердые, но хрупкие	Высокие	Большая (в растворах, в расплавах)	Средняя термическая устойчивость	Растворимы в полярных растворителях
Na, K, Cu, Zn, Pb, Fe, Pt	Различная	Пластичные, твердость различная	Меняются в широких пределах	Высокая, различная	Различная	Растворимы в расплавленных металлах

ности изменения состава вещества, в противоположность представлению Пру (Пруста) о скачкообразном изменении состава.

Особенность бертоллидов — их способность растворяться в жидком аммиаке с диссоциацией на ионы (подобные растворы дают обменные реакции с солями, подвергаются электролизу).

д) Образование наряду с «твердым раствором», либо «эвтектикой» и настоящих химических соединений, состав которых выражается нормальными (с точки зрения валентности) формулами: Mg_2Si , Mg_2Pb . Аналогами сплавов — химических соединений — являются кристаллогидраты, также обладающие определенной температурой плавления и выражаемые определенной формулой.

(Все названные разновидности сплавов рассмотрены в порядке постепенного уменьшения сходства между двумя металлами — компонентами.)

Свойства сплавов не являются аддитивными (средними) из свойств составляющих сплав компонентов. Так, температуры плавления сплавов часто ниже температуры плавления отдельных компонентов, а твердость, как правило, выше.

Определенным категориям сплавов присущи те или иные специфические свойства, предопределяющие их техническое назначение. Так, сплавы «твердые растворы» обладают высокой твердостью, электросопротивляемостью и достаточной пластичностью. Отсюда их применение в качестве конструктивного материала. Например: «электрон» (95% Mg + 4,5% Zn + 0,5% Cu), «дюралюминий» (95% Al + 4% Cu + 0,5% Mg + 0,5% Mn). Сплавы «эвтектики» обладают температурой плавления более низкой, чем температуры плавления компонентов. Отсюда их применение для электропредохранителей, припоев и слепков. Например, сплав «третник» (2 ч. Sn + 1 ч. Pb) с темп. плавл. 180°; сплав Вуда (4 ч. Pb + 6 ч. Bi + 2 ч. Sn + 1 ч. Cd) с темп. плавл. ~ 70°.

Сплавы «химические соединения» характеризуются очень высокой твердостью и электросопротивляемостью, но в то же время и хрупкостью. Их основное применение — для режущих инструментов и резцов станков. К этой категории относятся карбиды многих металлов, «победит» ($W_3Co_3C_3$) и др.

Если раньше сплавы с нужными свойствами создавались эмпирически, наугад, то ныне, задавшись желаемыми свойствами сплава, определяют, какой категории сплавов эти свойства соответствуют. Далее, учитывая близость или отдаленность свойств у разных металлов (на основе их положения в периодической системе!), подбирают уже «в плановом порядке» те или иные компоненты. Периодическая система и здесь играет роль маяка, освещающего путь теории и практике науки о сплавах.

Совершенно исключительная роль в развитии этой науки принадлежит русским ученым Д. К. Чернову (XIX в.), заложившему основы металлографии, и Н. С. Курнакову (1860—1941), создавшему физико-химический анализ сплавов.

§ 3. Строение простых веществ — неметаллов. У неметаллов наблюдаются два типа кристаллических решеток: молекулярная и атомная.

Еще сравнительно недавно не было известно закономерностей, связывающих строение и состав молекул с периодической системой. Лишь в 1938 г. Юм-Розери (США) высказал правило числа соседей, увязывающее строение молекул с положением элементов неметаллов в периодической системе: «У атома в молекуле неметалла число соседей равно разности ($8 - \text{№}$), где № — номер группы периодической системы, в которой находится данный элемент». (Число соседей — число соседних атомов той же молекулы, с которыми связан какой-то ее атом одними и ковалентными связями.)

Рассмотрим в свете этого правила строение вещества и инертных газов. Составляя в силу своей химической недеятельности особую категорию элементов, с точки зрения строения вещества они — неметаллы (имеют молекулярную решетку). Из скольких же атомов состоят их молекулы? Если считать, что инертные газы — элементы «0» группы, то, согласно названному правилу, атом инертного газа должен иметь $8 - 0 = 8$ соседей в молекуле и, следовательно, молекула должна быть девятиатомной. Фактически же атомы инертных газов не могут соединяться друг с другом химической (ковалентной) связью, и их молекулы однократно. Однако противоречие с правилом легко устраняется, если вслед за Н. А. Морозовым и А. Е. Ферсманом считать инертные газы главной подгруппой VIII группы. При этом допущении правило приводит к числу соседей,

равному $8 - 8 = 0$, то есть к о д н о а т о м н о с т и их молекул в согласии с фактом¹.

Хотя в узлах их кристаллической решетки находятся атомы, однако тип решетки молекулярный, так как эти атомы (молекулы) связаны слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Эти силы возрастают с увеличением числа электронных слоев, то есть сверху вниз по подгруппе, что и приводит к возрастанию температур плавления и кипения от гелия (He) к радону (Rn). Связей другого рода в веществе инертных газов нет. Сказанное иллюстрируется таблицей XVI, А.

Рассмотрим далее строение вещества у г а л о г е н о в (главная подгруппа VII группы). Число соседей у атома галогена в молекуле равно $8 - 7 = 1$, то есть атом связан лишь с одним другим. В результате молекулы галогенов двухатомны — Hal_2 . (По составу молекулы и водород вполне подходит к подгруппе галогенов, которую он ныне и возглавляет: его молекула двухатомна — H_2 .)

В веществе галогенов имеются два рода сил: а) одинарная ковалентная неполярная связь между двумя атомами внутри (каждой) молекулы. Прочность этой связи сверху вниз по подгруппе уменьшается в связи с возрастанием радиуса атомов. Тем самым термическая диссоциация молекул на атомы сверху вниз по подгруппе облегчается; б) силы Ван-дер-Ваальса между молекулами; эти силы уже более значительны, чем у инертных газов в связи с усложнением состава молекул. С возрастанием числа электронных слоев они растут, что приводит к возрастанию температур плавления и кипения от фтора к астатину (табл. XVI, Б).

Рассмотрим э л е м е н т ы г л а в н о й п о д г р у п п ы VI г р у п п ы. Число соседей у атома $8 - 6 = 2$. Следовательно, молекула трехатомна или имеет ц е п о ч е ч н о е строение. Исключение — вещество «кислород». Число соседей у атома его молекулы равно 1, и молекула двухатомна. Причина та, что два атома в его молекуле связаны не одинарной, а д в о й н о й ковалентной связью. Но уже у вещества «озон» (аллотропное видоизменение кислорода) молекула трехатомна. Молекулы у остальных элементов подгруппы на деле более громоздки и состоят из более длинных замкнутых цепей атомов (состав «цепочных моле-

¹ Юм-Розери, относя «по старинке» инертные газы к «0» группе, не смог распространить на них своего правила.

Изменение свойств простых веществ — неметаллов

5

№	Символ элемента	Название	Атомный вес	Распределение электронов по ковантовым слоям	Радиус атома $\text{\AA}$	Температура плавления	Температура кипения	Общая характеристика
1	H	Водород	1,008	1	0,67	-259°	-253°	Цепь ван-дер-Ваальса растет
9	F	Фтор	19,00	2/7		-218°	-187°	Связь в молекулах уменьшается
17	Cl	Хлор	35,43	2/8/7		-101°	-34°	
35	Br	Бром	79,91	2/8/18/7		-6°	+59°	
53	I	Йод	126,92	2/8/18/18/7		+114	+184°	
85	At	Астатин	?	2/8/18/32/18/7		?	?	

№	Символ элемента	Название	Атомный вес	Распределение электронов по квантовым слоям	Радиус атома $\text{\AA}$	Температура плавления	Температура кипения	Общая характеристика
—	—	—	—	—	0,6	—	—	Сильно Ван-дер-Ваальса растут
8	O	Кислород	16,00	2/6	↑	—	—	Прочность ковалентной связи уменьшается
16	S	Сера	32,00	2/8/6	↑	—	—	
34	Se	Селен	78,96	2/8/18/6	↑	—	—	
52	Te	Теллур	127,61	2/8/18/18/6	↑	—	—	
84	Po	Полоний	210	2/8/18/32/18/6	↑	—	—	

* для озона (O₃)

№	Символ элемента	Название	Атомный вес	Распределение электронов по квантовым слоям	Радиус атома $\text{\AA}$	Температура плавления	Температура кипения	Общая характеристика
—	—	—	—	—	0,71	—	—	Сильно Ван-дер-Ваальса растут
7	N	Азот	14,008	2/5	↑	—	—	Появление межслойных сил связи
15	P	Фосфор	30,98	2/8/5	↑	—	—	
33	As	Мышьяк	74,91	2/8/18/5	↑	—	—	
51	Sb	Сурьма	121,76	2/8/18/18/5	↑	—	—	
83	Bi	Висмут	208,00	2/8/18/32/18/5	↑	—	—	

* красный фосфор

Продолжение табл. XVI

№	Символ элемента	Название	Атомный вес	Распределение электронов по квантовым слоям	Радиус атома Å	Температура плавления	Температура кипения	Общая характеристика
—	—	—	—	—	0,77	—	—	Ковалентные связи ослабевают → стменясь между молекулярными и металлическими
6	C	углерод	12,010	2/4	3500°!	—	—	
14	Si	кремний	28,00	2/8/4	1415°	2600°	2600°	
32	Ge	германий	72,60	2/8/18/4	959°	2700°	2700°	
50	Sn	олово	118,70	2/8/18/18/4	232°	2270°	2270°	
82	Pb	свинец	207,21	2/8/18/32/18/4	327°	1750°	1750°	

кул» у серы: S_6 , S_8 , S_n и др.). Это не нарушает правила числа соседей, так как и в этих цепочках каждый атом в цепи имеет двух соседей.

В веществах, отвечающих элементам этой подгруппы, имеются два рода сил: а) ковалентная одинарная неполярная связь между атомами молекулы (внутримолекулярная связь). Прочность этой связи сверху вниз по подгруппе уменьшается в связи с возрастанием радиуса атомов, чем облегчается термическая диссоциация молекул; б) силы Ван-дер-Ваальса между цепочками — молекулами, еще более значительные, чем в подгруппе галогенов, в связи с усложнением состава молекул. Сверху вниз по подгруппе эти силы растут в связи с увеличением числа электронных слоёв, то есть размеров атомов и молекул, что приводит к возрастанию температур плавления и кипения (табл. XVI, В).

Рассмотрим строение вещества у элементов главной подгруппы V группы. Число соседей у атома в молекуле $8 - 5 = 3$, и молекула четырехатомна (P_4 , As_4). Но и здесь верхний элемент подгруппы — азот — составляет исключение из правила: его молекула двухатомна — N_2 . Объясняется это тем, что оба атома N связаны друг с другом тройной ковалентной связью.

Молекулы имеют форму маленьких трехгранных пирамид (рис. 59): в углах их расположены атомы, связанные друг с другом ковалентными одинарными неполярными связями. Прочность этих связей сверху вниз по подгруппе уменьшается (термическая диссоциация молекул облегчается). Так, если пары фосфора состоят из молекул, то пары сурьмы и висмута, при той же температуре, из атомов. Другой род связи в веществе этих элементов — силы Ван-дер-Ваальса между молекулами. Последние уже весьма значительны по сравнению с элементами-металлами ранее рассмотренных подгрупп (так как молекулы имеют еще более сложный состав) и растут сверху вниз по подгруппе параллельно с возрастанием молекулярного веса, что приводит к возрастанию температур плавления и кипения.

Начиная с сурьмы появляется стремление к переплетению молекул: у атома элемента имеются три соседа ближайших и три на более далеком расстоянии, входящих в состав других молекул. Это приводит к слоистости и к появлению третьего рода связей — междуслойных, более слабых, типа металлической связи. (Слой — своего рода многомолекулярный агрегат.) Это обстоятельство облег-

чает разрыв кристалла сначала на слои, а затем и на отдельные молекулы и снижает температуру плавления и кипения. Поэтому в целом наблюдается более сложная закономерность изменения физических констант сверху вниз по подгруппе (табл. XVI, Г).

Рассмотрим строение веществ у элементов главной подгруппы IV группы. Число соседей у атома в молекуле, согласно правилу, должно быть: $8 - 4 = 4$, то есть молекулы должны быть пятиатомны. И действительно, каждый атом в кристаллической решетке окружен здесь четырьмя соседними, расположенными в углах тетраэдра. Однако «молекулы» здесь — лишь воображаемые: они «переплетаются» между собой, и атом одной «молекулы» входит одновременно в состав других «молекул». Такие решетки, логически являющиеся крайним случаем «молекулярных», называют атомными. Силы межмолекулярного взаимодействия здесь отсутствуют, и роль их играют прочные внутримолекулярные одинарные ковалентные связи, симметрично расположенные.

Поэтому температуры плавления и кипения, твердость и прочность у верхних элементов подгруппы (углерода, кремния) резко отличаются от этих же констант у соседних с ними вправо по периодам элементов: азота и фосфора. Однако, в связи с возрастанием радиуса атомов сверху вниз по подгруппе, прочность этих ковалентных связей (они же внутримолекулярные, они же межмолекулярные) падает, что приводит к резкому снижению температур плавления и кипения.

У графита, аллотропного видоизменения углерода, аналогично сурьме, наблюдается слоистость. У атома углерода имеются три соседа на близком расстоянии ($1,42 \text{ \AA}$) и один на более далеком ($3,35 \text{ \AA}$). Это приводит к появлению особого рода связей — междуслойных (типа металлической связи). Отсюда и электропроводность графита, и его легкая раскаляемость на чешуйки — слои, и его более низкие температуры плавления и кипения (диссоциации), и образование при окислении не H_2CO_3 , а промежуточных кислот¹. Сами слои можно уподобить гигантским «молекулам».

Сверху вниз по подгруппе наблюдается постепенная перестройка атомной решетки в решетку металлическую, с

¹ Графитовой и меллитовой $(\text{COOH})_6$.

типичными для нее свойствами простых тел (олово, свинец по типу решетки металлы).

Сказанное иллюстрируется таблицей XVI, Д.

§ 4. Рассмотрим подробнее явление аллотропии. Различают несколько видов ее. Аллотропия строения зависит от различного состава (а отсюда и от различного строения) молекул. Наблюдается она в чистом виде лишь у неметаллов в их газообразном или парообразном состоянии, например собственно кислород (O_2) и озон (O_3). Аллотропия формы зависит от различия кристаллических форм (проявление полиморфизма). В чистом виде она наблюдается лишь у металлов (у неметаллов в их твердом состоянии аллотропия формы по существу совпадает с аллотропией строения, то есть молекулам разного состава обычно отвечают разные кристаллические формы). Примеры α -Fe, β -Fe, δ -Fe (центрированная кубическая решетка) и γ -Fe (центрогранная кубическая); сера ромбическая (S_8), сера призматическая и сера «пластическая» (S_n); алмаз—графит; белый фосфор (P_4) — черный фосфор.

К этому же виду аллотропии относят и различаемые друг от друга аморфную и кристаллическую модификации (видоизменения) вещества, например: Si — крист. и Si — аморфн.; C — крист. (алмаз, графит) и C — аморфн. (сажа, уголь). Под аморфной модификацией разумеют не жидкое состояние, а кристаллическое с нарушенной (измельченной, деформированной) решеткой; отсюда и некоторое различие в свойствах. Как правило, аморфная модификация всегда более химически активна, обладает более низкой температурой плавления; кристаллическая же у некоторых элементов обладает некоторыми металлическими свойствами (электропроводность).

По существу аморфная модификация отвечает некоторому сдвигу истинно твердого состояния в сторону «разжижения».

В пределах аллотропии каждого вида возможны взаимопереходы одной модификации в другую. Из этих модификаций при данных внешних условиях более устойчива одна, при других другая, то есть для взаимоперехода требуются определенные условия (t , p). При быстрых изменениях температуры переходы тормозятся: это приводит к сохранению в данных условиях и той модификации, для которой эти условия противопоказаны. Так, алмазная модифика-

ция, устойчивая лишь при очень высоких t и p , все же сохранилась в природе, в силу заторможенности перехода ее в графит, происшедшего при охлаждении Земли. Чтобы «подтолкнуть» алмаз на переход в устойчивую при обычных условиях графитовую модификацию, надо сообщить ему некоторый энергетический «толчок» (подвергнуть сравнительно небольшому давлению и нагреванию). Графит же может перейти в алмаз лишь при громадных значениях p и t , то есть при условиях, обязательных для устойчивого существования алмазной модификации.

То же можно сказать и про серу. Устойчивой при обычных условиях является кристаллическая (ромбическая) модификация. «Пластическая» сера (кристаллическая, нитеподобная), полученная быстрым охлаждением расплава серы (этот расплав — смесь различных модификаций: S_8 , S_6 и др.), а также сера призматическая — это модификации в обычных условиях неустойчивые, но тем не менее в силу заторможенности их перехода в устойчивую ромбическую модификацию некоторое время еще сохраняющиеся.

Переход неустойчивой формы в более устойчивую иногда ускоряется в присутствии последней. Так, переход кристаллического белого олова, устойчивого при $t > 18^\circ\text{C}$, в аморфное серое олово с алмазоподобной кристаллической решеткой, устойчивое лишь на холоду (в силу заторможенности этого перехода белое олово сохраняется и при морозах), резко ускоряется вкраплением в него частиц серого олова. Распространяясь все глубже, этот переход, известный под метким названием «оловянной чумы», приводит даже к изменению формы оловянного тела (серой модификации присущ больший объем).

В металлургии большое значение имеют взаимопереходы модификаций железа. Так, $\gamma\text{-Fe}$, устойчивое лишь при $t > 906^\circ$, сохраняется со всеми присущими ему ценными свойствами (устойчивость против коррозии, способность растворять углерод) и при быстром охлаждении (заторможенность перехода в $\alpha\text{-Fe}$, модификацию, устойчивую при t не выше 768°). В этом сущность процесса «закалки» стали. Однако закаленная сталь неустойчива: нагрев ее при $t \sim 300^\circ$ (энергетический «толчок») приведет к переходу $\gamma\text{-Fe}$ в $\alpha\text{-Fe}$ (модификацию, не способную растворять C). В этом сущность «отжига» стали.

Особый род аллотропии, вызванный разным спином ядер, наблюдается у водорода. Так, у п а р а в о д о р о д а, ус-

тойчивого при низких температурах, оба ядра (протона) молекулы обладают различным спином; у ортоводорода, устойчивого при высокой температуре, оба ядра имеют одинаковые спины. В обычном водороде имеется смесь обеих модификаций (несколько отличающихся своими физическими свойствами) в определенной пропорции, меняющейся с температурой.

§ 5. За последние десятилетия арсенал средств и методов, при помощи которых устанавливают строение молекул и веществ, значительно возрос. Решающая роль в этих исследованиях перешла к физикам и физико-химикам. Перечислим важнейшие из современных методов исследования, не вдаваясь в рассмотрение их сущности.

Рассеяние (дифракция) лучей Рентгена, электронов, нейтронов (рентгено-, электроно-, нейтронография) позволяет устанавливать: геометрическую структуру, валентные углы, межатомные и междерные расстояния, смещение электронной плотности.

Молекулярная спектроскопия (исследование спектров молекул) позволяет определять межатомные расстояния, а на их основе делать выводы о прочности связи и о виде ее.

Молекулярная рефракция (измерение дипольных моментов и показателей преломления) позволяет устанавливать поляризуемость молекул, а на основе ее и форму их.

В формах молекул установлены определенные закономерности. Так, молекулы типа АВ всегда линейны; молекулы типа АВ₂ имеют либо линейное строение (Cl—Zn—Cl),

либо изломленное $\begin{pmatrix} \text{H}-\text{O} \\ \quad \backslash \\ \quad \text{H} \end{pmatrix}$; молекулы типа АВ₃ имеют либо

форму плоских симметрических треугольников (AlCl₃, SO₃), либо пространственных пирамид (NH₃); молекулы типа АВ₄ имеют пространственное тетраэдрическое строение (CH₄, SiH₄, NH₄⁺, SO₄²⁻); молекулы типа АВ₆—октаэдры; типа АВ₈—кубы (см. рис. 59).

Магнитометрические измерения позволяют судить о характере связей. Так, например, оказалось, что природа двойной связи в молекуле O₂ и в этилене не идентична.

Масс-спектроскопические исследования и радиоактивная индикация

позволяют устанавливать существование лабильных (неустойчивых) молекул, ионов, радикалов; выявлять внутренний механизм химических реакций.

Исследования привели к общему выводу, что химические свойства молекулы зависят от количества и природы составляющих атомов; характера связи между ними; рас-

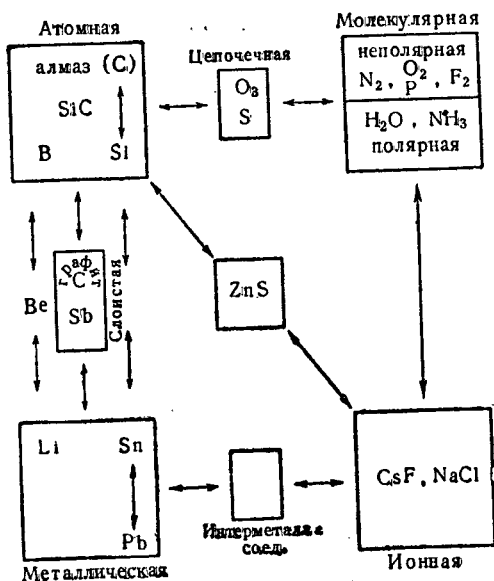


Рис. 77. Типы кристаллических решеток.

Основные: 1—атомная; 2—молекулярная; 3—металлическая; 4—ионная. Промежуточные: 1—цепочечная; 2—слоистая; 3—типа ZnS; 4—интерметаллическая.

положения их; взаимного влияния; распределения электронной плотности; поляризуемости; природы молекулы-партнера; среды; условий реакции. Исследованиями доказано, что классификация связей на одинарные, двойные, тройные условна и недостаточна. Существуют связи и промежуточного характера. Очевидно, современные графические методы изображения молекул бедны, мало совершенны, отстают от развития теории строения. Несомненно, что, кроме рассмотренных нами главнейших видов связей могут быть и промежуточные между ними, равно как могут быть промежуточные типы кристаллических решеток между четырьмя рассмотренными выше основными (рис. 77).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенная нами последовательная смена одних представлений об атоме и элементе, одних теорий строения атома и химической связи другими не должна, разумеется, побуждать к выводу о бессилии научного проникновения в тайны строения вещества. Между тем, как это ни странно, именно к такому нелепому пессимистическому выводу приходят некоторые современные западные «ученые» и «философы», находящиеся в плену идеалистических или метафизических представлений и стоящие на позициях агностицизма (принципиальной непознаваемости природы и ее законов). Идею агностицизма выразил немецкий поэт Гёте в виде афоризма: «Наука есть непрерывная смена одного вида невежества на новый вид невежества» (!?)

Энгельс выявляет причину агностицизма, указывая, что «количество и смена вытесняющих друг друга гипотез, при отсутствии у естествоиспытателей логической и диалектической подготовки, легко вызывают у них представление о том, будто мы неспособны понять сущность вещей...»¹.

Материалистическое мировоззрение не может, разумеется, согласиться с принципиальным признанием бессилия науки и исходит из обратного научно обоснованного, оптимистического взгляда на принципиальную познаваемость мира и его законов, исходит из положения, что наше познание приблизительно правильно отражает действительную сущность вещей и, все время совершенствуясь, приближается к точному отображению абсолютной истины. В. И. Ленин говорит: «Признание объективной закономерности природы и приблизительно верного отражения этой закономерности в голове человека есть материализм»².

¹ Ф. Э н г е л ь с, Диалектика природы, Госполитиздат, 1949, стр. 191.

² В. И. Л е н и н, Сочинения, т. 14, изд. 4, стр. 142.

Вышеизложенные современные теории излучений, строения атома, ядра, молекул и веществ и представляют собой подобные приблизительные копии с объективной реальности — материи. Правильность этих копий и приближенность их к объекту изучения проверяются практической деятельностью человека. Эта практика уже привела к взаимопревращению элементов, к созданию новых элементов, к выделению внутриатомной энергии, к созданию новых веществ с любыми желаемыми свойствами. Не является ли это лучшим доказательством того, что современные научные теории достаточно правильно отображают истинную картину строения материи? Конечно, да.

Надо сказать, что современное естествознание на Западе переживает кризис, начавшийся еще на рубеже XIX и XX вв. в связи с новыми открытиями в физике и химии, ломавшими старые установившиеся представления о природе света, о неделимости атома, об отсутствии связи между массой и энергией и т. п. Одна из причин этого кризиса заключается, как на это указывал В. И. Ленин, в завоевании физики духом математики. «Материя исчезает, остаются одни уравнения», — иронизирует Ленин¹.

Этот кризис искусственно поддерживается и используется реакционно настроенными учеными и «философами» для лобовой атаки на материализм. Для этой атаки нарочито избираются наиболее трудно понимаемые проблемы современной физики и химии, как-то: строение атома и ядра, природа электрона и других «элементарных» частиц, принцип относительности, строение молекул (теория «резонанса») и т. п.

Так, например, взгляд на электрон, как на частицу, обладающую одновременно и свойствами волны, толкает некоторых ученых на признание «свободы воли» у электрона (?), то есть на отрицание причинности явлений, на связь науки с мистикой.

Другие ученые докатываются до отрицания закона сохранения энергии; или, неправильно истолковывая эквивалентность массы и энергии, провозглашают возможность превращения массы в энергию или энергии в массу; или же поговаривают о принципиальной невозможности выразить строение молекул; или пророчествуют о надвигающейся «тепловой смерти» вселенной и т. д., и т. п.

¹ В. И. Ленин, Сочинения, т. 14, изд. 4, «Материализм и эмпириокритицизм», стр. 293—294.

Механистическому пониманию природы прошлых веков противопоставляется, как это подметил В. И. Ленин, «математическое понимание», лишенное физического смысла. Так, один из «столпов» современной западной физической науки (Йордан) провозглашает: «Атом — это лишь система математических формул» (?!). Другой «столп науки» (Джинс) утверждает: «Все предметы и физические сущности (например, электрон) — покровы, в которые мы драпируем математические символы, чтобы сделать природу постигаемой». В физике бог создает математику, а люди все остальное» (?!). Научные теории не только сопровождаются ложными философскими выводами, но и, наоборот, создаются на основе этих выводов. Все это мракобесие объясняется социальным заказом буржуазного мира к своей классовой науке: «уничтожить» материю, приостановить во что бы то ни стало победное шествие диалектико-материалистического миропонимания, усилить позиции идеалистической философии, вернуть человечество назад к фидеизму (религии), к идее сотворения мира актом божественной воли. И не случайно тот же Йордан и другие «корифеи» науки провозглашают:

«Религии может быть предоставлено жизненное пространство без противоречия с наукой» (?!).

«В свете новейших физических теорий тезис о творце мира обладает весьма живым смыслом» (?!).

«Логичнее всего постулировать сотворение мира из ничего актом божественной воли» (?!).

«Наступает окончательная невозможность точного знания, фундаментальная неопределенность, за которую нам не дано выйти» (?!).

Один из прогрессивных западных ученых охарактеризовал эти высказывания как «сочетание паралича разума с пьяной фантазией».

Однако все эти реакционно идеалистические потуги некоторых западных «философствующих» ученых и надевших на себя «ученую мантию» философов обречены на неизбежный провал. Современная наука, как это отмечал еще В. И. Ленин, продолжает мучиться в родах: она рождает диалектический материализм, неуклонно развиваясь в сторону подтверждения и торжества диалектико-материалистического миропонимания. Автор попытался показать, что каждый раз прогресс в развитии научных представлений имел место тогда, когда ученые при решении научных проблем становились

стихийно или сознательно на диалектико-материалистические позиции. Велики в этом смысле заслуги нашей отечественной науки. Для русских ученых дореволюционного периода (Ломоносов, Менделеев, Бутлеров) и для многих современных зарубежных это становление имело и имеет стихийный, бессознательный характер. Иное для советских ученых, работа которых освещена светом марксистского философского материализма, светом диалектического метода решения научных проблем. Прогрессивная роль советских ученых в решении современных проблем строения атома, ядра, молекул (отмеченная нами по вполне понятным причинам далеко не в полной мере) исключительно велика. Без этой роли нам не удалось бы, например, овладеть секретом различных методов производства атомной энергии в сроки куда более быстрые, чем то предрекали буржуазные ученые. Эта роль будет, несомненно, все возрастать, и можно высказать твердую уверенность в том, что наша советская наука внесет решающий вклад в раскрытие тайн мироздания и бытия.

СПРАВОЧНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Число Авогадро (N_0) = $6,023 \cdot 10^{23}$. Число молекул в грамм-молекуле (моле) любого вещества в газообразном состоянии (или число атомов в грамм-атоме).

Малая калория (кал) — количество теплоты, необходимой для нагревания 1 г воды на 1°C (от $14,5^\circ$ до $15,5^\circ$).

Большая калория или килокалория (ккал). Величина в 1000 раз большая.

Эрг — работа, совершаемая одной диной на пути в 1 см (дина — сила, необходимая для сообщения массе 1 г ускорения в 1 см/сек^2).

Джоуль — единица энергии, равна 10^7 эргов.

1 кал = $4,1855 \cdot 10^7$ эргов; 1 ккал = $4,1855 \cdot 10^{10}$ эргов = $4,1855 \cdot 10^3$ дж.

Электронвольт (eV) — кинетическая энергия, приобретаемая электроном при его перемещении в поле с разностью потенциалов в 1 вольт

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эргов.}$$

Мегаэлектронвольт (MeV) $1\,000\,000 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-6} \text{ эргов}$

$$1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{13} \text{ дж.}$$

Для сравнения двух последних единиц энергии с единицами теплоты (килокалориями), относимыми обычно к грамм-молекуле вещества, содержащей $6,023 \cdot 10^{23}$ частиц (число Авогадро), величину электронвольта в эргах умножают на число Авогадро и делят на эквивалент (в эргах) килокалории:

$$\text{eV} = \frac{1,602 \cdot 10^{-12} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{4,1855 \cdot 10^{10}} = 23,05 \text{ ккал/моль.}$$

Ангстрем ($\text{\AA}$) — малая мера длины = 10^{-8} см.

ЛИТЕРАТУРА

А. По периодической системе элементов

1. Д. И. Менделеев, Периодический закон химических элементов, ОНТИ, 1934.
2. «Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение». Сборник статей, Госполитиздат, 1927.
3. «Д. И. Менделеев — великий русский химик». Сборник статей под ред. А. Ф. Капустинского, «Советская наука», 1949.
4. В. И. С п и ц ы н, Периодический закон Менделеева, «Природа», 1955, № 2.
5. С. З. Р о г и н с к и й, Периодическая система элементов в свете последних исследований, изд. «Знание», 1952.
6. Б. В. Н е к р а с о в, Курс общей химии, гл. I и VI, Госхимиздат, 1948.
7. Н. П. А г а ф о ш и н, Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Строение атома, Учпедгиз, 1951.
8. Н. П. А г а ф о ш и н, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и строение атома, «Химия в школе», 1951, № 4.
9. О. Н. П и с а р ж е в с к и й, Д. И. Менделеев, изд. «Молодая гвардия», 1949.

Б. По строению атома и атомной энергии

1. К. Н. Е л и з а р о в, Основы учения о строении атома в курсе физики средней школы, Учпедгиз, 1953.
2. М. И. К о р с у н с к и й, Атомное ядро, Гостехиздат, 1952.
3. А. Б е р т е л о, От атома к атомной энергии, Госинлитиздат, 1948.
4. Аи. Н. Н е с м е я н о в, Меченые атомы, ГТТИ, 1952.
5. В. А. Л е ш к о в ц е в, Атомная энергия, ГТТИ, 1954.
6. И. А. Н а у м е н к о, Атомная энергия и ее использование, изд. ДОСААФ, 1954.
7. Большая советская энциклопедия, т. 3. Статьи: «Атом», «Атомное ядро», «Атомная энергия».
8. В. И. Г о л ь д а н с к и й, Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева, АН СССР, 1953.
9. Б. В. Н е к р а с о в, Курс общей химии, гл. XVI, Госхимиздат, 1948.

10. А. А. Жуховицкий, Меченые атомы, изд. «Знание», 1955.

11. А. И. Бродский, Физическая химия, гл. I—II—III, Госхимиздат, 1948.

12. И. П. Селинов, Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и некоторые вопросы атомной физики, «Успехи физических наук», т. XLIV, вып. 4, 1951.

В. По строению веществ и теориям химической связи

1. К. В. Астахов и Л. М. Сморгонский, Развитие и современное состояние учения о валентности, «Химия в школе», 1951, № 1.

2. Н. П. Агафшин, Природа валентности и механизм образования межатомных связей, «Химия в школе», 1953, № 1.

3. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, гл. III.

4. Китайгородский, Порядок и беспорядок в мире атомов, АН СССР, 1954.

5. «Состояние теории химического строения в органической химии», АН СССР, 1954.

6. А. И. Бродский, Физическая химия, гл. III—IV—V—VI, Госхимиздат, 1948.

7. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1951.

8. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии (Введение, стр. 1—152), Госхимиздат, 1954.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие	4
Введение.	7
Глава 1. Зарождение и развитие учения об атоме и элементе. Первые попытки систематизации элементов	13
Глава 2. Выявление Д. И. Менделеевым всеобщей взаимосвязи между элементами. Открытие им периодического закона	33
Глава 3. Конструкция периодической системы. Значение ее	49
Глава 4. Главнейшие физические и химические явления на рубеже XIX—XX вв.	66
Глава 5. Естественная радиоактивность. Радиоактивные семейства. Законы радиоактивности. Методы установления ее	86
Глава 6. Теории строения атома в их последовательном развитии. Квантование энергии электронов	106
Глава 7. Связь периодической системы со строением атомов. Изменение свойств атомов и ионов по периодической системе	128
Глава 8. Квантово-механические представления о природе электрона и о строении атома.	155
Глава 9. Первые ядерные превращения. Открытие искусственной радиоактивности.	161
Глава 10. Теория строения ядер атомов. Закономерности изотопии. Методы получения атомной энергии	179
Глава 11. Новые элементы периодической системы и их свойства	205
Глава 12. Философское (мировоззренческое) значение периодической системы элементов	215
Глава 13. Теории химической связи	223
Глава 14. Свойства химической связи	238
Глава 15. Поляризация ионов. Межмолекулярное взаимодействие	252
Глава 16. Координативная связь. Комплексные соединения. Водородная связь	262
Глава 17. Строение веществ	287
Глава 18. Типы кристаллических решеток	307
Заключение	328
Справочные величины	332
Литература	333
	335

Николай Петрович Агафощин
Избранные главы общей химии
Редактор Н. И. Позднякова
Обложка художника А. Г. Кобрин
Художественный редактор П. В. Любарский
Технический редактор С. Г. Джитиев

Сдано в набор 6/IX 1955 г. Подписано к печати
13/II 1956 г. 84×108¹/₃₂. Печ. л. 21 (17,22) + 0,96 вкл.
Уч.-изд. л. 16,77 + 0,65 вкл. Тираж 15 000 экз.
А00269 Зак. № 4508.
Учпедгиз Москва Чистые пруды. 6.

Отпечатано с матриц 3-й тип «Красный пролетарий» в Горьк обл тип., г. Горький, ул. Фигнер, 32.
Цена без переплета 4 р. 90 к. Переплет 80 к.