

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Под общей редакцией: А. Д. Архангельского, В. Ф. Ка  
В. А. Костицына, Н. К. Кольцова, П. П. Лазарева и Л. А. Тарасе

У КНИГА 20

ЖАН ПЕРРЕН

А Т О М Ы

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЖАН ПЕРРЕН

# АТОМЫ

ПЕРЕВОД С ФРАНЦУЗСКОГО  
И. А. СОКОЛОВА  
С ПРЕДИСЛОВИЕМ АВТОРА  
К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ  
*с 16 рисунками в тексте*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА.

1924г



Гос. публичная  
научно-техническая  
библиотека СССР

664844  
63

H  
2566  
~20



## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

Эта небольшая книга переводилась на различные языки, и я не считал нужным давать к переводам особые предисловия. Но наши русские друзья поймут, что мне бы хотелось выразить то волнение, которое я испытал, получив возможность хотя бы слабого участия в деле взаимного понимания и братства, которое всегда и всюду было целью стремлений лучших людей.

После пережитых тяжелых испытаний, я счастлив выразить пожелание, чтобы дружеское сотрудничество русских и французских работников скорее сделалось легким и плодотворным в той области научного исследования, где человечество когда-нибудь найдет средство против бедствий и страданий.

*Jean Perrin*

---

ПРЕДИСЛОВИЕ <sup>1)</sup>.

В прогрессе физических наук сыграли значительную роль два рода умственной деятельности, оба принадлежащие к сфере инстинктов.

Уже у ребенка обнаруживается один из этих инстинктов, когда, схватив какой-нибудь предмет в руки, он хорошо знает, что произойдет в том случае, если он его выпустит.

Может быть, ему никогда еще не приходилось держать именно этот предмет, и тем более точь-в-точь так, как в данный момент; но он припоминает то общее, что есть сейчас в его мускульных ощущениях, с ощущениями, которые он испытывал, когда держал в руках предметы, которые падали; когда он разжимал руки.

Такие люди, как Галилей и Карио, обладали высшей степенью этого чувства аналогии; они сумели создать энергетику путем смелых и разумных обобщений данных опыта и ощущений.

Прежде всего они заметили, как замечаем мы все, не только падение предмета при выпускании из рук,—но также и то, что, упав на землю, сам собой этот предмет не подымется.

Нужно оплачивать подъем тела и платить тем дороже, чем поднимающееся тело тяжелее и чем выше оно поднимается. Настоящей платой здесь, конечно, не будут деньги, а какой-то действительный „расход“ во внешней обстановке (понижение уровня воды, сжигание угля, химическое изменение в гальваническом элементе), которое приходится иной раз оплачивать и деньгами.

Раз это установлено, нужно выработать способы оплачивать подъем груза по возможности дешевле. Мы знаем, например, что, заставив опускаться 100 килограммов на 10

<sup>1)</sup> Оригинал посвящен автором памяти Поля Бернара. *Перев.*

метров, можно поднять 1 тонну (=1000 килограммов) на высоту 1 метра; но нельзя ли построить такой механизм, который позволил бы за ту же плату (опускание 100 килограммов на 10 метров) поднять 1200 килограммов на 1 метр?

Галилей понял, что это значило бы, что в некоторых условиях 200 килограммов могут подняться на высоту 1 метра без всяких изменений во-вне—„даром“. И если мы не верим в возможность этого, мы должны признать эквивалентность в работе механизмов, производящих подъем одного груза ценой опускания другого.

Точно так же, если мы будем плавить лед, смешивая его со ртутью, нагретой предварительно до 100° и охлаждающейся, следовательно, до нуля, то мы всякий раз обнаружим, что килограмм ртути обратит в воду 42 гр. льда. Нагревание льда при этом может производиться путем непосредственного соприкосновения со ртутью или же лученспусканием. Существенно только, чтобы ртуть охладилась со 100° до нуля, а лед растаял. (Очевидно, что в подобных наблюдениях заключается содержание всей калориметрии.) Еще более поучительны опыты, где опускание грузов, производя трение, заставляет нагреваться ртуть или воду (опыты Джоуля). Как бы мы ни изменяли механизм, связывающий эти два явления (падение грузов и нагревание), мы всегда получим 1 большую калорию, если опустим 428 килограммов на 1 метр.

Таким образом сложился первый принцип термодинамики, которому, по моему мнению, можно дать такое выражение:

Если при помощи какого-нибудь механизма удастся связать два явления таким образом, что одно из них происходит за счет другого, то, как бы мы ни меняли устройство механизма, но может случиться, что за счет одного из этих явлений произойдет, кроме ожидаемого явления, еще новое, получаемое „даром“ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Если такое добавочное явление имеется, то оно должно происходить без внешних затрат (как, например, изотермическое сжатие или расширение идеального газа—по закону Джоуля). Но в таком случае, все равно, „даром“ ничего не получается.

Не вдаваясь в детали, укажем, что прием такого же рода был применен Садн Карно, который, исходя из основного свойства работы любой тепловой машины, обратил внимание на то, что получение работы в этом случае всегда сопровождается „переходом тепла от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой“. Известно, что из этого наблюдения, путем надлежащих рассуждений, вывели второй принцип термодинамики.

Для того, чтобы вывести тот или другой из этих принципов, пользовались аналогиями, обобщали результаты опыта, но при всех рассуждениях имели дело с явлениями, которые можно было наблюдать, или с опытами, которые можно было произвести. Остальное было совершенно прав, когда говорил, что в энергетике не пользуются гипотезами. Разумеется, изобретатель новой машины утверждает, что она не будет создавать работы из ничего—„даром“, и в этом можно будет тотчас убедиться на опыте; никто и не назовет гипотезой утверждение, которое может быть проверено на опыте.

Но бывают случаи, когда, наоборот, именно гипотеза является инстинктивной и плодотворной. Изучая машину, мы не можем ограничиться изучением видимых ее частей, которые для нас представляли бы всю реальность, если бы мы не могли разобрать машины. Конечно, нам лучше всего представляются именно доступные зрению части, но мы стараемся отгадать также, какие скрытые внутри машины колесики или другие приспособления производят видимые движения.

Другая форма интуитивного понимания явлений и есть именно та, где угадывается существование или свойства предметов, находящихся еще по ту сторону нашего сознания, где видимая сложность объясняется невидимой простотой; именно эта форма мышления и создала, гением людей, подобных Дальтону и Больцману, атомистику, изложению которой и посвящена эта книга.

Само собой разумеется, что интуитивная метода не ограничивается атомистикой, как и индуктивная метода не замыкается в энергетике. Быть может, придет время, когда атомы, доступные непосредственному ощущению, сделаются

столь же легкими для изучения, как теперь микробы. Дух теперешних атомистов переселится тогда в умы тех из наших потомков, которые унаследуют способность отгадывать дальнейшую скрытую структуру вселенной за пределами действительности, доступной опыту, пределы которого так расширились.

Я не буду превозносить одну методу исследования в ущерб другой, как это часто делают. Конечно, за эти последние годы интуиция торжествовала над индукцией настолько, что даже сама энергетика воспользовалась статистическими приемами, заимствованными из атомистических представлений. Но такая плодотворность атомистического учения может оказаться преходящей, и для меня нет ничего невероятного в том, что в будущем мы явимся свидетелями торжества воззрений, в которых не будет места никакой гипотезе, которую нельзя было бы доказать на опыте.

\* \* \*

Хотя, быть может, в этом не было никакой логической необходимости, но индукция и интуиция всегда связывались с воззрениями, сложившимися еще у греческих философов: о пустоте вселенной (или ее прерывности) и сплошности (непрерывности) мира.

По этому поводу мне хотелось бы сделать несколько замечаний не столько для читателя, начинающего читать эту книгу, сколько для прочитавшего ее; эти замечания могут объективно подтвердить некоторые чисто логические выводы математиков.

Мы все знаем, как, не давая еще точного определения, разъясняют начинающим идею непрерывности. Им чертят красивую кривую и, прикладывая к ней линейку, говорят: „Вы видите, что во всякой точке этой кривой есть касательная“. Или, желая дать абстрактное понятие об истинной скорости точки в каком-нибудь пункте ее траектории, говорят: „Вы понимаете, конечно, что средняя скорость между двумя соседними точками перестает изменяться ощутительным образом при бесконечном сближении точек“. И действительно, очень многие, припоминая, что в движениях, к которым они привыкли, было что-то подобное, не видят в этом больших затруднений.

Но математики, конечно, давно поняли недостаток строгости в этих „доказательствах“, называемых геометрическими; поняли, как наивно было бы доказывать, проводя на доске кривую, что всякая непрерывная функция имеет производную. Ведь, на самом деле, как ни просты функции, имеющие производную, как ни легко излагать учение о них, они представляются лишь исключениями; или, выражаясь более геометрически, кривые, не имеющие касательной, являются правилом, а правильные кривые, вроде круга, суть весьма частные, хотя и очень интересные случаи.

На первый взгляд эти ограничения представляются чистой игрой ума, очень интересной, но искусственной и бесплодной, до которой довела ученых мания определять все с совершенной точностью. Очень часто те, которым твердят о кривых, не имеющих касательной, или о функциях, не имеющих производной, начинают думать, что в природе, очевидно, не встречается таких сложных отношений, и она не подает никакого повода для такого рода мыслей.

На самом деле, однако, справедливым оказывается именно противоположное: математическая логика удержала математиков в такой близости к реальности, о какой не давали понятия представления физиков. Это легко понять, если размыслить над некоторыми чисто опытными фактами, не задаваясь идеей упрощения.

Такие факты представляются в изобилии при изучении коллоидов. Будем наблюдать, например, хлопья, получающиеся в мыльной воде, если к ней подсыпать соли. Издали очертания хлопьев могут показаться вполне определенными, но, если мы взглянем на них поближе, то всякая определенность исчезнет. Глаз не сумеет провести касательную в какой-нибудь точке; прямую, которую мы при первом взгляде были бы готовы назвать касательной, при большем напряжении внимания с таким же правом можно считать перпендикуляром или секущей по отношению к контуру. Если взять лупу или микроскоп, то неуверенность только увеличится, и чем большее увеличение мы возьмем, тем больше увидим новых извивов; у нас не будет того определенного, успокаивающего впечатления, какое производит, например, стальной, гладко полированный шарик. И если шарик может служить для нас моделью классической непрерывности, то хлопья

мыла будут служить, с полным логическим основанием, иллюстрацией более общего понятия о непрерывных функциях, не имеющих производных.

Нужно заметить, что неопределенность при определении положения касательной плоскости к некоторому контуру не совсем того порядка, как неопределенность, с которой мы встретились бы, если бы вздумали провести, например, касательную в какой-нибудь точке береговой линии Бретани, пользуясь для этого картой того или другого масштаба. Сообразно с масштабом, положение касательной менялось бы, но в каждой точке можно провести только одну касательную. И это потому, что карта есть лишь условный чертеж, где уже по построению всякая линия имеет касательную. Напротив, для наших хлопьев характерно (как и для берега, если вместо того, чтобы изучать его очертания по карте, мы рассматривали бы его непосредственно с более или менее далекого расстояния) именно то, что, в каком бы то ни было масштабе, мы подозреваем в структуре такие детали, которые абсолютно не позволяют придать касательной какого-либо определенного положения.

Равным образом, мы остаемся в области реальности, доступной опыту, когда, приближая глаз к микроскопу, видим броуновское движение, волнующее каждую частицу эмульсии, плавающую в жидкости. Для того, чтобы провести касательную к ее траектории, мы должны были бы найти, хотя приблизительно, предельное положение прямой, соединяющей два положения частицы, взятые в два момента времени, очень близкие друг к другу. Но, поскольку позволяет судить опыт, это направление меняется положительно сумасшедшим образом по мере того, как мы уменьшаем промежуток времени, разделяющий эти моменты. Таким образом у непредубежденного наблюдателя в процессе наблюдения сложится мысль, что здесь перед ним функция, не имеющая производной, а не кривая, имеющая касательную.

Я говорил пока о контуре или о кривой, так как обыкновенно пользуются кривыми, чтобы на них выразить понятие о непрерывности. Но было бы логически равноценным, а с физической точки зрения даже и более общим, рассматривать изменение от точки к точке какого-нибудь

другого свойства материи, например, плотности или цвета. И в этом случае мы встретились бы с совершенно подобными сложностями.

По классическому представлению, мы можем разложить всякий предмет на столь мелкие части, что они будут практически однородными. Другими словами, считается, что по мере постепенного сжатия контура, различия в свойствах материи внутри этого контура делаются все менее и менее резкими.

Однако, если такое представление и не опровергается опытом, то все же можно сказать, оно крайне редко подтверждается наблюдаемыми фактами. Наш глаз тщетно будет искать практически однородную область, хотя бы и чрезвычайно малую, на поверхности руки, письменного стола, деревьев или почвы. И если бы нам показалось возможным отграничить достаточно однородную площадку, положим, на поверхности древесного ствола, то достаточно подойти поближе, чтобы разглядеть на коре дерева предполагавшиеся детали и заподозрить существование еще новых более мелких деталей. Если наш глаз не в силах уже различить их, мы прибегаем к лупе или микроскопу; и тогда, наблюдая при возрастающем увеличении выбранные нами участки, мы открываем на них все новые и новые детали, и, наконец, дойдя до предела возможного увеличения, мы видим изображение дифференцированным значительно больше, чем то, которое мы наблюдали невооруженным глазом. Живая клетка, например, совсем не однородна: в ней можно различить сложную структуру, состоящую из нитей и зерен, плавающих в неоднородной плазме; глаз угадывает там еще какие-то особенности, которые он бессилен воспринять более определенно. Таким образом, кусочек материи, который, как мы рассчитывали сначала, мог бы оказаться однородным, на самом деле оказывается „бесконечно губчатого“ строения, и для нас не остается никакой надежды отыскать в конце концов „однородный“ или, по крайней мере, такой кусочек вещества, свойства которого изменялись бы от точки к точке в правильной последовательности.

Не нужно думать, что только живая материя представляется нам бесконечно губчатой, бесконечно дифференциро-

ванной. Обуглив только что изученный нами кусочек коры, мы получаем кусочек древесного угля с бесчисленными порами. Не легко разложить на малые однородные части почву, горные породы. И, пожалуй, единственными образчиками вещества, непрерывного в своих свойствах, окажутся кристаллы вроде алмаза, жидкости вроде воды и газы. Таким образом понятие непрерывности составлено нами в результате совершенно произвольного подбора и сопоставления данных опыта.

Впрочем, следует помнить, что, несмотря на то, что внимательное исследование заставляет нас вообще считать строение изучаемых объектов в высшей степени неправильным, мы можем с пользой для дела приблизительно представить свойства их при помощи непрерывных функций. Хотя дерево бесконечно губчато, но мы говорим о поверхности бревна, которую нужно обстругать, или об объеме воды, вытесненном обрубок, как о чем-то непрерывном. Можно будет иной раз сказать, с некоторой дозой преувеличения, что правильная непрерывность может служить изображением явлений, подобно тому как листок олова, которым мы вздували бы обернуть губку, воспроизводит бы ее контуры в общих чертах, не следуя за тонкими и сложными ее извивами.

\* \* \*

Не будем, однако, ограничиваться данными, которые получаются нами от непосредственного созерцания вселенной. Если мы припишем материи бесконечно зернистую структуру, как того требуют результаты, добытые атомистикой, то мы увидим, как совершенно своеобразно изменяются пределы возможности строгого приложения к действительности понятия о математической непрерывности.

Припомним, например, как определяется средняя плотность сжимаемого вещества (например, воздуха) в данной точке и в данный момент. Представляют некоторую сферу объема  $v$  с центром в этой точке, содержащую в данный момент массу  $m$ . Частное  $\frac{m}{v}$  есть средняя плотность внутри этой сферы, а предел этого отношения называют истинной плотностью в данной точке. Это равносиль-

но утверждению, что в данный момент средняя плотность внутри малой сферы постоянна, если только мы не выходили из известных пределов объема. Средняя плотность может оказаться несколько различной, если один раз мы будем брать сферу в 1000 куб. метров, а в другой раз в 1 куб. см; но в случае изменения размеров сферы от 1 куб. см до 1 куб. мм она не изменится более, чем на  $\frac{1}{1000000}$ .

Но и в этих пределах рассматриваемых объемов будут иметь место неправильные изменения плотности, порядка одной миллиардной (при чем отклонения от среднего значения весьма зависят от движений, существующих в нашем веществе).

Будем, далее, уменьшать объем. Колебания плотности не только не выравниваются, но сделаются еще значительнее и еще беспорядочнее. Возьмем размеры сферы в  $\frac{1}{10}$  куб. микрона (в таких малых объемах весьма сильно дает себя чувствовать Броуновское движение), — колебания плотности могут достигь (для воздуха) размера  $\frac{1}{1000}$  средней величины плотности; если размеры сферы сделаются в  $\frac{1}{100}$  куб. микрона, то колебания дойдут до значения в  $\frac{1}{5}$  средней плотности.

Сделаем еще шаг: радиус сферы принимает размеры радиуса молекулы. Тогда, вообще говоря (в случае газа), наша сфера окажется в междумолекулярном пространстве, а, стало быть, средняя плотность делается равной нулю: истинная плотность в данной точке также равняется нулю. Но может оказаться (с вероятностью приблизительно 1:1000), что точку мы выбрали как раз внутри молекулы; тогда средняя плотность окажется сравнимой с плотностью воды, то-есть окажется в 1000 раз большей, чем то, что мы поверхностно считали истинной плотностью газа.

Уменьшим еще размеры нашей сферы. За исключением крайне редких случаев, она будет продолжать находиться попрежнему в пустоте — так как и строение атома прерывно: — истинная плотность в данной точке опять оказывается равной нулю. Но в одном случае из миллиона равно возможных выбранная нами точка может оказаться внутри

корпускулы, или центрального ядра атома; тогда плотность для сферы чрезвычайно малого радиуса возрастет до громадной величины и делается в несколько миллионов раз большей, чем плотность воды. Если сфера будет продолжать сокращаться, то, может быть, мы будем находиться в области непрерывного, до достижения ею нового порядка малости, но, вероятнее всего (а особенно для области ядра, где радиоактивные явления заставляют предположить крайнюю сложность строения), средняя плотность скоро достигнет опять значения нуля и сохранит его при дальнейшем сокращении; равным образом истинная плотность, за исключением некоторых весьма редких точек, где она будет иметь значения большие, чем в предыдущих случаях, будет равняться нулю.

Короче говоря, результат, к которому приводит нас атомистика, следующий: плотность вещества повсюду нуль, за исключением бесконечного числа особых точек, где она имеет бесконечно большое значение <sup>1)</sup>.

Подобного рода рассуждения можно было бы вести для всякого рода свойств, каковы, напр., скорость, давление, температура, которые кажутся нам непрерывно и закономерно изменяющимися. Эти свойства также окажутся все более и более неправильными по мере того, как мы будем увеличивать масштабы той, все-таки мало совершенной, модели какую мы составляем себе относительно вселенной. Плотность, как мы видели, была равна нулю почти во всех точках пространства; выражаясь общёе, всякая функция, которая изображает изучаемое нами физическое свойство (допустим, электрический потенциал), представит в междумолекулярном пу-

<sup>1)</sup> Я упростил вопрос. На самом деле, в выражение плотности должно входить время, и средняя плотность, если мы ее определяем для малого объема  $V$ , окружающего данную точку в данный момент, должна вычисляться для некоторого малого промежутка времени  $\tau$ , включающего и этот момент. Средняя масса, содержащаяся в объеме  $V$ , за этот

промежуток  $\tau$ , имеет выражение  $\frac{1}{\tau} \int_0^\tau m dt$ , а средняя плотность есть вто-

рая производная от массы по объему и по времени. Ее изображение в виде функции двух переменных дало бы бесконечно извилистую поверхность.

стом пространстве континуум с бесконечным числом особых точек, научить которые нам должны помочь математики <sup>1)</sup>.

Бесконечно раздробленная материя, разрывающая своим мельчайшими звездами сплошной эфир,—вот представление, которое мы могли бы составить о вселенной, если бы забыли слова Ропи (I.-H. Rosny aîné), что любая, самая широкая формула, будучи бессильной обнять безграничное разнообразие явлений, роковым образом теряет всякое значение, когда ее приходится расширять за те пределы, внутри которых сложилось наше познание.

Рассмотрев непрерывно уменьшающуюся сферу, мы могли бы распространить наши рассуждения на случай сферы, бесконечно расширяющейся, захватывающей последовательно всю нашу планету, всю солнечную систему, неподвижные звезды, область туманностей. И мы снова приходим к представлению, ставшему привычным и которое, по словам Паскаля, сводится к тому, что человек „подвешен между двумя бесконечностями“.

\* \* \*

Читатель поймет, почему я посвятил этот труд моему покойному другу. Он научил меня тому разумному энтузиазму, неустанной энергии и культу красоты, которые дают силу в научных исследованиях. Он был в рядах тех, чей светлый ум умеет созерцать природу „в ее высшем и совершенном величии“.

Декабрь 1912 г.

---

<sup>1)</sup> Те, кто интересуется этим вопросом, с пользой прочтут сочинения Э. Бореля, в особенности его прекрасную лекцию: „Молекулярные теории и математика“ (вступительная лекция в Гауссепском Университете и в *Revue générale des sciences*, ноябрь 1912), в которой выясняется, каким образом математический анализ, который был создан для потребностей физики непрерывного, должен быть подновлен теперь для потребностей физики прерывного.

# А Т О М Ы

## ГЛАВА ПЕРВАЯ.

### Атомная теория и химия.

#### Молекулы.

Около двадцати пяти веков уже прошло с тех пор, как на берегах божественного моря, где только что отзвучали песни аэдов (певцов), философы учили, что меняющаяся Материя состоит из неразрушимых, находящихся в непрерывном движении ядер, которые в течение веков рукою Случая или Судьбы сложились в формы привычных нам тел. Но мы почти ничего не знаем об этих первых теориях. Ни Моех Сидонский <sup>1)</sup>, ни Демокрит из Абдеры, ни его друг Левкипп <sup>2)</sup> не оставили нам каких бы то ни было отрывков, которые дали бы возможность судить, насколько их построения ценны с научной точки зрения. И в великолепной поэме, относящейся к значительно более позднему времени, в которой Лукреций излагает учение Эпикура <sup>3)</sup>, мы не находим никакого ключа к пониманию того, какими фактами или рассуждениями руководилась интуиция греческих философов-атомистов.

1. — Постоянство веществ, составляющих смесь. — Заметим, что предположение о прерывной структуре такого вещества, которое, как например, вода, представляется совершенно

<sup>1)</sup> Моех — легендарный финикийский философ, у которого заимствовал якобы атомистическое учение Демокрит. *Примеч. перев.*

<sup>2)</sup> Левкипп, о жизни которого не дошло почти никаких сведений, был учителем (и другом?) Демокрита, жившего 460—350 г.г. до Р. Х.

*Примеч. перев.*

<sup>3)</sup> Лукреций Кар (99—55 до Р. Х.) в форме поэмы, озаглавленной им „De rerum natura“ (О природе вещей), изложил учение Эпикура (342—271 до Р. Х.). *Примеч. перев.*

однородным, могло возникнуть из размышления над самыми обычными свойствами растворов (не будем смущаться тем, что исторический ход развития такого представления мог быть совершенно другим). Растворив, например, сахар в воде, мы говорим, что в растворе есть и вода и сахар, хотя в сладкой воде нельзя указать какую-нибудь часть, которая отличалась бы от другой. Если влить немного брома в хлороформ, то получится вполне однородная жидкость, в которой, однако, всякий распознает присутствие и брома и хлороформа по их запаху и цвету.

Все это было бы совершенно понятным, если бы оказалось, что эти тела продолжают существовать в жидкостях одно около другого так, как существуют одни подле других мельчайшие крупинки порошкообразных тел, которые иной раз могут показаться и неразличимыми, но присутствие которых можно так или иначе констатировать (по вкусу, напр., или по цвету, как то можно было бы сделать, если бы кому-нибудь вздумалось тщательно смешать тончайшую сахарную пудру с серным цветом). Равным образом наличие свойств брома и хлороформа в жидкости, полученной смешением этих двух жидкостей, может быть, думаем мы, зависит от присутствия в ней одних подле других мельчайших частичек одного сорта (несколько не измененных в своих свойствах), которые, взятые отдельно, образовали бы снова бром, и частичек другого сорта, которые, будучи взяты опять-таки отдельно, образовали бы хлороформ. Такие элементарные частички, такие молекулы должны присутствовать во всех смесях, где можно распознать наличие брома и хлороформа, и только их крайняя малость не позволяет нам воспринимать каждую из них индивидуально. Более того, бром (или хлороформ) тело чистое, в том смысле, что наблюдения не позволяют распознать в нем каких-либо составляющих; мы думаем поэтому, что молекулы брома построены из одной субстанции.

Может быть, частички эти могли бы быть разных размеров, как крупинки сахарной пудры или серного цвета; они могли бы быть даже крошечными капельками, способными делиться и разбиваться, не меняя своей природы. В таком взгляде мы встречаемся с некоторой неопределенностью, как и во многих других случаях в физике, где

возникает необходимость высказать более точно в деталях гипотезу, намеченную сначала в весьма неясных чертах. При этом логически развивают до самого конца следствие из каждой детали, представляющейся нашей мысли. От большей части таких частных предположений приходится отказываться, так как мы должны согласовать их с данными опыта; если мы увидим ясно их бесплодность, тогда нет больше оснований принимать их во внимание.

2.— Каждое химическое вещество состоит из строго определенного сорта молекул.—В данном случае одно из возможных предположений оказалось плодотворным. Предположим, что молекулы, из которых складывается тело, чисто химически, все совершенно тождественны между собой и остаются такими же во всякой смеси, в которую вводят это тело. И в жидком бромѣ, и в его парах, и в растворе брома при любом давлении, при любой температуре,— одним словом, во всех обстоятельствах, где мы можем распознать бром, вещество брома при достаточном увеличении распалось бы для нас на отдельные, тождественные между собой, молекулы. Эти молекулы существуют даже в твердом состоянии тела, в виде частиц, собранных вместе, но не теряющих вследствие этого своей индивидуальности; их можно отделить одну от другой, не разрушая их (молекулы твердого тела в этом отношении отличаются от кирпичей, связанных цементом в стену: при разрушении стены отдельные кирпичи могут разбиться, но, расплавляя или испаряя твердое тело, мы в новом состоянии найдем такие же молекулы, ставшие независимыми друг от друга и подвижными).

Из того факта, что чистое тело состоит из молекул одного определенного сорта, не следует обратно, что мы смогли бы составить химически чистое тело из любого сорта молекул, не примешивая к нему молекул другого сорта. Только этим и можно объяснить, например, свойства оригинального газа—перекиси азота; газ этот не подчиняется закону Бойля-Мариотта; его красный цвет делается более насыщенным, когда он распространяется по большему объему. Эти свойства объясняются во всех деталях предположением, что перекись азота на самом деле представляет из себя смесь, притом в переменной пропорции, двух газов, из которых один красный, а другой бесцветный. Можно, конечно,

думать, что каждый из этих газов состоит из молекул одного определенного сорта, но на деле до сих пор не удалось разделить друг от друга эти два сорта молекул, т.-е. приготовить химически чистыми красный газ и газ бесцветный. При попытке отделения одной части от другой, например, когда увеличивается, как будто, пропорция красного газа, оказывается, что сейчас же за счет этого газа появляется новое количество бесцветного, и это явление происходит до тех пор, пока не установится снова определенная пропорция, отвечающая данной температуре и давлению <sup>1)</sup>.

Может случиться, вообще, что какое-нибудь тело распознается и характеризуется нами как смесь других, но тем не менее мы не умеем изолировать в чистом виде взаимно растворяющиеся и перемешивающиеся вещества, находящиеся в состоянии взаимного равновесия. Хотя химики не в состоянии выделить из водяного раствора, содержащего одновременно сернистую и угольную кислоту, эти два соединения, каждое в отдельности, но они с уверенностью говорят о наличии здесь обоих этих веществ. Следовательно, по нашей гипотезе, всякой химической индивидуальности, признаваемой существующею, должен соответствовать определенный сорт молекул, и, обратно, всякому сорту молекул должно соответствовать химическое вещество, которое можно индивидуализировать, хотя изолировать его от других не всегда удается. Разумеется, мы не делаем предположения, что молекулы, образующие химическое вещество, неделимы, что они „атомы“ <sup>2)</sup>.

Наоборот, вообще говоря, мы должны считать, что они могут делиться на части. Но тогда исчезнут и свойства вещества, по которым мы узнавали его химическую индивидуальность, и поселятся новые, которые будут характери-

<sup>1)</sup> Подробное исследование заставляет рассматривать молекулу бесцветного газа как состоящую из соединения двух молекул красного газа; эти два газа имеют химические формулы (смысл которых будет далее выяснен)  $N_2O_4$  и  $NO_2$ .

{Согласно последней формуле, веществу, называемому автором „перекись азота“ (peroxyde d'azote), дают название двуокиси азота (Ср. Менделеев, „Основы химии“, 8 изд., стр. 110). *Перев.*}

<sup>2)</sup> В буквальном переводе с греческого слово *ατομος* значит неразрезаемый = „неделимый“. *Перев.*

зовать новое вещество, молекулами которого и будут части прежней молекулы <sup>1)</sup>.

Одним еявом, мы предполагаем, что любое тело, представляющееся нам однородным, может при достаточном увеличении разрешиться в скопление вполне отделенных друг от друга молекул, притом стольких сортов, сколько можно будет путем изучения свойств данного вещества установить в нем составных частей.

Мы сейчас увидим, что эти молекулы не находятся в покое.

3.— Явления диффузии доказывают движение молекул.— Всякому известно, что, налив поверх слоя воды слой алкоголя, мы не сохраним эти жидкости отдельными, хотя нижний слой—вода—и более плотен. Взаимное смешение совершится путем диффузии этих веществ, проникновения одного из них в другое, и через несколько дней жидкость сделается совершенно однородной. Для объяснения этого явления необходимо допустить, что молекулы воды и алкоголя одарены движением, по крайней мере в течение всего того времени, пока происходит их смешивание.

Правда, если бы поверх воды мы налили эфир, то поверхность раздела осталась бы совершенно определенной. В этом случае полного смешения двух жидкостей не произошло бы, но все-таки немного воды перешло бы в вышележащий эфир, и, обратно, немного эфира перешло бы в нижележащий слой воды. Таким образом и здесь проявилось бы движение молекул.

В случае газов диффузия совершается более быстро и продолжается до тех пор, пока газы не смешаются в совершенно однородную массу.

В знаменитом опыте Бертолле, два шара были соединены друг с другом при помощи трубки с краном. Расположив эти шары один над другим, он наполнил верхний

---

<sup>1)</sup> Простым примером может служить разложение нашатыря ( $NH_4Cl$ ), молекула которого может разбиться на две части, одна из которых будет молекулой аммиака ( $NH_3$ ), а другая молекулой хлороводорода ( $HCl$ ).

водородом, а нижний—углекислым газом и, открыв кран, установил между ними сообщение. Оказалось, что, несмотря на большую разницу в плотностях <sup>1)</sup>, газы постепенно перемешались, и скоро оба баллона содержали одинаковое количество и водорода, и углекислого газа. Опыт дает такие же результаты с какой угодно парой газов.

Быстрота диффузии не зависит от различия в свойствах соприкасающихся жидкостей. Она может быть большей или меньшей как в случае тел, сходных между собой, так и в случае тел, отличных по своим свойствам. Например, этиловый алкоголь (винный спирт) и схожий с ним в физическом и химическом отношении метиловый алкоголь (древесный спирт) диффундируют быстрее друг в друга, чем этиловый алкоголь и толуол, которые очень несхожи между собой. Если, однако, диффузия происходит между двумя слоями разнородных жидкостей, между этиловым алкоголем и водой, между этиловым и метиловым алкоголем, между этиловым и пропиловым алкоголем, то едва ли можно думать, что диффузия не происходит между одним слоем этилового алкоголя и другим. Сопоставляя факты, приведенные выше, мы вполне определенно можем сказать, что и здесь диффузия происходит, но только мы ее не замечаем, так как смешиваются вещества, тождественные друг с другом.

Если так, то мы должны сказать, что между двумя смежными слоями одной и той же жидкости все время идет диффузия. Если же существуют молекулы, то сказать, что идет диффузия, это значит утверждать, что всякая поверхность, проведенная внутри жидкости в каждое мгновение, бесчисленное количество раз пронизывается молекулами, переходящими с одной ее стороны на другую; следовательно, молекулы всякой жидкости находятся в непрерывном движении.

Если наши выводы правильны, то приходится коренным образом изменить наше представление о жидкости в состоянии „равновесия“. И однородность, и равновесие оказываются призрачными и исчезают при перемене „увеличения“, при котором мы рассматриваем материю. Точнее

---

<sup>1)</sup> Углекислый газ в 22 раза плотнее водорода. *Перев.*

говоря, под равновесием следует разумеать лишь некоторый установившийся режим беспорядочных движений. При непосредственном наблюдении мы не замечаем движений внутри жидкости, но это оттого, что внутри всякого малого объема входит в момент времени столько же молекул, сколько из него выходит, и среднее состояние беспорядочного движения сохраняется. Постепенно мы сможем формулировать точнее эти выводы и установим важность приложения к физике понятий, заимствованных у статистики и теории вероятности.

4.— Стремление газов к увеличению объема объясняется молекулярным движением.— Исходя из допущенного нами представления о том, что молекулы движутся, мы легко поймем стремление газов к расширению, проявляющееся, например, в том, что газы всегда оказывают давление на стенки сосуда, в котором они находятся. Это давление зависит не от взаимного отталкивания различных частей жидкости, а от беспрестанных ударов молекул об эти стенки.

Высказанная сначала в смутной форме, эта гипотеза была точно сформулирована и развита детально в середине XVII века для случая, когда вещество находится в чрезвычайно разреженном состоянии, т.-е. тогда, когда мы имеем дело с газом. Проще всего было предположить, что молекулы в этом случае подобны упругим шарикам, объем каждого из которых весьма мал, по сравнению с пространством, в котором они движутся, и что средние расстояния молекул друг от друга так велики, что каждая из них движется по прямой и проходит довольно значительный путь, пока столкновение с другой молекулой не заставит ее резко изменить направление движения. Такое представление, как мы увидим дальше, легко объясняет известные свойства газов и даже позволяет предсказать некоторые новые неизвестные свойства.

Предположим, что газообразная масса нагревается при постоянном объеме. Мы знаем, что тогда увеличивается давление. Если давление происходит от ударов молекул о стенки, то нужно допустить, что молекулы стали теперь двигаться со скоростями, в среднем, большими, чем раньше, и поэтому каждый квадратный сантиметр стенки получает более сильные удары и в большем количестве. Таким образом движение молекул усили-

вается с увеличением температуры. Если же, наоборот, температура уменьшается, то ослабевает и движение молекул и, по мере понижения температуры, может, совершенно замереть, сделаться „равным нулю“, в то же самое время и давление газа делается равным нулю. При „абсолютном нуле“ температуры молекулы сделаются совершенно неподвижными.

В связи с этим вспомним, что диффузии всякого рода замедляются по мере того, как понижается температура. Молекулярное движение и температура изменяются всегда в одном и том же смысле и представляются нам связанными теснейшим образом друг с другом.

### А т о м ы.

5.— Простые тела.—Вещества определенного химического состава—химические соединения—служат опорными пунктами при попытках разобраться в бесконечно большом числе веществ, существующих в природе (в большинстве являющихся смесями переменного состава) подобно тому, как 4 вершины тетраэдра служат точками, относительно которых легко определить положение любой внутренней точки тетраэдра. Разница в том, что число соединений также безгранично. Однако известно, что со времени Лавуазье (Lavoisier) изучение и классификация химических веществ упростились благодаря открытию простых тел—веществ уже неразложимых на еще более простые; к ним приходят в итоге попыток довести „разложение“ вещества как можно дальше.

Смысл слова „разложение“ выяснится на каком-нибудь частном примере. Так, нашатырь, представляющий собою вполне определенное твердое вещество, можно превратить (путем простого нагревания) в газообразную смесь, которую при помощи надлежащего приема (диффузии или эффузии) можно разделить на чистый газ—аммиак и на чистый газ—хлороводород. Аммиак, в свою очередь (под действием ряда электрических искр), легко разложить на газообразную смесь азота и водорода, также легко отделимых друг от друга. Если хлороводород растворить в воде, то можно (путем электролиза) выделить из этого раствора хлор (на одном электроде) и водород (на другом электроде). Взяв 100 граммов соли,

мы можем получить таким образом 26,16 гр. азота, 7,50 гр. водорода и 66,34 гр. хлора,—т.е. в сумме как раз вес взятой соли.

Если бы для разложения до конца нашатыря мы употребили другой какой-нибудь прием, то всегда получили бы те же три элементарные тела, всегда в той же пропорции, и ни одно из них нельзя бы далее разложить. Вообще говоря, бесконечное количество разложений, произведенных химиками, позволило найти около сотни простых тел (азот, хлор, водород, углерод, железо и т. д.), обладающих следующими свойствами:

Всякую материальную систему можно разложить на массы, состоящие каждая из одного из этих простых тел, при чем количество и природа простых тел не зависит от процессов, имевших место в изучаемой системе.

Если, наоборот, мы возьмем определенные массы этих простых тел и заставим их подействовать каким-нибудь путем друг на друга так, чтобы они образовали соединение, мы снова в полученном соединении сможем найти употребленные количества простых тел. Если, например, мы взяли для реакции 16 гр. кислорода, то с помощью его невозможно получить такое соединение, чтобы, по его разложению, мы не имели бы ровно 16 гр. кислорода, без всякой прибыли и убыли его <sup>1)</sup>.

Трудно, таким образом, отделаться от представления, что кислород продолжает существовать в скрытом виде в полученных при его участии соединениях: этот элемент—кислород—находится во всех телах, полученных при его участии, напр., в воде, озоне, углекислом газе, сахаре и т. д. <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Конечно, кислород и озон, которые можно превратить один в другой, можно рассматривать как вещества, эквивалентные друг другу. То же относится и к другим телам, которые могут существовать в различных аллотропических состояниях.

<sup>2)</sup> Конечно, не всегда было бы правильным говорить, что в качестве простого тела мы рассматриваем везде „кислород“. Иной раз следовало бы говорить об „озоне“, так как кислород и озон нацело переходят один в другой. Одно и то же вещество, которому мы даем различные названия, проявляется в наших реакциях, смотря по обстоятельствам, в виде „кислорода“ или „озона“.

Скоро (§ 7) мы увидим, в чем тут дело.

Сложное вещество, напр., сахар, состоит из отдельных, тяжестественных между собой молекул, в недрах каждой из которых находится и кислород, и углерод, и водород, являющиеся теми элементами, из которых сложен сахар. Попытаемся теперь решить вопрос, в каком виде элементы существуют в молекуле.

6. — Закон химической прерывности. — Основные химические законы послужат ключом к решению этой задачи. Во-первых, оказывается, что пропорции, в которых элементы входят в состав молекулы, не могут иметь каких угодно произвольных значений. Сжигая углерод в кислороде, мы получаем тело определенного химического состава (углекислый газ), если возьмем 3 гр. углерода на 8 гр. кислорода. Не было бы ничего невероятного в том (так и думали когда-то даже выдающиеся химики), что, изменяя условия горения (например, увеличивая давление или заменяя быстрое сгорание медленным окислением, вроде брожения), мы могли бы изменить пропорцию, в которой соединяется углерод с кислородом. Точно так же, казалось, не было бы ничего нелепого в старании получить тело, близкое по свойствам к углекислому газу, но которое содержало бы не 3 грамма углерода на 8, а 8 и 0,1 грамма кислорода. Однако, так не бывает, и, обобщив этот факт, мы получаем закон определенных отношений, или „постоянства состава“ [выясненный главным образом работами Пру (Proust)]:

Отношения, в которых соединяются между собой два элемента, не могут меняться непрерывно.

Этим мы не хотим сказать, что углерод и кислород соединяются друг с другом только в одной пропорции: нетрудно соединить (при получении окиси углерода) 3 грамма углерода с 4, а не 8 граммами кислорода. Однако, как мы видим, изменение пропорции очень велико; здесь налицо прерывное изменение — скачок. И свойства полученного таким образом соединения совершенно отличны от свойств углекислого газа. Два соединения отделены друг от друга как бы непроходимым рвом.

Этот же самый пример приводит нас к другому закону, открытому Д а л ь т о н о м (Dalton). Может оказаться, что 3 грамма угля соединятся с 4 гр. кислорода или с 8 граммами, т.-е.

строго с двойным количеством вещества. Но и во многих других случаях оказывается, что соединения происходят в простых пропорциях; следовательно, здесь нет случайности. Отсюда вытекает закон кратных отношений, который можно выразить так:

Если из нескольких соединений, содержащих простые тела  $A$  и  $B$ , взять для сравнения два каких-нибудь и сравнить массы вещества  $B$  в одном и другом из них, приходящиеся на одну и ту же массу элемента  $A$ , то окажется, что эти массы находятся друг к другу в простых отношениях. В частном случае они окажутся, — и это случается часто, — в точности равными.

Таким образом пропорция хлора по отношению к серебру в хлористом серебре и в хлорновато-серебряной соли получается совершенно одинаковой <sup>1)</sup>; во всяком случае отклонение не больше, чем пределы точности химических измерений. Но эта точность постепенно возрастала, и в этом специальном случае [в работах Стаса (Stas)] превзошла  $\frac{1}{10000000}$  долю измеренной величины; так что, повидному, в полной точности этого закона не приходится сомневаться.

7.—Атомистическая гипотеза.—Тем, что молекулярная теория сделалась столь важной для понимания и предсказания химических явлений, мы обязаны гениальной прозорливости Дальтона, который представил в самой простой форме смысл закона Пру и своего закона (1808 г.).

Дальтон предположил, что всякий из элементов, соединения которых образуют различные вещества, состоит из частичек вполне определенного для данного элемента рода, совершенно тождественных <sup>2)</sup> между собой, которые,

<sup>1)</sup> Хлористое серебро —  $AgCl$ , хлорновато-серебряная соль  $AgClO_2$ .  
Перев.

<sup>2)</sup> Идентичными они окажутся, если мы их будем "рассматривать изолированными, но отсюда не следует, что они во всякий момент геометрически равны. Две одинаковых пружины будут геометрически совместимы, если они не натянуты, и не будут геометрически равны, если натянуты по-разному. Поэтому атом железа, извлеченный из хлористого железа, будет тождествен с атомом, извлеченным из хлорного железа.

не дробясь на более мелкие части, проходят через ряд химических или физических изменений, создаваемых нами; и так как они оказываются неразделимыми ни химически, ни физически, то мы и вправе назвать их атомами в этимологическом значении этого слова.

Во всякой молекуле содержится непременно целое число атомов каждого из входящих в нее элементов. Построение молекулы из атомов не может, таким образом, идти непрерывно (закон Пру), но идет скачками, соответствующими вхождению или выходу, по крайней мере, одного атома (отсюда вытекает и закон кратных отношений Дальтона).

Ясно, конечно, что в случае, если бы молекула состояла из 1000 атомов, то средства химического анализа могли бы оказаться слишком грубыми для того, чтобы констатировать вход или выход из нее одного или даже нескольких атомов. Самый закон прерывности мог быть открыт только благодаря тому, что химики изучали вначале именно тела с небольшим числом атомов в молекуле, так как точность их анализа в ту пору была не выше  $\frac{1}{10}$  <sup>1)</sup>.

Молекулы могут быть одноатомными (в таком случае они состоят из одного атома). Вообще же говоря, в молекуле — несколько атомов. Особенно интересным будет случай, когда в молекуле соединены атомы одного и того же сорта. Тогда мы имеем дело с простым телом, которое может, однако, рассматриваться как соединение некоторого элементарного вещества самого с собой. Мы увидим, что эти случаи представляются довольно часто, и в этом состоит объяснение явления аллотропии (мы приводили уже, в качестве примера аллотропии, кислород и озон).

---

<sup>1)</sup> Понятно, что очень сложные молекулы должны быть менее прочны, чем молекулы с небольшим числом атомов, а следовательно, их труднее наблюдать и изучать. Равным образом нужно допустить, что в случае громадных размеров молекулы (белка, например) вход или выход из нее нескольких атомов не может изменить значительно ее свойств; таким образом, стремление отделить в этих случаях тела, чистые в химическом смысле, т. е. состоящие из совершенно определенного числа определенных атомов, может оказаться неосуществимым. Приготовить определенное химическое вещество тем легче, чем из меньшего числа атомов оно состоит.

Таким образом, весь материальный мир, сказочно богатый формами вещества, складывается из сочетаний элементарных тел, существующих в небольшом числе типов; элементы того же типа оказываются повсюду совершенно тождественными. Отсюда понятно, насколько атомистическая гипотеза может облегчить изучение вещества, если, конечно, эта гипотеза справедлива.

8.— Можно определить относительный вес атомов, если известно, сколько атомов каждого сорта содержится в молекуле.—Раз мы допустили существование атомов, для нас вполне естественным является вопрос, сколько атомов каждого сорта содержится в молекулах наиболее известных тел. Если решить эту задачу, то мы установим относительный вес молекул и атомов.

Пусть мы нашли, например, что молекула воды содержит  $p$  атомов водорода и  $q$  атомов кислорода; тогда легко вычислить отношение  $\frac{o}{h}$ , массы  $o$  — атома кислорода к массе  $h$  — атома водорода. Каждая молекула воды будет тогда содержать массу  $p \times h$  водорода и массу  $q \times o$  кислорода; но, если все молекулы воды тождественны, то каждая из них будет содержать водород и кислород в той же пропорции, как и любая масса воды, т. е., по данным анализа, 1 часть водорода на 8 частей кислорода. Масса  $q \times o$  будет весить в 8 раз больше, чем масса  $p \times h$ , откуда очевидно, что отношение  $\frac{o}{h}$  имеет значение  $8 \frac{p}{q}$ , которое будет определено, если даны  $p$  и  $q$ .

Одновременно мы найдем значения отношений массы (или веса) молекулы воды к массе (весу) составляющих ее атомов. Если 1 молекула воды весит  $m$ , то  $p$  атомов водорода составляют  $\frac{1}{9}$  этого веса, а  $q$  атомов кислорода —  $\frac{8}{9}$ , и отношения  $\frac{m}{h}$  и  $\frac{m}{o}$  будут непременно  $9p$  и  $\frac{9}{8}q$ .

Если мы знали бы теперь состав какого-нибудь другого тела, содержащего водород, например, метана (содержащего 3 грамма углерода на 1 грамм водорода), то такое же рассуждение привело бы нас к отношению  $\frac{c}{h}$ , массы атома уг-

лерода к массе атома водорода и к отношениям  $\frac{m'}{c}$ ,  $\frac{m'}{h}$  массы одной молекулы метана к массам составляющих ее атомов. Зная же  $\frac{m}{h}$  и  $\frac{m'}{h}$ , мы путем простого деления будем знать, в каком отношении друг к другу находятся массы молекул воды и метана.

Отсюда ясно, что достаточно было бы знать атомный состав небольшого числа молекул, чтобы получить, как мы сказали, относительный вес различных атомов (и молекул).

9.— Пропорциональные числа и химические формулы.— К сожалению, весовой анализ, который доказал химическую прерывность и заставил нас принять атомистическую гипотезу, не дает возможности решить только что поставленной задачи. Чтобы хорошо понять это, заметим, что законы прерывности содержатся в следующем предложении (закон „пропорциональных чисел“):

Для различных простых тел:

водорода, кислорода, углерода....

можно найти числа

$$H, O, C, \dots,$$

(называемые пропорциональными числами) такие, что массы этих простых тел, содержащихся в каком-нибудь сложном теле, соответственно суть

$$pH, qO, rC,$$

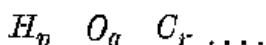
где  $p, q, r$  суть целые числа, притом часто весьма простые <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Недостаточно было бы сказать, что  $p, q, r, \dots$  числа целые. Пусть  $\eta$  и  $\gamma$  массы водорода и углерода, содержащиеся в анализированной пробе какого-нибудь углеводорода. Эти массы известны нам с той степенью точности, какую допускает анализ. Какова бы ни была эта точность, и как бы произвольно ни выбравлись числа  $H$  и  $C$ , всегда найдутся такие целые числа  $p$  и  $r$ , чтобы, в пределах допустимой ошибки, удовлетворялось равенство:

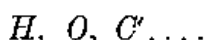
$$\frac{\eta}{\gamma} = \frac{p}{r} \cdot \frac{H}{C},$$

Но наименьшие значения для  $p$  и  $r$  увеличиваются с увеличением точности измерений. Пусть, напр., для измерений с точностью до  $\frac{1}{100}$ ,

Все, чему в отношении данного тела учит нас анализ, заключается в возможности представить это тело химической формулой:

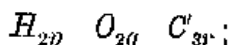


Если теперь в ряде пропорциональных весов мы заменим какой-нибудь из членов, например  $C$ , новым его значением, например,  $C'$ , получаемым умножением  $C$  на какую-нибудь простую произвольную дробь, допустим  $\frac{2}{3}$ , а другие оставим без изменения, то получим новый ряд пропорциональных чисел



То соединение, которое в данных прежнего ряда содержало  $pH$  граммов водорода на  $qO$  гр. кислорода и  $rC$  гр. углерода, будет теперь содержать, очевидно,  $2pH$  гр. водорода на  $2qO$  гр. кислорода и  $3rC'$  гр. углерода.

Формула, которая была  $H_p O_q C_r$ , может быть написана теперь в виде



если  $p, q, r$  были целыми числами, то  $2p, 2q, 3r$  также целые числа.

Новая формула может оказаться и проще прежней. Если, например, сначала формула соединения была  $H_3C_2$ , теперь, с новыми пропорциональными числами, она будет  $H_6C'_6$ , т.е. мы получим, в сущности, формулу  $HC'$ .

Та или другая система формул выражает вполне все, что известно из данных химического анализа. Но из данных анализа нельзя извлечь таких заключений, которые позволили бы решить, будет ли отношение веса атома углерода к атому водорода выражаться отношением  $C:H$  или  $C':H$ , а следовательно, и судить, сколько атомов каждого сорта содержится в данной молекуле.

для отношения  $\frac{p}{r}$  мы нашли значение  $\frac{2}{3}$ , а для измерений с точностью до  $\frac{1}{100000}$  наиболее простое значение оказалось бы, напр.,  $\frac{2027}{3041}$ .

Однако значение  $\frac{2}{3}$  годится и при этой степени точности. Сущность закона пропорциональных чисел в том, что при повышении точности отношения целых чисел  $p, q, r \dots$  должны оказываться еще более простыми; иной раз эта простота выступает именно при увеличенной точности поразительным образом.

6648 2/2

Другими словами, можно составить бесконечное множество различных рядов, которые, следовательно, дают одному и тому же соединению разные формулы<sup>1)</sup>. От одного ряда можно перейти к другому, умножив одно или несколько из его чисел на простые дроби. В конечном счете, химический анализ или закон прерывности не дает возможности распознать, в каком же из этих рядов числа находятся между собой точно в таком же отношении, как массы атомов.

10.—Соединения, похожие друг на друга.—К счастью, сделать выбор нам помогут другие соображения, которые и устранят неопределенность, получающуюся при рассмотрении дела только с точки зрения химического анализа. В действительности приходится колебаться при выборе между очень небольшим числом рядов.

Именно, давно уже стали думать, что аналогичные формулы должны представлять соединения, схожие по своим свойствам. Таковы случаи, когда один и тот же металл дает, например, хлористую, бромистую и иодистую соли. Эти три соли изоморфны, т. е. кристаллы их имеют одну и ту же форму<sup>2)</sup>, и они могут давать даже смешанные кристаллы, опять-таки той же формы (эти кристаллы будут представлять твердую смесь веществ, взятых в произвольной пропорции; получаются они выпариванием смеси растворов соответственных солей). Несмотря, однако, на замечательное физическое сходство этих солей, в химическом отношении они реагируют по-разному. Отсюда представляется вероятным, что атомы хлора, брома и иода играют схожие роли и их массы, вероятно, находятся между собой в таком же отношении, в каком находятся массы этих трех элементов, соединенных с одной и той же массой данного металла. Таким образом придется отбросить те ряды пропорциональных чисел, в которых числа для *Cl*, *Br* и *I*, хлора, брома и иода не относятся между собой, как 71, 160 и 254.

Подобным образом легко найти отношение между массами атомов щелочных металлов, а это еще сократит

<sup>1)</sup> Ряды не должны считаться различными, если один из них получается умножением всех членов другого на одно и то же число.

<sup>2)</sup> Кристаллография учит, что два такие кристалла всегда можно расположить так, что грани одного будут параллельны граням другого.

число возможных рядов. Но таким образом не удастся (по крайней мере, это не удавалось до сих пор) установить соотношение между массами атомов хлора и калия, так как эти элементы не выступают никогда в аналогичных ролях, ни в каких соединениях. Точно так же до сих пор нет перехода, посредством изоморфизма или химического сходства, от какого-нибудь щелочного металла к металлам других групп. Но различные изоморфические соотношения, существующие между квасцами, пивнелями, углекислыми солями (карбонатами), сернокислыми (сульфатами) и т. д., позволяют установить вероятные величины атомных отношений для большей части и этих металлов.

Одним словом, мы свеем до минимальных пределов ранее существовавшую и казавшуюся безнадежной неопределенность. Однако совершенно мы от нее не избавимся. И чтобы показать, какие возможны в этом случае разногласия, мы укажем, что таким путем нельзя найти никакого серьезного основания для того, чтобы приписать воде формулу  $H_2O$  вместо  $HO$ , т.-е. для отношения  $\frac{O}{H}$  можно выбрать и величину 16, и величину 8.

11.—Эвиваленты.—Нужно сказать, что для многих химиков, не убежденных еще в важности атомистической теории, вопрос этот не имел большого значения. Им казалось опасным вешивать гипотезу, которую они считали недоказуемой, в выражение точных законов. Поэтому они полагали, что в выборе ряда пропорциональных чисел им нужно руководиться тем соображением, насколько отчетливо выражает тот или иной из рядов наблюдаемые факты. С этой точки зрения, разумеется, представлялось также выгодным изображать сходные соединения аналогичными формулами, для облегчения запоминания или предвидения реакций, но сверх того представлялось естественным давать этим соединениям наиболее простые выражения. Например, представлялось наиболее рациональным формулу воды дать в виде  $HO$ , выбрав произвольно число 8 из ряда значений, допустимых для отношения  $\frac{O}{H}$ .

Таким образом ученые, враждебно настроенные или индифферентные к атомистическому учению, согласились

пользоваться определенным рядом пропорциональных чисел, названным таблицей эквивалентов. Это обозначение в эквивалентах, принятое наиболее влиятельными химиками и введенное во Франции даже в программу элементарного преподавания, более пятидесяти лет мешало развитию химии. На самом деле, оставляя в стороне вопрос об атомистической теории, мы можем видеть, что таблица эквивалентов далеко не так удобна для изображения наблюдаемых фактов, как таблица атомных обозначений, предложенная еще в 1840 году Жераром, в которой были даны пропорциональные числа, выведенные Жераром и его последователями из соображений, которые мы изложим ниже, в тех случаях, когда соотношения между весами атомов нельзя было установить из соображений изоморфизма и данных химического анализа.

### Гипотеза Авогадро.

12.—Закон расширения и соединения газов.—Соображения сделавшие очевидными значение пропорциональных чисел, вытекают из всем известных законов газового состояния.

Во-первых, со времен Бойля (1660) и Мариотта (1675) известно, что плотность газа (масса, заключенная в единице объема) пропорциональна давлению, под которым он находится, если температура остается постоянной <sup>1)</sup>.

Пусть  $n$  и  $n'$  представляют числа молекул двух различных газов в объеме 1 куб. сант. при одной и той же температуре и одном и том же давлении. Увеличим давление, например, втрое; тогда массы газов, заключающиеся в 1 куб. сант., увеличатся также втрое, а следовательно, и числа  $n$  и  $n'$ . Таким образом, если температура не меняется, отношение  $\frac{n}{n'}$  чисел молекул, содержащихся в 1 к. с. двух газов, не зависит от давления.

О другой стороны, Гэ-Люссак (в 1810 г.) доказал, что, если давление не меняется, плотность газа изме-

<sup>1)</sup> На самом деле, закон этот является приблизительным (с точностью 1%), оправдывающимся при давлениях не выше 10 атмосфер; он оправдывается лучше при более низких давлениях и делается совершенно точным при приближении плотности к нулю.

няется с температурой по закону, не зависящему от природы газа <sup>1)</sup> (кислород и водород расширяются одинаково, когда их температура повышается). Следовательно, и в этом случае отношение чисел  $n$  и  $n'$  не меняется, так как и то и другое число изменяются одинаково.

Короче говоря, поскольку законы эти подтверждены на опыте, постольку мы можем утверждать, что числа молекул, содержащихся в двух равного объема баллонах с водородом и кислородом, находятся в одном и том же отношении, если давление и температура одни и те же в обоих баллонах. То же справедливо и для других газов.

Эти различные отношения должны быть простыми. Это вытекает из других опытов, произведенных Гэ-Люссак в то же время (1810), из которых он заключил, что:

объемы газов, появляющихся или исчезающих во время реакции, находятся друг к другу в простых отношениях <sup>2)</sup>.

Пример уяснит нам, в чем дело: Гэ-Люссак нашел, что, когда водород и кислород соединяются между собой и образуют воду, то масса водорода, кислорода и образовавшегося водяного пара, приведенные к одному и тому же давлению и одной и той же температуре, имеют объемы, относящиеся друг к другу точно, как 2, 1 и 2 <sup>3)</sup>. Пусть в кубическом сантиметре содержится  $n$  молекул кислорода и  $n'$  молекул водяного пара. Молекулы кислорода должны содержать некоторое целое число  $p$ , вероятно малое, атомов кислорода. Молекула воды содержит также некоторое число, положим,  $p'$  атомов кислорода. Так как кислород не исчез бесследно, то необходимо, чтобы число  $np$  атомов, составлявших молекулы кислорода, исчезнувшие во время реакции, равнялось числу  $2n'p'$  атомов, находящихся налицо в образовавшейся воде. Следовательно, отношение  $\frac{n}{n'}$  равно отношению

<sup>1)</sup> Здесь также закон приближительный, оправдывающийся тем лучше, чем плотность меньше.

<sup>2)</sup> Фактически этот вывод не натолкнул Гэ-Люссак на развитие указанного положения молекулярной теории.

<sup>3)</sup> Во время реакции из 3-х объемов, занимаемых взятыми газами, исчезает один, т.е. число, состоящее к 3 в простом отношении, как того и требует высказанный закон. *Перев.*

$2 \frac{p'}{p}$   $n$ , следовательно, выражается простым числом, поскольку  $p'$  и  $p$  числа целые и небольшие.

Но пока еще не следует ниоткуда, что эта простота должна быть совершенной, т.-е. что  $n$  и  $n'$  непременно равны между собой.

13.—Гипотеза Авогадро.—Предположение о равенстве  $n$  и  $n'$  и делается в известной гипотезе Авогадро (1811). Размышляя над законами Гэ-Люссака, этот химик сделал заключения, указанные выше, и предположил, что равные объемы различных газов, в одинаковых условиях давления и температуры, содержат одинаковое число молекул. Эту гипотезу можно высказать еще и в другой формулировке, которая нам будет полезна:

В газообразном состоянии равные количества каких угодно молекул, заключенные в одинаковых объемах и имеющие одну и ту же температуру, производят одинаковые давления <sup>1)</sup>.

Это положение, поддержанное Ампером, дает, как мы сейчас увидим и как это утверждал Авогадро, „способ для определения относительных масс атомов и пропорций, в которых они входят в соединения“. Но теория Авогадро сопровождалась не вполне точными рассуждениями и не имела достаточного опытного материала для своего обоснования; поэтому она была встречена химиками очень сдержанно. Лишь Жерар понял всю ее важность, доказал ее в деталях <sup>2)</sup>, при чем не ограничился голыми утверждениями, которые никого бы не убедили, а показал преимущества тех газовых отношений, которые вытекали из этой теории. О этих пор гипотеза начала приобретать все больше и больше сторонников и, наконец, утвердилась уже без всяких возражений. Однако рассказ о борьбе, выдержанной гипотезой Авогадро, для нас не важен, и поэтому мы поста-

<sup>1)</sup> Само собой разумеется, что гипотеза эта будет наиболее применима в тех условиях, при которых наиболее верны законы „совершенных“ газов, т.-е. в случаях высокого разрежения.

<sup>2)</sup> Précis de chimie organique.

раемся на деле показать, каким образом она может дать отношения между атомными весами.

14.—Атомные коэффициенты.—Представим несколько одинаковых сосудов, имеющих один и тот же объем  $V$  и содержащих несколько химических тел, известных нам в газообразном состоянии; все они находятся при одной и той же температуре, и в них установлено одинаковое давление. Если гипотеза Авогадро справедлива, то каждая из этих газовых масс должна содержать одно и то же число молекул  $N$  пропорциональное объему  $V$ .

В частности рассмотрим газообразные соединения водорода. В каждом из них молекула должна содержать целое число раз, положим,  $p$ , массу весом в  $h$  граммов—массу атома водорода; следовательно, соответственный сосуд содержит  $Nph$  граммов водорода или  $p$  раз  $H$  граммов, где через  $H$  мы обозначим произведение  $Nh$ , которое не зависит от рода вещества, так как  $N$  одинаково для всех сосудов: равные объемы различных соединений водорода содержат, следовательно, кратные между собой количества водорода <sup>1)</sup>.

Точно так же, в случае кислородных соединений, все наши сосуды должны содержать целое число раз, например,  $q$ , массу  $O$  граммов кислорода, равную  $No$ , если  $o$ —масса одного атома кислорода; для случая соединений углерода все наши сосуды должны содержать  $r$  раз ( $r$ —какое-нибудь целое число) массу  $C$  граммов углерода (равную  $Nc$ , где  $c$ —масса атома углерода) и т. д. Так как все числа  $H$ ,  $O$ ,  $C$ ... пропорциональны  $N$ , или объему  $V$ , можно выбрать этот объем так, чтобы одно из этих чисел, например  $H$ , имело

<sup>1)</sup> Обратное положение не является необходимым; в самом деле, пусть гипотеза Авогадро неточна и пусть количество молекул в одном и том же объеме различно для разных веществ:  $N$ ,  $N'$ ,  $N''$ ...; пусть  $p$ ,  $p'$ ,  $p''$ ... целые числа, указывающие, сколько атомов водорода содержится в молекуле одного, другого и т. д. из этих газов. Если мы скажем, что массы водорода, содержащиеся в различных его соединениях  $Nph$ ,  $N'p'h$ ,  $N''p''h$ ... суть кратные одной и той же массы  $H$ , это значит только, что  $Np$ ,  $N'p'$ ,  $N''p''$ ... будут между собой в простых отношениях. Но это соотношение выведено уже в § 12 из закона соединения газов (в данном случае оно подтверждается опытами более многочисленными, чем опыты Гэ-Дюссака); однако этот вывод не равносителен гипотезе Авогадро.

произвольное значение, напр., 1. Тогда все остальные числа делаются определенными.

Эти следствия из гипотезы А вогадро оказались вполне подтвержденными химическим анализом и измерением плотности в газообразном состоянии для тысяч тел, и никакого исключения из этого правила не было обнаружено <sup>1)</sup>. Таким образом были определены числа  $H$ ,  $O$ ,  $C$ ..., отвечающие определенному значению  $V$ .

Другими словами, выбрав определенное давление и температуру, можно установить существование такого объема  $V$  (около 22 литров при нормальных условиях <sup>2)</sup>), для которого во всех сосудах, содержащих водород, его будет там находиться по весу или ровно 1 грамм (хлороводородная кислота, хлороформ), или ровно 2 грамма (вода, ацетилен, водород), или ровно 3 грамма (аммиак), или 4 (метан, этилен), или 5 (пиридин), или 6 граммов (бензол) и т. д., но никогда не окажется массы водорода, выражаемой промежуточным числом, например, 1,1 или 3,4 грамма.

В том же объеме  $V$ , в случае присутствия в составе соединения элемента кислорода, он будет содержаться в количестве 16 граммов (вода, окись углерода) или дважды 16 граммов (углекислый газ, кислород), или 3 раза 16 граммов (серный ангидрид, озон) и т. д., но никогда не окажется промежуточных значений, вроде 5,19 или 37 граммов.

В том же объеме наши сосуды будут содержать углерода или нуль граммов, или 12 граммов (метан, окись углерода), или дважды 12 граммов (ацетилен), или 3 раза 12 гр. (ацетон) и т. д., промежуточных чисел снова не будет.

<sup>1)</sup> Нельзя считать исключением такие тела, как, например, двуокись азота (см. § 2), который не подчиняется закону Бойля и Гэ-Люссака и таким образом выходит за пределы нашего рассмотрения. Но понятно, почему в этом случае газовые законы не оправдываются: мы имеем перед собой не один газ, а смесь, в произвольной пропорции, двух газов. Подобное замечание следует сделать и относительно других аномалий, уже отмеченных в тексте (напр., относительно паров пашатыря).

<sup>2)</sup> При температуре таяния льда и атмосферном давлении 76 см. ртутного столба в Париже.

<sup>3)</sup> При температуре таяния льда и атмосферном давлении 76 см. ртутного столба в Париже.

В случае, если в наших сосудах находится хлор или бром, или иод, по весу их будет там целое число раз по 35,5 гр. хлора, 80 гр. брома, 127 гр. иода, так что (по гипотезе Авогадро) массы атомов этих трех тел должны относиться друг к другу, как 35,5:80:127. Подчеркнем, что мы здесь получаем совершенно те же самые числа, как в соотношениях, установленных на основании изоморфизма и химического сходства соединений хлора, брома и иода (см. § 10). Очевидно, что такое согласие подтверждает верность гипотезы Авогадро.

Постепенно, на основании изучения плотностей газообразных тел, оказалось возможным составить, опираясь на данные опыта, ряд пропорциональных чисел

$$H=1, O=16, C=12, Cl=35,5 \dots,$$

которые относятся между собою, как веса отдельных атомов соответственных веществ, если справедлива гипотеза Авогадро, и которые контролируются в нужных случаях на основании данных изоморфизма и сходства соединений, так как эти последние устанавливают между весами атомов такие же отношения.

Для краткости принято называть эти числа атомными весами. Правильнее было бы называть их (так как на самом деле это не веса и не массы, а отвлеченные числа), атомными коэффициентами. Условились называть также грамм-атомом какого-нибудь элемента такую его массу, которая в граммах выражается числом, равным соответствующему атомному коэффициенту. Например, 12 гр. углерода или 16 гр. кислорода суть грамм-атомы углерода и кислорода.

15.—Закон Дюлонга и Пти. Таким образом мы установили атомные коэффициенты почти для всех простых тел, при чем в случаях, когда элементы не дают газообразных соединений, нам приходилось обращаться к данным изоморфизма и сходства химических соединений. В случае некоторых металлов, не дающих соединений, которые можно было бы сопоставить с соединениями других тел, с известными атомными коэффициентами, получается неопределенность, которую можно попытаться устранить, прилагая правило Дюлонга и Пти.

По этому правилу, при умножении числа, выражающего теплоемкость какого-нибудь тела в твердом состоянии, на его атомный вес, должно получиться всегда приблизительно одно и то же число, около 6. То же самое правило можно выразить яснее так:

На повышение температуры 1 грамм-атома любого вещества в твердом состоянии на  $1^{\circ}\text{C}$  нужно приблизительно одно и то же количество тепла, а именно, около 6 калорий.

Если бы мы сомневались в значении атомного коэффициента, положим, для золота, то достаточно было бы знать его удельную теплоемкость, равную 0,03, чтобы сказать, что атомный коэффициент золота должен быть близок к 200. Точно это число устанавливается данными химического анализа: например, хлорное золото на 35,5 гр. хлора содержит 65,7 гр. золота; отсюда следует, что атомный вес золота будет кратным от 65,7, и так как он должен быть близок к 200, то он будет 197, ибо  $65,7 \times 3 = 197,1$  <sup>1)</sup>.

Разумеется, этот способ определения атомных весов, основанный на эмпирическом правиле, не может иметь такого значения, как способы, основанные на изоморфизме и гипотезе Авогадро. Эту оговорку тем более необходимо сделать, что некоторые элементы (бор, углерод, кремний) не подчиняются правилу Дюлонга и Пти, по крайней мере при обыкновенной температуре <sup>2)</sup>. Число этих исключений и величина отклонений растет, по мере того, как температура понижается, и, наконец, удельная теплота для всех элементов стремится к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю (Нернст); правило Дюлонга и Пти делается грубо неверным при низких температурах (например, удельная теплоемкость алмаза при температуре— $240^{\circ}$  ниже, чем 0,01).

Однако нельзя признать случайным большое число совпадений, отмеченных Дюлонгом и Пти (а позднее Реньо), и нужно, как мне кажется, только изменить форму-

---

<sup>1)</sup> Отсюда формула хлорного золота  $\text{AuCl}_3$ , так как тогда  $35,5 \times 3$  гр. хлора окажутся соединенными с 197 гр. золота,

<sup>2)</sup> Удельная теплота грамма-атома кремния 4,5, для бора 3, для углерода 2, а не 6.

лировку этого правила, учитывая результаты новейших исследований:

Количество теплоты, необходимое для повышения температуры массы твердого тела на  $1^{\circ}$ , при постоянном объеме <sup>1)</sup>, практически равно нулю при низких температурах, возрастает по мере того, как растет температура, и делается, наконец, приблизительно постоянным <sup>2)</sup>. Оно равно в этом случае приблизительно 6 калориям на грамм-атом для любого твердого вещества.

Этот предел достигается тем скорее, чем выше атомный вес тела: например, в случае свинца он достигается уже при температуре  $-200^{\circ}$  (атомный вес свинца  $= 207$ ), а для углерода ( $C=12$ ) только при  $900^{\circ}$ .

Я обращаю внимание на то, что закон оправдывается и для сложных тел. При обыкновенной температуре он имеет место для фтористых, хлористых, бромистых, сернистых соединений различных металлов, но не имеет места для кислородных соединений. Кусочек кварца в 60 граммов содержит 1 грамм-атом кремния и 2—кислорода, т.-е. в сумме 3 грамм-атома; для своего нагревания он требует только 10 калорий на градус. Но при температурах, вышних  $400^{\circ}$ , этот кусочек требует 18 калорий на градус, т.-е. 6 на каждый грамм-атом <sup>3)</sup>.

За этими фактами скрывается важный закон, обнаружить который позволила атомная терминология, но который объясняется более или менее удовлетворительно лишь в кинетической теории (§ 91).

<sup>1)</sup> Из числа, дающего удельную теплоту как результат опыта, можно вычесть, как то делает Нернст, теплоту, которая содержится там как эквивалент работы против сил сцепления при расширении, и которую легко вычислить, если известна сжимаемость данного твердого тела. Разумеется, нужно также вычесть и теплоту, идущую на разрушение остатков намагничивания в теле (как то следует из работ П. Вейсса над ферромагнитными телами). Для того, чтобы получить результаты в наиболее простом виде, нужно, одним словом, рассматривать только теплоту, идущую на увеличение кинетической и потенциальной энергии атомов, причем их среднее расстояние принимается неизменным.

<sup>2)</sup> Конечно, правило относится только к тем телам, которые с повышением температуры не плавятся и не превращаются в пар.

<sup>3)</sup> По определениям Риппелона (Rippelion), доведенным до  $1200^{\circ}$ .

16.—Поправка.—Мы видели, что один из атомных коэффициентов можно выбрать произвольно, и мы выбрали наименьший из них, именно водородный, за 1. Когда установили такое условие, то оказалось, что атомные коэффициенты кислорода и углерода соответственно будут 16 и 12. Но более точные исследования показали, что эти числа слишком велики, приблизительно на 1% выше истинного значения. Тогда пришлось исправить условие и принять, что кислород (который чаще встречается в точно определяемых количествах в химических соединениях) имеет атомный коэффициент 16. Тогда атомный коэффициент водорода будет, с точностью до 0,0001, равняться 1,0076 (среднее из чисел, полученных разными способами). Атомный коэффициент углерода остается в этом случае, с точностью до 0,001, равным 12.

Введя такую поправку, нам придется за объем  $V$  одинаковых сосудов принимать такой объем, который содержал бы 16 гр. кислорода, или кратное 16 граммов (сосуды наполнены разными газообразными телами, при определенных температуре и давлении).

17.—Закон Проута (Prout). Изотопы. Правило Менделеева.—В предыдущем параграфе было указано, что разность атомных коэффициентов углерода и кислорода равна как раз 4, т. е. представляет учетверенный коэффициент водорода. Для того, чтобы объяснить этот случай и многие другие, ему подобные, Проут предположил, что различные атомы составлены без всякой потери в весе соединением (весьма прочным и не поддающимся нашим средствам разделения) некоторого целого числа атомов одного и того же сорта какого-то первоначального вещества (протоатомов), быть может, тождественных с нашими водородными атомами.

Эта гипотеза имела замечательную судьбу. Сначала она была принята благосклонно, а потом отброшена, когда точные измерения дали, например, для атомного коэффициента хлора величину 35,457 или 28,3 для кремния. Но в своей основе она должна была содержать что-то истинное, что бросается в глаза, когда мы смотрим на таблицу атомных коэффициентов, из которой ниже приведено в восходящем порядке 21 число (изменен порядок следования соседних элементов калия и аргона):

Водород  $H=1,0076$ .

Гелий —  $He = 4,0$ , литий —  $Li = 6,95$ , бериллий —  $Be = 9,1$  <sup>1)</sup>; Бор —  $B = 10,9$ , углерод —  $C = 12,00$ , Азот (Nitrogenium) —  $N = 14,01$ , кислород —  $O = 16,000$ ; фтор —  $F = 19,0$ .

Неон —  $N = 20,2$ ; натрий —  $Na = 23,00$ ; магний —  $Mg = 24,3$ ; алюминий —  $Al = 27,1$ ; кремний (силиций) —  $Si = 28,3$ ; фосфор —  $P = 31,0$ ; сера —  $S = 32,0$ ; хлор —  $Cl = 35,46$ .

Аргон —  $A = 39,9$ ; калий —  $K = 39,1$ ; кальций —  $Ca = 40,1$ ; скандий —  $Sc = 44$  и т. д.

Если бы атомные коэффициенты распределились случайно, то из 21 можно было бы найти 4, которые выражались бы целыми числами с точностью до 0,1 <sup>2)</sup>; однако таких элементов 11 (не считая кислорода, атомный вес которого мы приняли равным целому числу). Можно было бы ожидать, что только один будет выражаться целым числом с точностью до 0,02, а их в нашей таблице оказывается 9.

Эта странность нашла себе объяснение, когда из изучения радиоактивных превращений Содди, а затем Фаянс должны были заключить, что два атома могут иметь разный вес, но такие близкие химические свойства, что обыкновенные способы разделения атомов (основанные на законах химического сродства или сил сцепления) оказываются бессильными. Такие атомы будут принадлежать элементам, которые называются изотопами <sup>3)</sup> (они занимают в таблице элементов одно и то же место). Однако их можно отделить друг от друга, пользуясь силами инерции. Можно воспользоваться центробежным фракционированием (§ 57), если оно будет достаточно энергично. Легче подметить разделение двух изотопов по методу положительных лучей (§ 103), так как, вследствие неодинаковой инерции, они отклонятся в магнитном и электрическом поле неодинаково; количество разделяемых изотопов будет при этом ничтожно малым. Таким путем Астон мог показать,

<sup>1)</sup> В подлиннике автор употребляет для бериллия название глициния с символом  $Gl$ . *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> Если расставлять совершенно случайно по сантиметровой линейке, подразделенной на миллиметры, большое число точек, то, вероятно,  $\frac{1}{6}$  общего числа их попадет внутрь отрезка, длиной в 2 мм., приходящегося по одну и по другую сторону от сантиметрового деления.

<sup>3)</sup> *Isos* — равный, одинаковый; *topos* — место. *Прим. перев.*

что хлор является смесью двух изотопов, имеющих целые коэффициенты 35 и 37, а кремний — смесь двух изотопов с целыми атомными коэффициентами 28 и 29, и т. д.

Таким образом, в пользу гипотезы Проута явились определенные доказательства, и она переходит в разряд основных законов природы (см. § 103 и прибавление в конце книги).

Другая поразительная закономерность, замеченная Менделеевым, ясна из предыдущей таблицы, где видно, как соответствуют друг другу: 1) гелий, неон, аргон (с нулевой валентностью); 2) литий, натрий, калий (одновалентные, щелочные металлы); 3) бериллий, магний, кальций (двувалентные, щелочно-земельные металлы) и т. д. Отсюда можно вывести правило:

При расположении атомов элементов в порядке возрастания их масс мы получаем перечень, в котором несколько раз встретим ряды аналогов, в которых будут встречаться члены с членом элементы, сходные с предыдущими.

Кроме массы атома и другие свойства (объем грамм-атома в твердом состоянии, характеристические X-лучи и т. д.) приводят к необходимости расположить элементы в том же порядке, так что каждому элементу можно приписать определенный порядковый номер (например, 6 для углерода и 17 для обоих изотопов хлора). (См. таблицу в конце прибавления).

18. — Грамм-молекула и число Авогадро. — Для вывода атомных коэффициентов мы рассматривали одинаковые сосуды, наполненные различными веществами в газообразном состоянии, при чем давление и температура должны были быть подобраны так, что каждый из этих сосудов должен был содержать 16 граммов кислорода или целое кратное 16 граммов, в том случае, когда в данном сосуде находится газ, содержащий кислород. Тогда масса каждого из тел, содержащихся в наших сосудах при этих условиях, будет называться грамм-молекулой данного вещества.

Грамм-молекулы каких угодно веществ, взятых в газообразном состоянии (при одной и той же температуре и давлении), занимают равные объемы, размеры которых определяются

условием, чтобы те из этих газообразных масс, в состав которых входит кислород, содержали его в количестве не менее 16 граммов.

Короче, но не выявляя теоретического смысла нашего выражения, можно сказать:

Грамм-молекула какого-нибудь тела, это — такая его масса, которая в газообразном состоянии занимает такой же объем, как 32 грамма кислорода, взятых при той же температуре и давлении (при „нормальных“ условиях — 22400 куб. сантиметров).

По гипотезе Авогадро, все грамм-молекулы должны содержать одно и то же число молекул. Это число  $N$  есть так называемая постоянная Авогадро, или число Авогадро.

Сказать, что 1 грамм-молекула содержит 1 грамм-атом определенного элемента — значит сказать, что каждая из  $N$  молекул, содержащихся в данной грамм-молекуле, содержит 1 атом этого элемента, а, следовательно, его грамм-атом содержит  $N$  атомов. Таким образом масса каждого отдельного атома какого-нибудь элемента получится, если мы разделим массу 1 грамм-атома соответствующего вещества на это число  $N$ .

Масса  $o$  атома кислорода будет  $\frac{16}{N}$  гр., масса  $h$  атома водорода будет  $\frac{1,0076}{N}$  гр., масса  $co_2$  молекулы углекислого газа  $\frac{44}{N}$  и т. д. Найти каким-нибудь образом число Авогадро

это значит найти массу всех молекул и всех атомов.

19.—Молекулярные формулы. — Грамм-молекула, содержащая в себе  $N$  молекул, сложенных каждая в отдельности из  $p$  атомов водорода,  $q$  атомов кислорода,  $r$  атомов углерода, будет содержать, следовательно,  $pN$  граммов водорода,  $qO$  гр. кислорода,  $rC$  гр. углерода. Молекулярной формулой мы назовем символ  $H_p O_q C_r$ , который показывает, сколько атомов каждого сорта содержится в одной молекуле или сколько грамм-атомов различных из этих простых веществ содержится в одной грамм-молекуле сложного вещества.

Примеры, которые мы приводили выше, чтобы разъяснить, каким образом плотности газов указывают химический со-

став (§ 14), дают для воды молекулярную формулу  $H_2O$  (а не  $HO$ ), для метана  $CH_4$ , для ацетилена  $C_2H_2$ . Из этих примеров видно, и это очень важно, что водороду нужно дать формулу  $H_2$  (таким образом, это — соединение, каждая молекула которого состоит из двух одинаковых атомов), кислороду — формулу  $O_2$  (он также двуатомен) и озону — формулу  $O_3$ <sup>1)</sup>. Есть также и одноатомные молекулы: таковы например, молекулы паров ртути, цинка и кадмия.

### Структура молекул.

20. — Замещения. — Особенная важность химических обозначений, основанных на гипотезе Авогадро, обнаруживается в безграничной возможности, которую она дает вам в области представления и предсказания реакций. Например, понятие о химическом замещении, столь важное в органической химии, непосредственно ввучено этой системой обозначения.

Примешаем к метану, молекулярная формула которого  $CH_4$ , некоторое количество хлора и подвергнем эту смесь действию рассеянного света. Эта смесь изменится; скоро в ней можно будет обнаружить хлороводород, а кроме того еще четыре тела<sup>2)</sup>, имеющие формулы  $CH_4$  (метан),  $CH_3Cl$  (однохлористый метан или хлористый метин),  $CH_2Cl_2$  (двухлористый метан),  $CHCl_3$  (хлороформ),  $CCl_4$  (четырехлористый углерод).

От первой из этих формул мы переходим к следующей, а затем и далее, заменяя в ней последовательно одно  $H$  за другим на  $Cl$ , а отсюда сам собой напрашивается вопрос, не состоит ли и соответствующая химическая реакция в замещении одного атома водорода становящимся на его место атомом хлора, при чем никакой другой переделки структура молекулы не испытывает. Сколь ни естественно

<sup>1)</sup> Ясно, что, в сущности, нелогично говорить об „атоме кислорода“, как нельзя было сказать „атом озона“. Каждому сорту атомов должно было отвечать название иное, чем то, которое может быть дано возможным комбинациям этих атомов в тела, различные между собой.

<sup>2)</sup> Их можно отделить фракционированием или просто констатировать их присутствие в смеси, так как получение этих тел другими способами, а следовательно, и возможность их открытия в смеси предполагается данной.

было бы такое предположение, оно, разумеется, есть только гипотеза, так как в расположении и роде связи атомов, может быть, происходит и полный переворот, когда молекула теряет атом водорода и получает вместо него атом хлора.

21.—Попытка чисто химического определения атомного веса.—Некоторые ученые рассчитывали найти в теории замещений средство точно определять относительные веса атомов, не прибегая к изучению плотностей газов и к гипотезе Авогадро. Хотя соображения эти и недостаточно строги, но, ввиду их поучительности, я дам о них некоторое понятие.

Представим себе, что мы ничего не знаем о молекулярных формулах (в этом и есть весь вопрос), но замечаем, что водород в метане может „замещаться“ четвертями первоначального своего количества; тогда нельзя отрицать вероятности того, что молекула метана содержит именно 4 атома водорода. По данным весового анализа пусть оказывается, что вся масса метана весит в 4 раза больше, чем масса водорода, которую он содержит, следовательно, и молекула метана будет в 4 раза тяжелее, чем водород, который в ней содержится; а так как водородных атомов в ней 4, то, следовательно, молекула метана весит в 16 раз больше, чем атом водорода. Подобным образом можно решить, что в молекуле бензола содержится, повидимому, шесть атомов водорода, а весит она в 78 раз больше, чем атом водорода. Молекулярные массы метана и бензола относятся друг к другу, как 16:78. С другой стороны, углерод в молекуле метана весит в 3 раза больше, чем содержащийся в ней водород (то же можно сказать и про всю массу метана), а, следовательно, в 12 раз больше, чем 1 атом водорода; но углерод этот, вероятно, состоит из одного атома, так как, изучая возможное замещение, мы не встречаем никакого намека на то, чтобы какая-нибудь молекула содержала водород в более низкой пропорции по отношению к углероду, чем это есть в молекуле метана. Углерод в молекуле бензола, весящий в 12 раз больше, чем 6 атомов водорода, т.-е. в 72 раза больше, чем 1 атом водорода, должен, таким образом, там быть в числе 6 атомов.

Таким образом, на основании чисто химических данных, мы устанавливаем отношение в  $\frac{1}{12}$  между массами водорода

и углерода, молекулярные формулы  $CH_4$  и  $C_6H_6$  метана и бензола и отношение  $\frac{16}{78}$  масс их молекул.

Массы этих веществ, веса которых были бы в отношении 16:78, должны, следовательно, содержать одно и то же число молекул. Из измерений плотностей метана и бензола в парообразном состоянии можно вывести, что их массы, имеющие один и тот же объем и находящиеся при одной и той же температуре и давлении, относятся именно как 16:78, а, следовательно, должны содержать по одному и тому же числу молекул. Обобщая этот результат, мы получаем утверждение Авогадро, но уже в форме закона, а не гипотезы.

Можно легко продолжить ряд примеров из этой интересной теории, которая приобрела в недавнее время важное педагогическое значение, благодаря стараниям Леспио (Lespieau) и Л.-Ж. Симона. Важность ее несомненна в тех случаях, когда нельзя вывести иначе, как из теории замещений, формулы какого-нибудь соединения (например, уксусной кислоты). Но в теперешнем ее виде она, как думает и Ж. Урбен (G. Urbain), положительно недостаточна для того, чтобы из нее вывести логически соотношения между весами всех атомов.

Во-первых, я не вижу, чтобы эта теория могла оказать существенные услуги при определении атомных весов, полученных в виде точных цифр, методами, о которых мы говорили ранее. Во-вторых, допуская, что она могла бы развиваться без помощи этих методов, я сильно сомневаюсь, чтобы она имела достаточную убедительность сама по себе. Конечно, если принять без оговорок, как данное опыта, что водород в метане может быть замещен „четвертями“ на хлор, все остальное само собой отсюда вытекает. Но это слово „замещен“, на которое вызывают молекулярные формулы, уже одним своим видом, пожалуй, не было бы вызвано одними химическими реакциями и их продуктами, если бы у нас не было уже при изучении их некоторой предвзятой идеи.

На самом деле, в этом случае продукты прогрессивного воздействия хлора на метан не так схожи друг с другом, как различные квасцы, хлористые, бромистые или ио-

дистые соли одного и того же металла. Там сходство бросается в глаза, и идея замещения напрашивается само собой (хотя это выражение не было применено впервые именно к этому случаю), и отсюда именно мы и получили, как мы видели раньше всяких других указаний, ясное выражение теории атомных весов.

Но сомнительно, чтобы химики, не знавшие на самом деле формулы метана, сумели увидеть, исследуя метан и хлористый метан, такие крупные черты сходства, чтобы прийти к убеждению, что они имеют дело с веществами тождественного молекулярного строения. Они могли бы, например, принять (что было бы одной из допустимых гипотез), что атомные веса углерода и водорода суть соответственно 6 и 1, и установить формулу метана  $CH_2$ , а—хлористого метила  $CH_2CHCl$ , считая, таким образом, последний продуктом присоединения к метану группы  $CHCl$ . Нужно ли напоминать, что подобным образом обстоит дело всего полвека тому назад, когда большинство химиков, зная даже, что калий вытесняет из воды, соединяясь с ней, лишь половину ее водорода, приписывали воде формулу  $HO$ , едкому калию формулу  $KOHO$ , считая и это тело продуктом присоединения, тогда как мы, давая воде формулу  $HON$ , видим в едком кали, формула которого пишется нами, как  $KOH$ , продукт замещения одного атома водорода в молекуле воды на атом калия.

Короче говоря, еще не было ни одной чисто химической теории, которая давала бы возможность определить атомные коэффициенты и молекулярные формулы, и сомнительно, чтобы, оставаясь лишь на почве фактов, можно было создать такую теорию, которая отрешилась бы при своем построении от предварительного знания атомных коэффициентов и, по крайней мере, хотя бы нескольких основных химических формул, как, например, формулы воды.

22. — Наименьшее смещение внутри реагирующих молекул. Валентность. — Как мы говорили ранее, замещения, подсказываемые изучением молекулярных формул, позволяют предвидеть и истолковать бесчисленное множество реакций, и таким образом доставляют блестящее подтверждение гипотезе Авогадро. Тем не менее нужны еще добавочные предположения, которые сделали бы поня-

тие замещения более широким, но в то же время и более определенным.

Когда мы говорим, что метан  $CH_4$  и хлористый метил  $CH_3Cl$  имеют одну и ту же молекулярную структуру, мы предполагаем, что группировка  $CH_3$  не изменяется хлорированием и она также связана с атомом хлора, как была раньше связана с атомом водорода. Это есть постулат, часто употребляемый в химии: часто предполагают (иногда и не выражая это открыто), что реагирующая молекула испытывает в своем строении наименьшее изменение, допустимое реакцией. Например, говорят, что группа  $CH_3$ , входящая в состав хлористого метила, налицо и в молекуле  $CH_3O$  метилового алкоголя (почему его формула пишется и так:  $CH_3OH$ ), и когда мы действуем на метиловый спирт хлористоводородной кислотой  $HCl$ , то получается знакомый нам хлористый метил  $CH_3Cl$  (и кроме того вода  $H.OH$ ).

Это похоже на разборку прибора, построенного из отдельных частей, связанных между собой винтами и крючками; от прибора можно отнять иной раз важную часть и использовать ее целиком для другого прибора, при чем может оказаться, что ее можно прикрепить к новому месту теми же крючками, как и раньше. Такое грубоватое сравнение сделано вами для пояснения того, что замещение происходит не только отдельными атомами, но и целыми группами, и даже самая идея об использовании готовых соединений, оказывается, соответствует представлениям о способе, каким связываются из отдельных групп химические соединения.

До сих пор мы ничего не говорили о силах, которые связывают в единое целое отдельные атомы, входящие в молекулу. Могло бы быть, что каждый атом молекулы связан со всяким другим простой силой притяжения, зависящей от природы притягивающихся тел и быстро убывающей с увеличением расстояния. Но при помощи такой гипотезы нельзя предвидеть ничего, что можно было бы проверить на опыте, и она сама наталкивается на значительные трудности. Если атом водорода притягивается другим атомом, то почему молекула водорода, составленная из двух атомов  $H_2$ , уже неспособна притягивать новых атомов того же водорода, точно сила притяжения исчезла в тот момент, когда

эти два атома соединились? Все происходит так, как если бы каждый из атомов обладал рукой, и только одной. Как только эта рука схватила руку другого атома, способность к присоединению исчерпана: мы называем атом водорода моновалентным (или одновалентным).

В общем случае мы принимаем, что атомы в молекуле связаны при посредстве своего рода „крючков“ или рук, при чем всякая такая связь связывает только два атома, остальные же атомы при этом остаются незатронутыми. Конечно, никто не воображает, чтобы у атома на самом деле были какие-то крючечки или руки, но те неизвестные силы, которые их связывают, должны быть эквивалентны таким „связям“, и мы будем употреблять для них название валентность, чтобы избежать в дальнейшем слишком антропоморфных выражений.

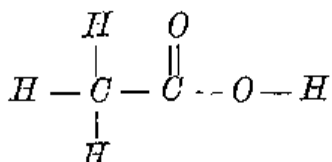
Если бы все атомы были моновалентны, то в молекуле не могло бы быть более двух атомов; следовательно, должны существовать многовалентные атомы. Тогда ничто не может ограничивать числа атомов в молекуле, кроме обусловленной самим сложением ее из большого числа атомов хрупкости (число детей, образующих хоровод, взявшись за руки, ничем не ограничено). Кислород, например, по крайней мере, двувалентен, так как кроме молекулы  $O_2$ , его атомы могут образовать молекулу  $O_3$  озона.

Та картина, которую мы дали, достаточна для представления того, что число валентностей, проявляющихся в атоме, может варьировать от одного соединения к другому. Если человек с двумя руками—образ двувалентного атома, то, спрятав одну руку в карман, он становится, так сказать, одновалентным. Если тот же человек пустит в ход кроме рук и зубы, то он делается трехвалентным. Обычно, однако, с такой валентностью считаться не приходится.

Таким образом, нужно считать правилом, что каждый атом сохраняет одно и то же число валентностей в различных соединениях, в которые он входит. Например, никогда еще не встречалось необходимости признавать многовалентным водород; хлор, бром или йод, замещающие одним своим атомом атом водорода, равным образом одновалентны. Кислород, вообще говоря, двувалентен, напр., в воде  $H_2O$ , азот трехвалентен—в аммиаке  $NH_3$ , но пятивалентен в нашатыре

$NH_3$ ,  $Cl$ , углерод четырехвалентен в метане  $CH_4$ . Однако установленное с несомненностью существование соединения  $NO$ —диоксида азота—заставляет считать кислород и азот не непременно двувалентным, а, в соответственных случаях, трехвалентным; точно так же нельзя говорить о сохранении кислорода и углеродом их обычных валентностей в окиси углерода  $CO$ . Отсюда следует, что аномалии такого рода встречаются довольно часто, и поэтому понятие о валентности, довольно обоснованное, теряет многое в своей практической приложимости.

23.—Формулы строения.—Зная условия образования какого-либо соединения, можно, принимая гипотезу о том, что атомы, расположившиеся в молекулу, по возможности испытывают минимум смещения, определить вполне, сколько атомов связаны в молекулу этого соединения и сколькими валентностями. Это и значит получить структурную формулу. Может явиться неуверенность, если это строение определяется единственным рядом реакций. Но такая неуверенность ослабевает, если одно и то же строение можно обосновать несколькими рядами реакций. Каждую насыщенную валентность обозначают в формуле строения черточкой и тем придают формуле большую степень наглядности для изучающего различные реакции какого-нибудь соединения. Например, различными путями пришли к необходимости думать, что связи, проявленные при построении молекулы уксусной кислоты, выражаются формулой



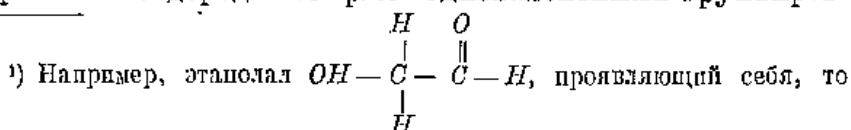
В этой формуле мы видим ясный намек на различные роли атомов водорода (три из них могут замещаться хлором, а четвертый—металлом), атомов кислорода (группа  $OH$  вытесняется при образовании хлористого ацетила  $CH_3COCl$ ) и атомов самого углерода (действие щелочи  $KOH$  на ацетат  $CH_3CO_2K$  разделяет его молекулу на молекулу метана и молекулу карбоната калия).

Формулы строения оказались чрезвычайно важными в химии углеродистых соединений. Я отмечу легкость, с ко-

торой они уясняют разницу в свойствах изомерных тел [молекулы которых состоят из одного и того же числа одних и тех же атомов, только различно между собой связанных <sup>1)</sup>] и позволяют предвидеть число возможных изомеров. Но я не буду более останавливаться на услугах, оказанных этими формулами, и ограничиваюсь указанием, что в органической химии установлено свыше 200.000 формул строения <sup>2)</sup>, являющихся решительным аргументом в пользу этой системы обозначений и в пользу теории валентности <sup>3)</sup>.

21.—Стереохимия.—Мы знаем, следовательно, строение молекулы в отношении связей между атомами. Если молекула является некоторым подобием твердого тела, следовательно, имеет определенную форму, то естественно спросить, какое расположение имеют атомы этого тела в пространстве. Эта новая задача, которая, может быть, не имела бы смысла (можно было бы представить себе, что валентности, подвижные связи, точки их прикрепления могли бы двигаться по атому, и никакой определенной конфигурации нельзя было бы себе представить), получила однако возможность решения, благодаря прекрасным работам Пастера, Ле-Беля и Вант-Гоффа, на которые я могу дать только намек.

Предположим, что в молекуле метана  $CH_4$  замещают четыре атома водорода четырьмя одновалентными группиров-



как альдегид, то как спирт, есть изомер уксусной кислоты (обе формулы  $C_2H_4O_2$ ).

<sup>2)</sup> Ср. Словарь Бейльштейна.

<sup>3)</sup> Впрочем представляется возможным и весьма вероятным, что кроме валентностей существуют связи другого рода, не столь прочные, тоже ограниченные в способности к „насыщению“; они проявляются между атомами и целыми молекулами, когда получают так называемые „молекулярные соединения“: таковы двойные или сложные соли, известные, главным образом, в твердом состоянии. Для того, чтобы как-нибудь понять разницу в характере этих связей, скажем, что обычные валентности проявляются наподобие электростатического притяжения атомов, а, кроме того, две молекулы или два атома в состоянии притягиваться друг к другу, как магниты, способные, как известно, образовывать аstaticкие системы, не проявляющие магнитного действия во-вне (полимеризация—часто наблюдаемое сдвигание молекул).

ками  $R_1, R_2, R_3, R_4$ , совершенно между собой различными. Какое бы место эти четыре группы ни занимали около атома углерода, продукт замещения мог бы быть только один. На самом деле их имеется два, весьма схожих, даже тождественных в отношении некоторых свойств (одна и та же точка плавления, та же растворимость, то же давление паров и пр.), но резко различающихся в других свойствах. Например их кристаллы, совершенно одинаковые на первый взгляд, в действительности отличаются, как отличаются перчатки с правой и левой руки, которые, как мы хорошо знаем, не могут заменить одна другую.

Подобная изомерия станет понятной, если предположить, что четыре валентности углерода располагаются на четырех вершинах правильного, практически не деформирующегося тетраэдра.

На самом деле, четыре различных предмета можно расположить на вершинах тетраэдра двумя способами, и расположения окажутся несовместимыми, хотя и симметричными, наподобие предмета и его изображения в зеркале, или левой и правой перчатки. Если бы сверх того и сам тетраэдр был неправилен, то могли бы получиться расположения, представляющие из себя остовы различных твердых тел (а тогда можно было бы получить несколько производных в результате, например, двукратного замещения, по формуле  $CN_2R'R''$ , чему, однако, противоречит опыт).

Таким образом, сравнение молекулярных структур с твердыми телами приобретает некоторую опору; определением вида этих структур занимается стереохимия (от *στερεός* — тело). Такая прочность связей между атомами делается для нас еще более вероятной, когда мы познакомимся с удельными теплотами газов (§ 42).

## Растворы.

25.—Закон Рауля. Физические и химические методы, о которых мы дали понятие в предыдущем изложении, не всегда достаточны для точного определения строения молекулы, и даже для установления молекулярной формулы различных тел. К счастью, нам помогает в этом опытное изучение свойств разжиженных растворов.

Трудно, например, найти формулу тел, не обращающихся в пары. Таков, в частности, случай многочисленных „углеводов“, анализ которых показывает нам только, что их формула должна быть такова:  $C_n H_{2n} O_n$ , но химические свойства которых не позволяют определить во всех случаях значение  $n$ .

Но давно уже известно, что при растворении нелетучего тела в жидкости, напр., в воде, температура замерзания раствора понижается, давление паров уменьшается, температура кипения повышается, по сравнению с температурой чистого растворителя. Например, морская вода замерзает при  $-2^\circ$ , а кипит (при нормальном давлении) при  $100,6^\circ$ .

Оказывается, однако, что при изучении растворов солей в воде трудно точно формулировать эти соотношения количественно. И только экспериментируя с такими растворами, которые, в противоположность водным растворам солей, не проводят заметным образом электричества, не являются „электролитами“, Рауль (Raoult) установил следующие законы (1884).

1) Для всякого растворенного вещества его, влияние пропорционально концентрации <sup>1)</sup>. Понижение температуры замерзания в 5 раз больше для сахарной воды, содержащей 100 гр. на литр, чем для воды, содержащей только 20 гр.

2) При равной молекулярной концентрации, два какие угодно вещества оказывают одно и то же влияние. Выражаясь точнее, два раствора (в одном и том же растворителе), содержащие в равных объемах одно и то же количество грамм-молекул растворенных веществ, имеют одну и ту же температуру замерзания, одно и то же давление паров и одну и ту же температуру кипения.

Пока для нас достаточно было бы знания этих правил; добавим, однако, что в полной формулировке законов Рауля указывается, какое именно влияние вызывает определенная молекулярная концентрация.

---

<sup>1)</sup> Этот закон был высказан Вюльнером и Благденем раньше Рауля, но как раз по отношению к электролитам, в отношении которых он не точен.

Если растворить в  $N$  грамм-молекулах растворителя, имеющего давление паров  $p$ ,  $n$  грамм-молекул какого-нибудь вещества, при чем установится давление  $p'$ , то относительное понижение давления, т. е.  $\frac{p-p'}{p}$  будет весьма близко к  $\frac{n}{N}$ : растворяя 1 грамм-молекулу какого-нибудь вещества в 100 грамм-молекулах растворителя, мы понижаем давление паров на  $\frac{1}{100}$  его первоначального значения <sup>1)</sup>).

Нужно помнить, что растворы, которых касаются эти законы, должны быть слабой концентрации; именно, последняя должна быть такова, чтобы ее можно было сравнивать с условиями, при которых газы следуют закону Бойля-Мариотта (т. е. порядка 1 гр.-молекулы на 1 литр).

Мы в праве полагать, что эти законы прилагаются и к телам с неизвестной еще пока молекулярной формулой так же хорошо, как и к телам, формулы которых мы знаем. А в таком случае, наблюдая, что масса  $m$  какого-нибудь тела с неизвестной еще формулой производит на температуру кипения какого-нибудь спиртового раствора влияние в три раза меньшее, чем какая-нибудь из известных молекул, растворенных в том же объеме, мы можем сказать, что грамм-молекула неизвестного вещества есть  $3m$ . Таким образом значительно расширяется область, в которой мы оказываемся в состоянии определить молекулярные коэффициенты.

26.—Аналогия между газами и разжиженными растворами. Осмотическое давление. Законы Рауля, несмотря на их ясность и точность, являются все-таки законами эмпирическими. Вант-Гофф углубил их значение, связав их с основными законами газообразного состояния, так как оказалось, что разжиженные растворы весьма напоминают по своим свойствам газы.

Мысль, что всякое вещество, распространенное по значительному объему, будет ли то газ или раствор, подчиняется одним и тем же законам, явилась у Вант-Гоффа

<sup>1)</sup> Точные правила, относящиеся к изменениям температуры кипения и замерзания, вытекают из правил, относящихся к изменению давления на основании термодинамических рассуждений; я ограничиваюсь здесь только указанием на наличие таких правил.

при изучении явлений осмоса, исследованных некоторыми ботаниками. Всякая живая клеточка одета перепонкой, пропускающей воду, но задерживающей диффузию различных растворенных веществ; поэтому клеточка может терять или приобретать воду, в зависимости от концентрации того водного раствора, в который она помещена (Де-Фриз); от этого может значительно увеличиться или ослабнуть давление внутри клеточки. (Всякому известно, что цветы „оживают“—расправляются, когда их ставят в чистую воду; наоборот, они вянут, если вода соленая или содержит сахар.)

Пфефферу удалось получить искусственные перепонки, обладающие такими свойствами, и построить искусственную клетку, окруженную такой перепонкой из железосинеродистой меди <sup>1)</sup>. Если такая клетка, снабженная манометром и содержащая сахарный раствор, будет погружена в воду, мы увидим, что давление станет повышаться, следовательно, вода входит внутрь. С другой стороны, можно убедиться, что сахар из клетки не выходит: железосинеродистая пленка оказывается полупроницаемой. Избыток внутреннего давления над внешним стремится к предельному значению, которое, при определенной температуре, пропорционально концентрации, а при возрастании температуры возрастает, при чем этот предел принимает прежнее значение, если температура делается прежней (клетка, следовательно, теряет воду). Это предельное значение, достигаемое, когда устанавливается равновесие, есть осмотическое давление раствора <sup>2)</sup>.

Представим себе, что мы имеем цилиндр, на дно которого налита сахарная вода, над нею полупроницаемый поршень, поверх которого находится чистая вода. Мы можем отогнать сахар ко дну или заставить его распространяться по массе воды, если приложим к поршню силу большую

1) Он брал глиняный пористый сосуд, применяемой в гальванических элементах, и отлагал в его порах пленку железосинеродистой меди. Для этого сначала пропитывали сосуд водой, потом наполняют его раствором медного купороса и в таком виде погружают в раствор железосинеродистого калия. Тогда и образуется в порах тонкая пленка. Сосуд промывают, наполняют его раствором сахара в воде и заделывают прочной мастикой.

2) Порядок его такой: 6% раствор сахара при обыкновенной температуре дает давление в 4 атмосферы.

или меньшую той, которая уравнивала бы осмотическое давление. Далее, так как это давление, будучи пропорционально концентрации, является обратно пропорциональным объему, занятому сахаром, то, обращая внимание лишь на работу сжатия, мы не различили бы, производим ли мы давление на газ или на растворенное вещество.

Вант-Гофф, который рассматривал опыты Пфеффера именно с этой точки зрения, пришел к такому закону (закон Вант-Гоффа):

Всякое растворенное вещество оказывает на перегородку, которая его задерживает и пропускает растворитель, осмотическое давление, равное давлению, которое развилось бы в том же объеме вследствие присутствия газа, в количестве того же самого числа грамм-молекул, в каком взято растворенное вещество.

Допуская гипотезу Авогадро, мы должны сказать, что это равнозначуще следующему утверждению:

В растворенном или газообразном состоянии одно и то же число молекул оказывает одинаковое давление, если они заключены в одном и том же объеме и находятся при одной и той же температуре.

Прилагая закон Вант-Гоффа к сахару (грамм-молекула которого содержит 342 гр.), мы получаем согласие с измерениями осмотического давления, произведенными Пфеффером. Это поразительное совпадение могло быть, строго говоря, случайным. Но Вант-Гофф устранил все могущие быть сомнения, показав, что его закон необходимо вытекает из разных, давно уже известных, законов. В частном случае, если законы Рауля верны, то точен и закон Вант-Гоффа (и наоборот) <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Это можно легко понять, например, из следующего рассуждения, принадлежащего Аррениусу.

Пусть в пространстве, где напряжение силы тяжести  $g$  и давление воздуха равно нулю, вертикальный столб раствора отделен от чистого растворителя непроницаемой перегородкой.

Пусть раствор содержит  $n$  грамм-молекул растворенного вещества (не летучего) на  $N$  грамм-молекул растворителя. Предположим, что равновесие установлено и разность уровней есть  $h$ . Пусть  $d$  (средняя) плотность пара,  $D$  значительно бо́льшая плотность самого растворителя (при-

27. — Ионы. Гипотеза Аррениуса. — Мы еще не знаем причины того, что проводящие растворы, например, соленая вода, не подчиняются закону Рауля, а, следовательно, и закону Вант-Гоффа.

Укажем, сначала, в каком смысле проявляется это отклонение: масса соленой воды, содержащая 1 грамм-атом натрия ( $Na=23$ ) и 1 грамм-атом хлора ( $Cl=35,5$ ), т.е. в общем — 1 грамм-молекулу  $58,5$  гр. хлористого натрия, замерзает при температуре более низкой, чем раствор 1 грамм-молекулы вещества, не проводящего тока, например, сахара в том же объеме. По мере увеличения разжижения отношение понижений, производимых таким образом 1 грамм-молекулой соли и 1 грамм-молекулой сахара, возрастает, стремясь к пределу 2, так что в весьма слабом растворе 1 грамм-молекула соли влияет так же, как 2 грамм-молекулы сахара.

Все, следовательно, происходит так, как если бы в растворе соль распадалась отчасти на две своих составных части, которые по отдельности следовали бы закону Рауля,

близительно равная плотности раствора). Пусть  $p'$  и  $p$  давления пара, раствора и растворителя. Тогда, по определению осмотического давления  $P$ , давление на дне раствора будет  $(p + P)$ .

По основной теореме гидростатики, примененной к раствору и пару, будем иметь:

$$\begin{aligned} p - p' &= gh \\ p + P &= p' + ghD \end{aligned}$$

Отсюда, исключая  $gh$ , получим приближенно

$$P = (p - p') \frac{D}{d} = \frac{p - p'}{p} \cdot \frac{p}{d} D,$$

т.е. по приведенному выше закону Рауля

$$P = \frac{n}{N} \cdot \frac{p}{d} D.$$

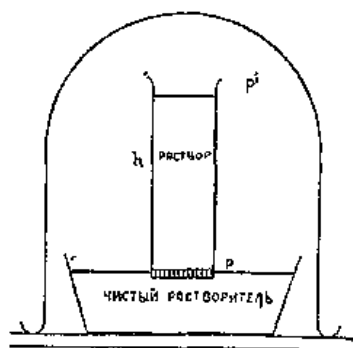


рис. 1.

Пусть  $v$  будет объем 1 грамм-молекулы  $M$  растворителя в газообразном состоянии (так что  $\frac{p}{d} = \frac{p v}{M}$ ), при давлении  $p$ ; заметим далее, что  $\frac{p M}{n D}$  — объем  $V$ , который занимает в растворе грамм-молекула растворенного тела. Следовательно:

$$PV = pv,$$

а это и есть закон Вант-Гоффа.

и это распадение — диссоциация — делается полной, когда раствор чрезвычайно разжижен. Нужно было бы допустить, что молекулы хлористого натрия  $NaCl$  расщепляются на атомы  $Na$  — натрия и  $Cl$  хлора и весьма разжиженный раствор поваренной соли на самом деле соли не содержит, а в нем находятся в свободном состоянии атомы натрия и хлора. Это положение с гениальной смелостью было выставлено Аррениусом, когда ему было всего 25 лет от роду (1887).

Такая идея показалась несомнительной многим химикам; это тем более странно, что, как это отметил Оствальд, она, в существе дела, вполне согласуется с самыми обыкновенными фактами и даже с двоякого рода номенклатурой, употребляемой для обозначения солей: например, все хлористые соли в растворе дают, в общем, одни и те же реакции, каков бы ни был металл, соединенный с хлором, — факт, легко объяснимый тем, что во всех таких растворах существует один и тот же сорт молекул, которые не могут быть чем-либо иным, как атомами хлора; все же растворы хлорноватистых солей, которые дают, вообще говоря, совсем другие реакции, должны содержать все другую молекулу — уже не  $Cl$ , а группу  $ClO_2$  и т. д.

Не вникая в это соображение, противники Аррениуса находили странным, что атомы натрия могут находиться в свободном состоянии в воде. „Все известно, говорили они, что при соприкосновении с водой натрий тотчас же разлагает ее, вытесняя водород. Точно так же, если хлор и натрий одновременно существуют в свободном состоянии в соленой воде, как если бы они были смесью некоторых газов в одном сосуде, то неужели нельзя было бы найти способа отделить их один от другого, например, наливая поверх соляного раствора чистую воду, в которую составные части смеси  $Na$  и  $Cl$  диффундировали бы, очевидно, с разными скоростями? Но такой способ отделения на опыте не удастся, и не только в случае поваренной соли (где, может быть, скорости составных частей случайно близки друг к другу), но и в случае всех электролитов.

Аррениус дал ответ на эти возражения, опираясь на тот факт, что уклоняющиеся от нормы растворы, проводят электричество. Электрическая проводимость легко объ-

ясняется, если предположить, что атомы  $Na$  и  $Cl$ , получающиеся из молекулы соли путем диссоциации, заряжены электричествами противоположного знака (как, например, оказываются заряженными противоположно два диска, один из меди, другой из цинка, если мы их сначала сложим, а потом отведем один от другого). И вообще, молекулы любого электролита могут распадаться на атомы (или на группы атомов), электрически заряженные, называемые ионами. Принимают, что все ионы одного сорта, например, все ионы  $Na$ , содержащиеся в растворе  $NaCl$ , имеют совершенно одинаковые заряды (равные, но противоположные по знаку зарядам ионов  $Cl$ , так что в общем соленая вода оказывается, как это обнаруживается на опыте, электрически нейтральной).  $N$  атомов, составляющие в нейтральном состоянии 1 грамм-атом, находясь в состоянии ионов, представляют так называемый 1 грамм ион.

Если ионы будут находиться в электрическом поле (а оно получится, если в сосуд с соленой водой мы опустим положительный и отрицательный электроды), то положительные — будут притягиваться к отрицательному электроду, или катоду, отрицательные — пойдут тотчас к положительному — аноду. Таким образом прохождение электричества через электролит сопровождается движением вещества в двух противоположных направлениях. При соприкосновении с электродами ионы теряют свой заряд, но зато сейчас же обнаруживают обычные, присущие им, химические свойства.

Таким образом ион, отличающийся от атома (или группы атомов) присутствием заряда, может и не иметь его химических свойств. Также нельзя путем диффузии отделить друг от друга ионы разных знаков, именно вследствие их заряженности. Может случиться, вообще говоря, что какие-нибудь ионы, например, положительные, уйдут вперед. Тогда они заряжают положительно тот участок жидкости, где они находятся в избытке, но тогда эта часть жидкости начинает притягивать к себе отрицательные ионы, что ускоряет их движение, замедляя движение положительных. Собака подвижнее человека, но если этот последний тянет ее за ошейник, они идут с одинаковой скоростью.

28. — Степень диссоциации электролита. — Степень диссоциации электролита на ионы легко вычисляется для вся-

кой температуры и всякой степени разжижения, если допустить, как это делает Аррениус, что ионы подчиняются законам Рауля, как нейтральные молекулы. Если раствор, содержащий 1 грамм-молекулу соли на объем  $U$ , дает такое же давление паров, как если бы мы имели дело с раствором  $\frac{5}{3}$  грамм-молекулы сахара, это значит, что в растворе на самом деле  $\frac{5}{3}$  грамм-молекулы, т. е.  $\left(1 - \frac{2}{3}\right)$  грамм-молекулы соли, не диссоциированной и дважды  $\frac{2}{3}$  грамм-иона (положительного и отрицательного поровну). Таким образом, степень диссоциации  $= \frac{2}{3}$  найдена применением закона Рауля.

С другой стороны, — рассмотрим цилиндрический столб жидкости такого большого поперечного сечения, чтобы объем его, находящийся между двумя параллельными сечениями, отстоящими друг от друга на 1 см., содержал как раз 1 грамм-молекулу соли, о диссоциации которой мы ничего не знаем. На самом деле этот слой содержит только  $\frac{2}{3}$  того числа ионов, которое он содержал бы, если бы диссоциация была полная. При одной и той же электродвижущей силе количество протекающего электричества будет только  $\frac{2}{3}$  того, которое протекало бы, если бы разжижение было бесконечно большим. Короче говоря, проводимость нашего цилиндра, рассчитанная на сантиметр. длины, будет равняться всего лишь  $\frac{2}{3}$  того значения, которое она имела бы в случае разжижения, доведенного до предела. А это и есть именно то, что подтверждается на опыте.

Для различных солей и для различных их растворов находится то же самое: степень диссоциации, вычисляемая на основании законов Рауля, оказывается всегда равной той, какую можно вывести из исследования электрической проводимости (закон Аррениуса). Это замечательное согласие, указывающее на глубокое соответствие в пунктах, представляющихся при первом взгляде совершенно различ-

ными, как, например, в температуре замерзания и электропроводности (так что из этого соответствия можно вычислить наперед одно физическое данное, зная другое), очевидно, является сильным подтверждением теории Аррениуса.

29. — Первая идея об элементарном электрическом заряде. — Мы только что приняли, что все ионы  $Cl$  в соленой воде имеют один и тот же заряд, и существованием этого заряда мы объяснили разницу в химических свойствах атома и иона. Рассмотрим теперь, вместо раствора хлористого натрия, раствор хлористого калия. Химические свойства раствора, зависящие от ионов хлора (осаждение азотно-кислым серебром и т. п.), окажутся совершенно такими же. Ионы хлора в хлористом калии, следовательно, весьма вероятно, тождественны с ионами хлора в хлористом натрии, и, следовательно, имеют и такой же заряд. Так как и тот и другой растворы нейтральны, то ионы натрия и калия должны иметь такой же заряд, но с обратным знаком. Постепенно мы приходим к мысли, что все атомы или моновалентные группы атомов ( $Cl, Br, I, ClO_3, NO_3 \dots$ , и  $Na, K, NH_4 \dots$ ), делаясь свободными в виде ионов, имеют один и тот же элементарный заряд  $e$ , положительный или отрицательный.

Ионы хлора имеют те же самые свойства, следовательно, и такой же заряд в растворе хлористого бария  $BaCl_2$ . Но здесь один ион  $Ba$  образуется в тот момент, когда, при распадении молекулы, образуются два иона хлора; заряд иона  $Ba$ , получающийся из двувалентного атома, должен быть противоположным по знаку и вдвое большим, чем заряд иона  $Cl$ . Равным образом ион  $Cu$ , получающийся из молекулы хлористой меди  $CuCl_2$ , будет иметь два элементарных заряда; точно то же получилось бы для иона  $SO_4$  сернокислых солей, при чем заряд имел бы такой же знак, как ион хлора; у трехвалентного атома лантана оказалось бы три элементарных заряда при отделении трех атомов хлора от молекулы хлористого лантана  $LaCl_3$  и т. д.

Таким образом бросается в глаза важная связь между валентностью и зарядом ионов; как только в электролите разрушается валентная связь, так тотчас же появляются определенные заряды на атомах, ранее соединенных этой связью. Одновременно мы видим, что заряд иона всегда

должен быть точным кратным постоянного элементарного заряда, подлинного атома электричества.

Эти заключения вполне согласуются с тем, что мы узнаем при более тщательном изучении электролиза, и я думаю, что будет полезно резюмировать здесь все, что мы знаем об этом явлении, тем более что обычное изложение этого вопроса не представляется мне удовлетворительным.

30.—Заряд одного грамм-иона. Электрическая валентность. Если два электрода погружены в электролит, то непосредственно вблизи электродов мы увидим некоторые изменения; их поверхность является местом, где нарождаются всплывающие затем кверху газовые пузырьки, осаждаются твердые частички или появляются жидкие струйки, которые поднимаются или опускаются, согласно их плотности; следовательно, отсюда по остальной жидкости расходятся загрязняющие ее вещества, тогда как самое прохождение тока, может быть, несколько бы ее не изменило.

Избавиться от последствий выделения на электродах тех или иных веществ можно, искривляя путь тока, например так, как это показано на прилагаемом схематическом рисунке.

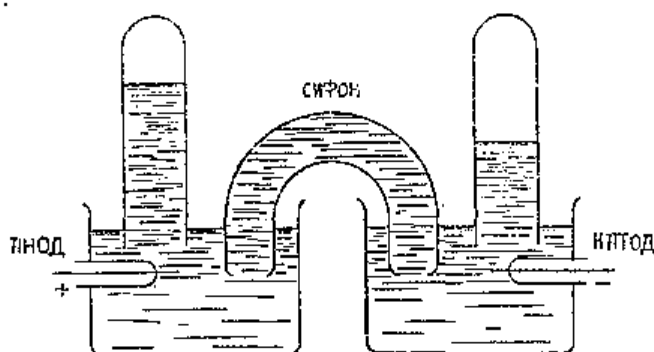


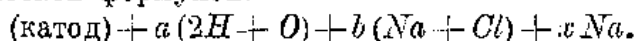
Рис. 2.

Жидкость находится в двух сосудах, в каждый из которых входит электрод, и которые соединены между собой сифоном; столб жидкости в сифоне, конечно, проводит ток, но в него не попадают вещества, которые поднимаются или попадают с поверхности электродов. Необходимо, однако, сделать еще и такие приспособления, чтобы не потерять ничего из этих выделяющихся веществ.

Легко удостовериться в том, что прохождение тока само по себе не изменяет электролита; достаточно для этого взять сифон после того, как через него протекло количество электричества  $Q$  (легко измеряемое при помощи гальванометра) и исследовать жидкость, находящуюся в нем: она окажется тождественной с начальным раствором.

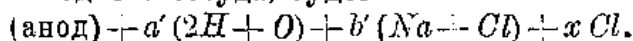
Вместе с тем в обоих сосудах окажутся продукты разложения вещества, взятого для опыта. Можно химически анализировать содержимое того и другого сосуда (обращая внимание на продукты, выделяющиеся у электродов) для определения того, сколько в них содержится грамм-атомов каждого сорта.

Пусть производился электролиз соленой воды. Тогда в катодном сосуде нужно найти, в чем изменился катод (если только он изменился), потом из чего состоит соленая вода (сколько в ней водорода, кислорода, хлора и натрия), и, наконец, исследовать избыток натрия, так что в общих чертах содержимое катодного сосуда может быть выражено схематической формулой:



Подчеркиваем, что эта формула есть грубая схема, не зависящая ни от каких гипотез, какие мы можем сделать относительно веществ, находящихся в этом сосуде. Безразлично, находятся ли  $2a$  грамм-атомов водорода, указанные анализом, отчасти в виде газообразного водорода, отчасти в молекулах воды или в растворе; важно лишь их общее число.

Точно так же схематическая формула, описывающая состояние анодного сосуда, будет



Число  $x$  грамм-атомов хлора, оказывающихся в избытке в этом сосуде, будет равно числу грамм-атомов натрия, оказавшихся в избытке в катодном сосуде.

Следовательно, заставив протечь количество электричества  $Q$ , мы разложили  $x$  грамм-молекул соли на натрий и хлор, которые теперь отделены друг от друга и находятся в разных сосудах.

Как бы ни менялись условия опыта (степень разжижения, температура, вещество электродов, сила тока и т. д.) прохождение одного

и того же количества электричества разлагает всегда одно и то же число грамм-молекул. Следовательно, если заставить пройти вдвое, втрое, вчетверо большее количество электричества, то разложится вдвое, втрое, вчетверо большее количество электролита. Количество электричества  $F$ , прохождение которого сопровождается разложением 1 грамм-молекулы поваренной соли (равное 96 550 кулонов), в память великого Фарадея, который первый установил эту точную пропорциональность, принято называть фарадеем.

Таким образом, пока идет ток, натрий и хлор движутся, как бы толкаемые чем-то, в противоположных направлениях через промежуточный слой электролита, остающийся неизменным, так что мы всегда найдем натрий в катодном сосуде, а хлор в анодном, в прогрессивно увеличивающихся количествах. Допуская верность ионной гипотезы, мы должны признать, что ионы  $Na$  заряжены положительно, а ионы  $Cl$  — отрицательно.

Легко видеть, что тогда заряд, переносимый одним грамм-ионом, в точности равняется одному фарадею. Предположим, на самом деле, что этот заряд есть  $F'$ , отличный от  $F$ . Заставим пройти через электролит 1 фарадей; тогда  $m$  грамм-атомов натрия пройдут через какое-нибудь поперечное сечение в направлении к катоду (неся с собой  $mF'$  фарадеев положительного электричества), следовательно  $(1-m)$  грамм-атомов хлора пройдут через то же сечение в обратном направлении (неся с собой  $(1-m) F'$  отрицательного электричества); таким образом, в каждом сосуде окажется избыток в  $(m+1-m)$  грамм-атомов натрия. Фарадей, который прошел через электролит, равен  $(m+1-m) F'$ , т.е. заряду  $F'$ , перенесенному 1 грамм-ионом натрия или хлора.

Если вместо электролиза хлористого натрия мы разложим током хлористый калий  $KCl$ , то мы убедимся в результате совершенно подобных опытов, что при прохождении 1 фарадея у нас разлагается как раз 1 грамм-молекула. Грамм-ион хлора имеет такой же заряд как в хлористом натрии, так и в хлористом калии, что мы уже предвидели из химических соображений. Таким же образом мы докажем, что всякий одновалентный грамм-ион несет 1 фарадей положительного или отрицательного электричества. В частно-

сти, так будет и в случае  $H^+$  иона водорода, характерного для кислот, и для иона гидроксила  $OH$ , характерного для оснований.

Мы можем доказать также, но не развиваем здесь этого подробно, что для разложения 1 грамм-молекулы хлористого бария  $BaCl_2$  нужно заставить пройти 2 фарадея, и что ион  $Ba^{++}$  несет на себе два элементарных заряда. Мы докажем, что прохождение 2 фарадеев разлагает 1 грамм-молекулу  $CuSO_4$  (так что в анодном сосуде оказывается в избытке 1 группировка грамм-атомов  $SO_4$ ), так что  $SO_4^{--}$  и  $Cu^{++}$  несут на себе заряд вдвое больший, чем  $Cl^-$  или  $Na^+$ , и т. д.

Короче говоря, все одновалентные ионы несут на себе один и тот же элементарный заряд  $e$  (с соответственным знаком), равный частному  $\frac{F}{N}$  от деления фарадея на число Авогадро, соответственно уравнению

$$F = Ne,$$

и всякий многовалентный ион будет переносить с собой заряд во столько раз больший этого, сколько у него валентности.

Этот элементарный заряд, дальнейшее подразделение которого, повидимому, невозможно, обладает, таким образом, существенными признаками атома, как это впервые заметил Гельмгольц (1880). Это есть атом электричества. Его абсолютная величина будет найдена, если мы сумеем найти  $N$ .

Полезно подчеркнуть громадность зарядов, переносимых ионами. О ней мы будем иметь понятие, если скажем, на основании закона Кулона, что, осуществив две сферы, в каждой из которых было бы по 1 миллиграмм-атому противоположных по знаку одновалентных ионов, и поместив их на расстоянии 1 сантиметра друг от друга, мы наблюдали бы между ними притяжение (или отталкивание в случае, если бы знак ионов был один и тот же) с силой, равной 100 триллионам тонн. Этого достаточно для объяснения того факта, что невозможно отделить в заметном количестве друг от друга путем диффузии, или как-нибудь иначе, ионы противоположных знаков  $Na$  и  $Cl$ , находящиеся в соленой воде, как того хотели от Аррениуса его противники.

### Верхний предел молекулярных размеров.

31. — Делимость вещества. — Моей задачей до сих пор было сопоставление аргументов, которые заставляют верить в атомную структуру материи и электричества и которые дают отношение между весами гипотетических атомов, независимо от каких бы то ни было представлений об абсолютной величине этих элементарных частиц.

Вряд ли нужно было говорить о том, что они недоступны непосредственному наблюдению. Как ни далеко мы шли до сих пор в усилиях дробить вещество, не было получено, однако, никаких указаний на то, что мы подошли к пределу, и что мы вот-вот ощутим непосредственно зернистую структуру вещества. Впрочем полезно привести несколько примеров того, насколько далеко идет эта делимость вещества.

Например, при расплющивании золота можно получить листочки золота, толщиной в десятую долю тысячной миллиметра, или, короче, в одну десятую долю микрона. Такие, известные всем листочки, просвечивающие насквозь зеленым цветом, представляются нам вполне сплошными; если не получают еще более тонких листочков, то не потому, что они оказались бы не сплошными, а потому, что с ними, по мере того, как они делаются тоньше, все труднее делается манипулировать. Таким образом, если существуют атомы золота, их диаметр, конечно, значительно меньше, чем 0,1 микрона ( $0,1 \mu$  или  $10^{-5}$  см.), а масса их значительно меньше, чем масса золота, находящаяся в кубе, построенном на этом диаметре, т. е. меньше чем 1 сто-миллиардная миллиграмма ( $10^{-14}$  гр.) Таким образом масса атома водорода, еще в 200 раз меньшая, — как мы видели, — будет так мала, что может быть, нужно было бы их взять более 20 триллионов, чтобы получить 1 миллиграмм водорода, т. е. масса эта меньше  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-16}$  грамма.

Изучение различных тел с помощью микроскопа позволяет идти дальше, особенно в случае веществ, сильно флюоресцирующих. Я убедился, например, что раствор, содержащий одну миллионную долю грамма флюоресцеина, будучи

освещен плоским пучком сильного света, направленным перпендикулярно к оси микроскопа (метод ультрамикроскопии), обнаруживает еще непрерывную флюоресценцию зеленого цвета в объеме кубического микрона. Большая молекула флюоресцентна, которая (по данным закона Рауля и по химическим соображениям) в 350 раз тяжелее атома водорода, имеет массу значительно меньшую, чем миллионная доля массы воды, занимающей объем в 1 кубический микрон, а это показывает, что атом водорода весит значительно меньше, чем одна миллиардная доля одной миллиардной миллиграмма. Или, говоря короче, атом водорода имеет массу меньшую, чем  $10^{-21}$ . Таким образом,  $N$  — число Авогадро — должно быть больше, чем  $10^{21}$ ; следовательно, в грамм-молекуле содержится больше, чем 1.000 миллиардов миллиардов молекул.

Если атом водорода весит меньше, чем  $10^{-21}$  грамма, то молекула воды, в 18 раз более тяжелая, весит меньше, чем  $2 \cdot 10^{-20}$  гр. Объем ее, следовательно, меньше, чем  $2 \cdot 10^{-20}$  куб. сантиметра (так как куб. сантиметр воды содержит ее 1 грамм), а ее диаметр меньше, чем кубический корень из  $2 \cdot 10^{-20}$ , т.е. меньше, чем четверть 1 стотысячной доли миллиметра ( $\sqrt[3]{\frac{1}{4} \cdot 10^{-6}}$  см.)

32. — Тонкие пленки. — Наблюдения над тонкими пленками поведут нас, может быть, еще дальше. Когда выдувают мыльный пузырь, то часто можно заметить, кроме привычных для нас блестящих цветов радуги, темные круглые пятнышки, которые похожи на дырочки в пузыре и появление которых предвещает разрыв пузыря. Их легко наблюдать также, при умывании, на тонкой мыльной пленке, которую легко растянуть в кольцеобразном пространстве, образованном большим и указательным пальцами. Если такую пленку держать вертикально, то вода, находящаяся в ней, постепенно стекает вниз, а верхняя часть пленки делается тоньше, что можно видеть, следя за изменением цветов.

Когда пленка делается пурпуровой, а затем бледно-желтой, то на ней появляются тотчас черные пятнышки, которые сливаются друг с другом, образуя темное пространство, которое может занять целую четверть кольца, но пленка еще не лопнет. Если это грубое наблюдение обставить не-

которыми предосторожностями, например, образовать пленку на проволоочном квадрате и поместить ее в замкнутом пространстве, с целью предохранить от испарения, то такую черную пленку можно сохранить в равновесии в течение нескольких дней и недель и наблюдать ее, когда вздумается.

И все-таки эти пятна не дырочки; можно убедиться, как это сделал впервые изучавший их Ньютон, что эти, кажущиеся по контрасту черными, пятнышки все-таки отражают свет, и даже внутри их появляются новые, еще более темные пятнышки с резкими краями, кажущиеся еще более темными и еще хуже отражающими свет.

Оказалось возможным несколькими, согласными между собой способами <sup>1)</sup>, измерить толщину этих темных пятнышек, при чем было найдено, что самые черные и самые тонкие из них имеют толщину приблизительно в 4,5 микрона (т.-е.  $4,5 \cdot 10^{-7}$  см). Другие имеют толщину как раз вдвое большую, что представляется весьма замечательным <sup>2)</sup>.

Пленки, получающиеся при распыливании капель масла, пущенных на поверхность воды, могут быть еще тоньше, чем черные пятнышки на мыльных пузырях, как это показал лорд Рэлей. Известно (и легко сделать такой опыт), что маленькие кусочки камфоры, пущенные на поверхность чистой воды, начинают бегать по ней во всех направлениях (так как растворение камфоры сопровождается значительным понижением поверхностного натяжения, и кусочек во всякий момент увлекается туда, где растворение идет не так быстро). Это явление не имеет места, если поверхность воды жирная (и, следовательно, поверхностное натяжение значительно слабее, чем у чистой воды). Лорд Рэлей искал, каков должен быть вес самой маленькой капли масла, которая, будучи пущена в большой бассейн с чистой водой, — ока-

<sup>1)</sup> Самое простое это — мерить их отражающую способность и отсюда выводить толщину, прилагая к этому случаю классическую теорию тонких пластинок.

<sup>2)</sup> Я показал, что при известных предосторожностях можно образовывать большие сотни пятнышек с резкими краями, равномерной толщины, равной толщине наиболее тонкого черного пятна [Ж. Перрен, *Ann. de Phys.*, 1918 и Уэльс (Wells), 1921].

залась бы в состоянии, расплывшись по поверхности, прекратить движение камфоры во всех ее точках. Этот вес оказался так мал, что толщина пленки, образовавшейся таким путем на воде, не могла быть больше 2 тысячных микрона.

Девю (Devaux) внимательно изучал эти тонкие масляные пленки, сопоставляя их весьма удачно с черными пятнышками на мыльных пузырях. В самом деле, пуская каплю масла на воду, мы видим, что образуется радужная пленка, на которой вскоре появляются черные, резко очерченные пятна, круглой формы, где, однако, есть еще масло, так как пленка в этих местах обладает свойствами, описанными лордом Рэлеем. Но масло в этом случае расплылось не до крайней возможной степени: можно на значительную поверхность воды капнуть капельку весьма жидкого титрованного раствора масла в бензине (который тотчас испарится); таким путем Девю получил масляную вуаль, без утолщений, с резкими границами, присутствие которой обнаруживается уже не камфорой (которая бежит на этой вуали, как на чистой воде), а порошком талька. Если сыпать тальк при помощи ситечка на поверхность чистой воды, то он ложится на ней тонким слоем, который бежит, если мы будем дуть параллельно поверхности воды, к противоположному краю сосуда, где собирается в шероховатую пленку. Но движение талька задерживается краями масляной вуали, и таким образом можно заметить ее границы. Так можно измерить поверхность этой вуали с большою точностью. Толщина, соответственно, оказывается немного больше, чем 1 миллимикрон ( $1,1 \mu$  или  $1,1 \cdot 10^{-7}$  см).

Заметим, что при этих измерениях вещество пленки предполагалось нами распределенным в слое одинаковой толщины, в чем, однако, исследуя лишь упомянутые нами факты, нельзя быть уверенным; нельзя, например, поручиться, что эти пленки не имеют сетчатой структуры, с очень малыми петлями, напоминающими паутину; а такая ткань может нам представляться однородной.

Но, повидимому, более вероятно, что тонкие пленки не имеют частей, толщина которых была бы значительнее, чем средняя, измеренная нами, толщина; а отсюда следует, что наибольшая возможная для диаметра молекулы масла величина будет порядка миллимикрона. Для составляющих

эту молекулу атомов размеры будут еще значительно меньше; соответственно наибольшее значение для массы молекулы масла (триолеат глицерина, формула которого  $(C_{57}H_{104}O_6)$ ) будет порядка одной миллиардной доли миллиардной доли миллиграмма, а, следовательно, масса атома водорода, почти в тысячу раз меньшая, будет порядка триллионной доли одной триллионной грамма ( $10^{-24}$  грамма).

Эти соображения можно резюмировать, сказав, что диаметры различных атомов, наверное, меньше, чем сотысячная доля (или, может быть, миллионная) миллиметра, а масса даже наиболее тяжелых из них (как напр., атомы золота) наверное меньше сотысячной (а может быть, и стомиллионной) доли от одной триллионной грамма.

Хотя эти верхние пределы, означающие границы того, что доступно нашему непосредственному восприятию, и представляются нам чрезвычайно малыми, однако они могут оказаться еще бесконечно большими по сравнению с действительными значениями.

Разумеется, если припомнить все то, что раскрылось для химии благодаря введению понятия о молекуле, то становится почти невозможным сомневаться серьезно в существовании этих элементов материи. Но до сих пор мы еще не в состоянии решить, лежат ли молекулы, по своим размерам, почти вплотную к самым малым предметам, доступным еще нашему непосредственному восприятию, или они так невероятно малы, что их приходится считать предметами, еще бесконечно далекими от того, что доступно нашему знанию.

Поставленная задача должна была вызвать и новые исследования. Нас влечет к этому та же ягучая и бескорыстная любознательность, которая заставила взвесить светила и измерить их движения, — она движет нами в стремлении узнать бесконечно малое, как и в стремлении понять бесконечно большое. А крупные завоевания на этом пути дают нам право надеяться, что мы равно будем знать и атомы, и звезды.

---

## ГЛАВА ВТОРАЯ.

### Движение молекул.

Перемещения вещества в растворах или в случаях диффузии заставляют нас предполагать, что молекулы жидкости находятся в непрерывном движении. Предполагая, что законы механики применимы к молекулам, можно получить ряд важных заключений, объединяемых в кинетической теории. Эта теория оказалась весьма плодотворной для объяснения и предсказания явлений, и она дала впервые точные указания относительно абсолютной величины молекул.

### Скорости молекул.

33.— Установившееся движение молекул. — Так как свойства жидкости или газа нам представляются неизменными, мы должны допустить, что оживленность движения молекул внутри этой жидкости или газа не увеличивается и не уменьшается.

Попробуем точнее выразить это не вполне ясное понятие. Прежде всего (как убеждает опыт) равные объемы будут содержать и равные массы, т.-е. одно и то же число молекул. Точнее, обозначая через  $n_0$  то число молекул, которое содержалось бы в определенном объеме при вполне равномерном распределении молекул, и через  $n$  число молекул, в действительности существующее в данный момент в этом объеме, мы должны ожидать, что  $\frac{n - n_0}{n_0}$  мера отклонения, будучи переменной от одного момента к другому сообразно с случайными обстоятельствами рассматриваемого движения, будет тем менее по своей величине, чем больше

будет взятый нами объем. Практически эту величину можно считать ничтожно малой уже для весьма малых объемов, доступных наблюдению.

В таком же смысле можно говорить о том, что практически в произвольно выбранной нами части жидкости число молекул, имеющих определенную скорость в определенном направлении, равно числу молекул, имеющих ту же скорость, но в направлении противоположном. Общее, если мы возьмем наудачу большое число молекул, то для всякого данного момента проекция скорости молекул на какую-нибудь произвольную ось (слагающие по этой оси), будет иметь в среднем значение нуль: ни одно направление не будет иметь преимущества сравнительно с другими.

Точно так же, и сумма энергий движения, или полная кинетическая энергия, вычисляемая для данной части материи, должна обнаружить лишь незначительные колебания, в случае объемов, доступных наблюдению. Говоря общее, если рассматривать в данный момент две наудачу взятые группы молекул, равной численности, — в них сумма кинетических энергий частиц должна оказаться одинаковой, если только эти группы достаточно велики. В сущности это значит, что в среднем молекулярная энергия имеет вполне определенное значение  $\Pi'$ , которое у нас получится в любой момент, если высчитывать среднее арифметическое из энергий молекул, взятых наудачу то в том, то в другом месте жидкости или газа, лишь бы число этих молекул было велико.

Если мы вычислим за некоторый промежуток времени среднее значение энергии, каким обладает одна и та же молекула в различные произвольно выбранные моменты времени, то мы получим то же значение  $W$  <sup>1)</sup>.

Эти замечания имеют силу для всякого рода энергий, которые можно приписать молекулам. В частном случае они применимы к кинетической энергии поступательного дви-

<sup>1)</sup> В самом деле эта средняя  $\Pi'$  одна и та же для двух каких угодно молекул (ибо они не должны различаться друг от друга в их способности приобретать энергию); пусть мы имеем очень большое число  $p$  выбранных нами молекул и рассматриваем их в  $q$  последовательных моментов времени ( $q$  — очень большое); сумма энергий может тогда писаться безразлично: или  $q$  раз  $p$   $\Pi'$ , или  $p$  раз  $q$   $\Pi'$ ; отсюда следует равенство  $\Pi'$  и  $\Pi''$ .

жения  $\frac{1}{2} m \Gamma^2$ , где  $\Gamma$  скорость центра тяжести молекулы, а  $m$  ее масса. Так как масса неизменна, и для энергии молекулы  $u$  мы имеем некоторое определенное среднее значение, то, следовательно, такое же определенное среднее значение  $U^2$  существует для квадрата молекулярной скорости.

Подобного рода замечания можно сделать и относительно всякого другого, допускающего измерение, свойства молекул жидкости или газа. Например, для средней скорости молекул мы будем иметь определенное среднее значение  $G$ . Это значение не совпадает с  $U$ , как легко сообразить, вспомнив, что среднее арифметическое  $\frac{a+b}{2}$  двух чисел  $a$  и  $b$  всегда меньше корня квадратного из арифметического среднего суммы квадратов этих чисел  $\frac{a^2+b^2}{2}$ . Величину  $U$  называют обычно средней квадратичной скоростью.

Максвеллу принадлежит вывод соотношения, из которого, зная среднюю квадратичную  $U$ , можно вывести среднюю скорость  $G$ , также и вывод законов вероятности, устанавливающих числовое распределение молекул газа, имеющих во всякий данный момент времени определенную скорость.

Эти результаты он получил, предполагая, что числовое распределение молекул, имеющих определенную слагающую скорости в данном направлении, будет одно и то же как для всей совокупности молекул, так и для группы их, относительно которой мы уже знаем, что они в направлении перпендикулярном имеют другую вполне определенную составляющую. (Говоря короче, — представим себе две стенки, сходящиеся под прямым углом; зададим для одной молекулы скорость в 100 метров по направлению к первой из этих стенок, тогда, по Максвеллу, мы еще ничего не можем сказать о вероятном значении скорости этой молекулы по отношению ко второй стенке). Эта гипотеза относительно распределения скоростей, сама по себе вероятная, но не безусловно очевидная, оправдывается в своих следствиях.

В дальнейших вычислениях не вводится никакой новой гипотезы, — их мы можем без ущерба для ясности опустить; из них можно вывести вполне точно распределение скоро-

стей, которое будет одно и то же для всякого газа, для которого средний квадрат молекулярной скорости имеет одно и то же значение  $U^2$ . Точно так же, можно вычислить среднюю скорость  $G$ , которая оказывается немного меньше, чем  $U$ , приблизительно равной  $\frac{12}{13} U$  <sup>1)</sup>.

34.—Вычисление скоростей молекул. — Если мы имеем дело с газообразным состоянием вещества, то простая теория с большой степенью вероятности дает значение среднего квадрата молекулярной скорости  $U^2$ , а отсюда мы будем знать среднюю скорость и распределение скоростей.

Мы говорили уже, что давление, производимое газом, объясняется бесчисленными ударами молекул о стенки. Для того, чтобы оформить эту идею, предположим, что молекулы совершенно упруги. Тогда, для определения скоростей, нужно суметь вычислить постоянное давление, которому подвергалась бы каждая единица поверхности твердой стенки, находящаяся под действием постоянной бомбардировки градом маленьких пуль, пмеющих равные и параллельные скорости и ударяющихся об эту стену без потери и выигрыша энергии. Это—простая задача механики, не осложненная никакими физическими условиями; я опускаю здесь вычисление (довольно простое) и даю только результаты: давление равно удвоенному произведению слагающей скорости, перпендикулярной к стенке (эта слагающая меняет знак в момент удара) на всю массу частиц, ударяющихся об единицу поверхности стенки за единицу времени.

В случае установившегося состояния, вся совокупность молекул в соедстве со стенкой может быть рассматриваема состоящею из большого числа градин такого рода, имеющих все возможные направления, двигающихся, не стесняя друг друга в движении, в том случае, когда молекулы имеют объем весьма малый, сравнительно с тем пространством,

<sup>1)</sup> Говоря точно, число молекул  $dn$  из общего числа  $N$ , обладающих скоростями по оси  $x$ , лежащими между  $x$  и  $x+dx$ , дается формулой:

$$dn = N \int \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{1}{U} e^{-\frac{3}{2} \frac{x^2}{U^2}} dx$$

с другой стороны, точное значение средней скорости будет

$$G = U \sqrt{\frac{8}{3\pi}}$$

которое они пронизывают (так и обстоит дело в случае газа). Пусть  $x$  — скорость одной из этих градин, перпендикулярная к стенке, а  $q$  — число движущихся частиц в одном кубическом сантиметре; тогда в каждую секунду к каждому квадратному сантиметру подлетают  $qx$  частиц, имеющих массу  $qmx$ ; следовательно, они оказывают давление  $2 qmx^2$ . Сумма давлений, какие производят все градины, будет  $2 \frac{n}{2} m X^2$ , где  $X^2$  средний квадрат слагающей  $x$ , а  $n$  полное число всех молекул на кубический сантиметр (при чем только половина их движется по направлению к стенке). Так как  $m$  представляет собою массу единицы объема газа  $d$ , т.е. его плотности, мы видим, что давление  $p$  равно произведению  $X^2 d$ , плотности газа на средний квадрат скорости, параллельной некоторому направлению. Равным образом мы найдем, что масса газа, ударяющегося в течение одной секунды о стенку, будет равна  $X' d$ , где  $X'$  среднее значение тех слагающих  $x$ , которые направлены к стенке; так как  $X'$  пропорционально средней скорости  $G$  (оно удваивается или утраивается, если мы увеличиваем в два или три раза скорость молекул), то масса эта пропорциональна  $Gd$  (этот результат нам вскоре будет нужен).

Квадрат скорости, т.е. диагональ параллелепипеда, построенного на трех взаимно перпендикулярных слагающих, равен сумме квадратов 3 составляющих, а следовательно, средний квадрат  $U^2$  равен 3  $X^2$  (три взаимно-перпендикулярных проекции, по соображениям симметрии, имеют один и тот же средний квадрат). Давление  $p$ , равное  $X^2 d$ , равно следовательно, также  $\frac{1}{3} U^2 d$  или  $\frac{1}{3} \frac{M}{v} U^2$ , если через  $M$  мы обозначили массу газа, занимающего объем  $v$ .

Следовательно, мы вывели уравнение:

$$3 p v = M U^2,$$

которые можно написать, как

$$\frac{3}{2} p v = \frac{M U^2}{2},$$

откуда имеем:

Произведение объема на давление, для данной массы газа, равно  $\frac{2}{3}$  кинетической

энергии поступательного движения, данной массы газа.

С другой стороны, мы знаем закон Мариотта, по которому, при постоянной температуре, это произведение  $pV$  остается постоянным.

Следовательно, кинетическая энергия молекул не зависит от степени разрежения газа.

Легко теперь вычислить эту энергию, так же как и скорости молекул, для любого газа и для любой температуры. Массу  $M$  мы можем принять за массу грамм-молекулы.

Так как различные грамм-молекулы занимают при одной температуре и давлении один и тот же объем (§18), то значение  $pV$  получается одно и то же, и мы видим, что в случае газа:

Сумма энергий поступательного движения молекул, содержащихся в одной грамм-молекуле, является величиной постоянной для всех газов, находящихся при одной и той же температуре.

При температуре тающего льда эта энергия всей массы равняется 34 миллиардам эргов<sup>1)</sup>.

Другими словами, если бы возможно было воспользоваться этой энергией, заставив все молекулы разом произвести работу, то молекулы, содержащиеся в 32 гр. кислорода или 2 гр. водорода, позволили бы поднять 350 килограммов на высоту 1 метра: отсюда видно, какой запас энергии представляют собой молекулярные движения.

Зная  $\frac{MU^2}{2}$ , энергию известной массы  $M$ , мы знаем  $U$ , а следовательно и  $G$ . При той же температуре тающего льда, для случая кислорода ( $M=32$ ), кинетическая энергия такова, что в случае приложения ее к движению соответственной массы (32 грамма) она получила бы скорость  $U=460$  метров в секунду. Средняя скорость  $G$  была бы несколько меньше, в 425 метров в секунду. Это не меньше,

---

Каждая грамм-молекула при нормальном давлении (76<sup>ст</sup> ртутного столба) имеет объем 22.400 куб. сантим., а для произведения  $\frac{2}{3} pV$ , в единицах CGS, это и дает величину 34.10<sup>9</sup>.

чем скорость ружейной пули. Для водорода ( $M=2$ ) средняя скорость доходит до 1.700 метров; она опускается до 170 метров, в случае ртути ( $M=200$ ).

35.—Абсолютная температура (пропорциональная молекулярной энергии).—Произведение  $pv$  объема на давление, оставаясь постоянным для одной и той же массы газа при неизменной температуре (закон Мариотта) изменяется одинаковым образом для всех газов, когда температура повышается (закон Гэ-Люссака). Выражаясь точнее, мы говорим, что это произведение увеличивается на  $\frac{100}{273}$  своей величины при переходе от температуры тающего льда к температуре кипящей воды. Известно, что это обстоятельство позволяет определить (с помощью газового термометра) градус температуры, как такое увеличение температуры, при котором произведение  $pv$  (или просто давление, если мы наблюдаем при постоянном объеме) увеличивается на  $\frac{1}{273}$  долю того значения, какое оно имело при температуре тающего льда (так, что таких градусов будет 100 между температурой таяния льда и температурой кипящей воды).

Но мы только, что видели, что молекулярная энергия пропорциональна произведению  $pv$ . Таким образом, не зная, в сущности, в чем дело, сумели с давних пор выбрать для обозначения равных расстояний на шкале температур, равные приращения молекулярной энергии, так как эти приращения составляют  $\frac{1}{273}$  молекулярной энергии при температуре тающего льда. Как мы намекали ранее (§ 4), теплота и молекулярное движение суть одно и то же явление, рассматриваемое с разных точек зрения.

Так как энергия движения не может сделаться отрицательной, то абсолютным нулем температуры, определяющим такое состояние, когда все молекулы сделаются неподвижными, должна быть точка, лежащая на 273 градуса ниже температуры таяния льда. От этого нуля и отсчитывается абсолютная температура, пропорциональная молекулярной энергии: например, абсолютная температура кипения воды будет 373 градуса.

Очевидно, для любой массы газа, произведение  $pv$  пропорционально абсолютной температуре  $T$ ; это выражается уравнением идеальных газов:

$$pv = rT.$$

Пусть  $R$  то частное значение <sup>1)</sup>, величины  $r$ , которое получается в том случае, когда мы рассматриваем массу одной грамм-молекулы;  $R$ —не зависит от природы газа. Если мы имеем дело с  $n$  грамм-молекулами, предыдущее уравнение принимает вид:

$$pv = nRT.$$

Наконец, кинетическая энергия молекулярного движения, как мы видели, равняется  $\frac{3}{2} pv$ , поэтому можно написать для одной грамм-молекулы  $M$ :

$$\frac{MU^2}{2} = \frac{3}{2} RT.$$

36.—Подтверждение гипотезы Авогадро.—Мы видим, что две какие угодно грамм-молекулы, рассматриваемые в газообразном состоянии при одной и той же температуре, содержат одно и то же количество молекулярной энергии поступательного движения (т.-е.  $\frac{3}{2} RT$ ). Но, по гипотезе Авогадро, эти две массы содержат обе одно и то же число  $N$  молекул.

При одной и той же температуре молекулы различных газов имеют, следовательно, в среднем одну и ту же энергию  $u$  поступательного движения (равную  $\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$ ). Молекула водорода в 16 раз легче молекулы кислорода, но движется она скорее в среднем в 4 раза.

В смеси газов, какая-нибудь молекула имеет, вообще говоря, как раз эту среднюю энергию. Мы знаем, на самом деле (закон газовых смесей), что каждая из газовых масс, находящихся в смеси внутри какого-нибудь сосуда, оказывает на стенки его точно такое же давление, как если бы она

<sup>1)</sup> Так как 1 грамм-молекула имеет, при давлении 76 см. и температуре талющего льда ( $T = 273^\circ$ ) объем, равный 22 400 куб. сант., то  $R = 83,2 \cdot 10^6$  (в единицах CGS).

была там одна. По вычислению, которое дает нам величину давления одного из этих газов („парциальное давление“),— а вычисление это мы можем вести так, как если бы имели дело с одним только газом,—необходимо следует, что молекулярные энергии оказываются одинаковыми до и после смешения. Какова бы ни была природа составных частей газовой смеси, две молекулы газа, выбранные наудачу, обладают одной и той же средней энергией.

Это равномерное распределение энергии между различными молекулами массы газа, изображенное здесь нами в виде следствия из гипотезы Авогадро, может быть доказано и без помощи этой гипотезы, если мы только допустим, как это уже делали однажды, что молекулы совершенно упруги.

Это доказательство дано Больцманом <sup>1)</sup>. Он рассматривает смесь газов, образованную двумя сортами молекул, массы которых соответственно будут  $m$  и  $m'$ . Если даны скорости (а следовательно, и энергии) двух молекул  $m$  и  $m'$  до удара и направление линии центров во время удара, то по правилам механики можно вычислить, каковы будут скорости после удара. С другой стороны, мы рассматриваем установившееся состояние газа; эффект, произведенный изменением распределения скоростей вследствие ударов одного рода, должен быть, следовательно, компенсирован ударами „противоположного рода“ (в этом случае поведение сталкивающихся молекул совершенно такое же, но только столкновение происходит в обратном порядке). Больцману и удалось показать, не делая никакой новой гипотезы, что такая непрерывная компенсация равносильна равенству средних энергий молекул  $m$  и  $m'$ . Закон газовых смесей требует в таком случае, чтобы эти средние энергии были одинаковы для газов, взятых в отдельности (совершенно так, как сказано выше).

Пусть, с другой стороны, мы показали, что полная молекулярная энергия одна и та же для масс различных, занимающих один и тот же объем при одинаковых условиях давления и температуры; нужно тогда, чтобы эти массы со-

---

<sup>1)</sup> Kinetische Gastheorie, гл. I.

держали одинаковое число молекул: это есть гипотеза Авогадро. Хотя эта гипотеза ранее оправдывалась вытекавшими из нее следствиями, тем не менее введение ее было несколько произвольным (§ 13); в теории Больцмана эта гипотеза получает логическое обоснование.

37.—Истечение газа из малых отверстий.—Значения, данные нами для скоростей молекул, недоступны опытной проверке. Но эти значения, позволяющие вычислить давление газа, дают, с другой стороны, возможность учесть два явления, совершенно разнородные, и это можно рассматривать, как прекрасную проверку теории.

Одно из этих явлений есть эффузия, т.-е. постепенное проникновение газа сквозь очень маленькое отверстие в тонкой стенке оболочки, содержащей газ. Чтобы понять, как происходит истечение газа, вспомним, что масса газа, ударяющаяся в секунду об элемент стенки, пропорциональна произведению средней скорости молекул  $G$  на плотность газа  $d$ . Представим себе, что мы внезапно уничтожаем этот элемент стенки: молекулы, которые должны были удариться об него, вылетят сквозь отверстие. Следовательно, расход газа будет пропорционален произведению  $Gd$ ; этот расход будет постоянен, если дырочка достаточно мала, чтобы ее наличие не произвела никакого изменения в установившемся состоянии движения молекул.

Масса, вытекающая таким образом, пропорциональна  $Gd$ ; следовательно объем этой массы, вычисленный по давлению внутри оболочки, пропорционален молекулярной скорости  $G$ <sup>1)</sup>, или, что то же пропорционален средней квадратичной скорости  $U$  ( $=\frac{13}{12} G$ ).

Так как, наконец, при постоянной температуре произведение  $MU^2$  не зависит от природы газа, мы можем сказать, что

объемы газов, вытекающие из малых отверстий в течение одного и того же промежутка

---

<sup>1)</sup>  $d = \frac{m}{v}$ , откуда следует, что  $v = \frac{m}{d}$ ; если масса пропорциональна  $Gd$ , то объем пропорционален лишь  $G$ .

времени, обратно-пропорциональны квадратным корням из молекулярного веса газа <sup>1)</sup>.

Это как раз и оправдывается на опыте в случае обычных газов <sup>2)</sup>. Например, водород вытекает в 4 раза скорее кислорода.

38.—Ширина спектральных линий.—Эффузия дала нам контроль отношений, существующих между молекулярными скоростями различных газов, но абсолютные значения этих скоростей, которые, на основании сказанного нами, должны достигать нескольких сот метров в секунду, остались все еще неопределенными.

В последнее время обратили внимание на одно явление, которое не стоит ни в каком видимом соотношении с давлением, оказываемым газами, но которое позволяет также вычислить скорости предполагаемых существующими молекул, и дает как раз значения, полученные другими способами.

Всем известно, что электрический разряд заставляет светиться разреженные газы. Свет так называемых „трубок Гейссера“, при рассматривании в спектроскоп, разрешается в тонкие „линии“, каждая из которых соответствует простому цвету, аналогичному звуку определенной высоты. Все-таки, при достаточно мощном анализаторе света (спектроскопы с дифракционными решетками, а особенно интерферометры), мы всегда находим, что „линии“ эти, даже весьма тонкие, имеют вполне ощутимую ширину.

Это предвидел лорд Рэлей, высказав следующее остроумное соображение: он предполагает, что свет, испускаемый каждым колеблющимся центром (атомом или молекулой), является совершенно однородным (монохроматичным), но

<sup>1)</sup>  $U$  пропорцион.  $\sqrt{U}$ ;  $MU^2 = Const.$

$$U = \sqrt{\frac{Const}{M}} \quad \text{в пропорц.} \quad \sqrt{\frac{1}{M}}$$

Перев.

<sup>2)</sup> Если этот закон оправдан на опыте, то его можно применять для определения неизвестного молекулярного веса какого-нибудь газа. Пусть, например, какой-нибудь сосуд с малым отверстием теряет эманацию радия в 2,65 раза дольше, чем то происходит, когда он наполнен кислородом; тогда для нахождения молекулярного веса эманации радия нужно молекулярный вес кислорода = 32 умножить на  $(2,65)^2$ , т.е. приблизительно на 7, откуда получим число 224.

так как самый испускающий центр находится все время в движении, то световые колебания, которые мы ощущаем, имеют более длинный или более короткий период, в зависимости от того, приближается ли к нам этот центр или от нас удаляется.

В случае звука, явление это представляется для нас вполне обычным: мы отлично знаем, что звук автомобильного гудка, очевидно, имеющий совершенно определенную высоту, кажется нам измененным, когда автомобиль движется; он делается выше, приближаясь к нам (так как ухо воспринимает тогда больше колебаний в секунду, чем испускает их звучащее тело) и внезапно понижается, когда автомобиль проезжает мимо нас и мчится дальше (так как тогда мы воспринимаем ухом меньшее число колебаний в единицу времени). Точное вычисление (весьма простое) показывает, что, если  $v$  скорость источника звука, а  $V$ —скорость звука, то высота, воспринимаемая нами, получится умножением или делением истинной высоты на  $\left(1 + \frac{v}{V}\right)$ , смотря по тому, приближается к нам или удаляется от нас источник. (Внезапная разница в высоте, когда источник проходит мимо нас, может быть порядка терции)<sup>1)</sup>.

Те же самые соображения прилагаются и к свету; в этом заключается принцип Доплера-Физо. Исходя из этих соображений, смогли понять, почему характерные линии металлов, наблюдаемые в хорошие спектроскопы, в спектрах различных звезд представляются нам смещенными то немного в сторону красного конца спектра (для звезд, удаляющихся от нас), то в сторону фиолетового (для звезд, приближающихся к нам). Скорости звезд, измеряемые таким путем в среднем, оказываются порядка 50 километров в секунду.

<sup>1)</sup> Для этого нужно, чтобы скобки  $\left(1 + \frac{v}{V}\right)$  имели значение  $\frac{5}{4}$ , т. е.

$\frac{v}{V} = \frac{1}{4}$  или  $v = \frac{1}{4} V$ ; принимая скорость звука при 20° С равную 350  $\frac{\text{метр.}}{\text{сек.}}$  имеем, что  $v = 87.5 \frac{\text{метр.}}{\text{сек.}}$  или около 320  $\frac{\text{километр.}}{\text{час.}}$

Но с более совершенными инструментами оказывается возможным распознать скорости всего в несколько сот метров.

Если мы будем наблюдать в направлении, перпендикулярном к электрической силе <sup>1)</sup> ярко светящийся капилляр Гейсслеровой трубки, содержащий пары ртути, погруженной в тающий лед, то нам будет светить свет, испускаемый бесчисленным множеством атомов, движущихся во всех направлениях со скоростями порядка 200 метров в секунду; мы не можем увидеть совершенно простой (монокроматичной) линии, и достаточно мощный прибор покажет нам не бесконечно тонкую линию, а размытую полосу. Точное вычисление может указать, какова должна быть в среднем молекулярная скорость, чтобы дать наблюдаемое расширение. Нужно только на опыте убедиться, соответствует ли эта скорость той, какую мы должны приписать молекуле по нашей теории, зная величину и температуру.

Такие опыты были произведены Майкельсоном, а затем более точно и при большем числе наблюдений, Фабри и Бюиссоном. Результаты этих опытов не оставляют места никакому сомнению: скорости, вычисленные по этим двум методам, совпадают друг с другом с точностью до 1%. (Качественно можно утверждать, что полоса будет тем шире, чем меньше масса молекулы и чем температура выше).

Если это согласие установлено в случае определенных газов и для определенных линий, вполне закономерным представляется ожидать, что такое же совпадение будет иметь место в случаях, когда неизвестными будут или масса молекулы или температура, и отсюда определить одну из этих неизвестных величин. Именно таким образом Бюиссон и Фабри доказали, что в Гейсслеровой трубке,

---

<sup>1)</sup> Для того, чтобы не обращать внимания на ускорение, какое может сообщить эта сила светящемуся центру в своем собственном направлении, если этот центр заряжен; таким образом, эффект Доплера был обнаружен в трубках Рукса на „канальных“ (положительных) лучах (Штарк).

содержащей водород, лучеиспускающим центром является атом водорода, а не молекула его <sup>1)</sup>.

### Вращение и колебательные движения молекул.

39. — Удельная теплота газов. — До сих пор мы обращали внимание лишь на поступательное движение молекул. Но, по всей вероятности, молекулы, двигаясь вперед, также и вращаются; могут иметь место и более сложные движения, если молекулы не совершенно твердые системы.

Поэтому, когда температура поднимается, энергия, идущая на нагревание 1 грамм-молекулы газа, не может быть меньше (но может быть больше) приращения энергии поступательного движения молекул, которая, как мы знаем,

<sup>1)</sup> Те же самые физики, продолжая свои интересные опыты, сумели по расширению спектральных линий водорода, определить температуру туманностей; затем они показали, что телу, испускающему свет, в туманностях (небулы) нужно приписать атомный вес 3; полоса, даваемая небулем, не получается в спектре какого-либо из земных элементов. Таким образом, был открыт и взвешен атом простого тела, находящегося в столь удаленных областях, что свет идет оттуда до нас сотни лет!

[В последнее время (1920 г.) Штерн указал и применил новый простой метод непосредственного определения молекулярных скоростей. Метод этот по существу аналогичен так называемому методу астрономической аберрации при определении скорости света. Слегка посеребренная платиновая проволочка накаливается в пустоте током до такой степени, что серебряная оболочка начинает плавиться и испаряющиеся атомы серебра разлетаются радиально во все стороны. Параллельно накаливаемой проволочке, вблизи от нее, устанавливалась щель, а за нею на некотором удалении стеклянная пластинка. Щель пропускала только узкий пучок атомов серебра, осаждающихся в виде тонкой полоски на холодной стеклянной пластинке. Вся система, т. е. проволочка, щель и стеклянная пластинка были прикреплены к общей раме, которую можно было быстро вращать вокруг осей, проходившей через проволочку. Линейная скорость пластинки весьма значительна. Благодаря тому, что молекулы обладают некоторой конечной скоростью, им требуется конечный промежуток времени для достижения пластинки. В результате серебряная полоска, оседающая на стекле, сместится в направлении противоположном вращению системы. Зная скорость вращения, угол смещения и размеры системы, можно найти среднюю движения молекул и даже закон распределения скоростей (благодаря наличию различных скоростей, полоска не только сместится, но и размоется). Результаты Штерна вполне подтвердили выводы кинетической теории. *Перев.*

равна  $\frac{3}{2} RT$ . При всяком повышении температуры на  $1^\circ$ , при постоянном объеме (и когда энергия сообщается газу лишь путем нагревания, а не работой сжатия) количество теплоты, поглощаемое 1 грамм-молекулой газа (т.-е. удельная молекулярная теплота при постоянном объеме) будет или выше или равно  $\frac{3R}{2}$  единиц энергии CGS. (эргов), т.-е. 2,98 калорий<sup>1)</sup>, или, приблизительно 3 калориям.

40. — Одноатомные газы. — Нужно спросить себя, может ли молекулярная удельная теплота при постоянном объеме (обозначаемая нами через  $c$ ) равняться именно этому нижнему пределу в 3 калории. В этом случае, очевидно, нужно было бы, чтобы внутренняя энергия молекулы не менялась, когда температура повышается, и кроме того, энергия вращения оставалась постоянно равной нулю. Следовательно, необходимо, чтобы две сталкивающиеся молекулы вели себя как абсолютно гладкие шары, и нисколько не задевали бы друг друга в момент удара.

Если такое свойство может быть приписано известным молекулам, то эти молекулы должны бы, как будто, состоять только из одного атома. Было весьма интересно определить  $c$  для случая паров ртути. Опыты, предпринятые в этих видах Кундтом и Варбургом дали для  $c$  значение точно равное 3. (Такой же результат получился для случая одноатомного пара цинка.)

С другой стороны, Рэлей и Рамзей открыли в атмосфере целый ряд газообразных химических элементов, неспособных к соединению с другими телами (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон); именно эта неактивность и не позволяла химикам найти их ранее. Эти тела, которые оказалось невозможным соединить с какими-либо другими элементами, состоят из атомов нулевой валентности; они также не могут соединяться друг с другом, как и с другими атомами: молекулы этих газов, по всей вероятности,

---

<sup>1)</sup>  $\frac{3}{2} R$  эргов =  $1,25 \cdot 10^7$ ; или (так как 1 калория эквивалентна  $4,18 \cdot 10^7$  эргов), 2,98 калорий.

одноатомны. И в самом деле, для каждого из этих газов величина удельной теплоты с оказывается равной 3 при всякой температуре (для аргона опыты доведены до температуры в 2 500°).

Одним словом, когда молекулы одноатомны, они не приходят при столкновении во вращательное движение, хотя сталкиваются со скоростями порядка километра в секунду. Таким образом атомы ведут себя так, как если бы они были совершенно твердыми и совершенно гладкими телами (Больцман). Но это только одна из возможных моделей. Из факта отсутствия вращения следует только, что атомы, приблизившиеся друг к другу, отталкиваются под действием некоторой центральной силы, направленной по линии, соединяющей центры тяжести того и другого атома; такая сила не может заставить атом вращаться. Совершенно так же (с тою только разницей, что здесь дело идет о притягательных силах), комета, сильно уклоняющаяся с своего пути во время своего прохождения мимо солнца, не получает сама и не сообщает солнцу никакого вращательного движения.

Иначе говоря, в тот момент, когда движущиеся друг другу навстречу два атома испытывают внезапное изменение скорости, в чем и состоит с внешней стороны „удар“, они действуют друг на друга как если бы они были только материальными точками, действующими друг на друга с отталкивательной силой; размеры их, следовательно, бесконечно малы, сравнительно с их расстоянием.

И на самом деле, позже (§ 94) мы придем к мысли, что атом находится внутри некоторой крайне малой сферы отталкивающей с громадной силой всякий атом, который приблизится к ней ближе известного предела, так, что минимальное расстояние, на которое подходят друг к другу со скоростями порядка километра в секунду центры этих атомов оказываются значительно выше, чем действительный диаметр этих атомов. Таким же образом дальность выстрела орудий и, следовательно, „огневая завеса“ корабля во много раз шире, чем размеры оболочки судна. Это минимальное расстояние является радиусом сферы действия, концентрической с атомом и имеющей значительно больший объем, чем он. Когда же удастся значительно увеличить скорость,

ударяющего атома, то происходит совсем новое явление, и тогда летящие атомы пронизывают насквозь сферу действия, вместо того, чтобы просто скользнуть по ней (§ 113).

41.— Существенное затруднение.—Однако, если даже материя атома сконцентрирована в весьма малой сфере, по сравнению с расстоянием, на котором происходит удар, все же представляется невозможным допустить, что симметрия во всех случаях может быть и остаться таковой, чтобы в момент удара силы были строго центральными. При поверхностном знакомстве с вопросом, может показаться, что мы имеем здесь дело только с ничтожной поправкой и разговор идет только о степени приближения: фактически же здесь весьма интересная прерывность. Если атомы сколь угодно мало отойдут от условий полной симметрии, дело непременно кончится тем, что они получают энергию вращательного движения, равную энергии их поступательного движения. И, разумеется, если атомы трудно привести во вращение путем удара, то столь же трудно изменить ударом приобретенную скорость вращения; изменяться будет только длительность установления равновесия двух энергий, но если равновесие достигнуто, то отношение энергий поступательного и вращательного движения останется неизменным. Больцман, который особенно интересовался этим пунктом, в конце концов, предположил, не будет ли длительность установления равновесия велика по сравнению с длительностью наших измерений.

Но вряд ли это допустимо, так как измерения, производившиеся в весьма краткое время (в течение взрыва), а равно и в продолжительное, дают одни и те же значения, например, для удельной теплоты аргона. Следовательно, здесь какая-то принципиальная трудность. Мы можем справиться с ней, только допустив наличие у материи нового и весьма странного свойства.

42.— Энергия вращения многоатомных молекул.—Теперь естественно спросить себя, какой делается удельная теплота  $c$ , когда молекулы, сталкиваясь, могут притти и во вращение.

Больцман разрешил этот вопрос без помощи новых гипотез, обобщая результаты статистического метода, при помощи которого он установил равенство средних энергий

поступательного движения молекул. Таким путем он мог вычислить, каково должно быть для данной молекулы отношение между средними энергиями поступательного и вращательного движения, в том случае, когда молекулу можно уподобить твердому телу; состояние движения предполагается определенно установившимся <sup>1)</sup>.

В общем случае, когда это твердое тело не имеет определенной оси вращения, получается очень простой результат, а именно, что между обоими родами энергии устанавливается полное равенство. Таким образом, на усиление энергии вращения пойдет 3 калории на градус, как и на увеличение энергии поступательного движения, и, таким образом, молекулярная удельная теплота  $c$  будет иметь значение 6 (или точнее 5,96) <sup>2)</sup>.

Когда же молекула сложена только из двух атомов и формою своею похожа на „гантель“ (двойную гимнастическую гирю)—каждый же из атомов попрежнему уподобляется совершенно гладкой сфере (или лучше, как это мы только что видели, есть центр отталкивательных сил),—никакой удар не может сообщить ей вращения вокруг оси вращения, соединяющей центры этих сфер и статистическое вычисление Больцмана показывает, что тогда средняя энергия вращения должна быть только  $\frac{2}{3}$  средней энергии поступательного движения. Таким образом, энергия вращения потребует расхода в 2 калории на градус, энергия поступательного движения возьмет 3 калории, а всего удельная теплота газа  $c$  окажется равной 5 (точнее 4,97).

<sup>1)</sup> Припомним, что стереохимия считает молекулы до известной степени твердыми (§ 24).

<sup>2)</sup> Иначе можно прийти к этому выводу так: состояние молекулы, с точки зрения ее энергии, определяется 3 слагающими по 3 осям координат скорости поступательного движения и 3 слагающими скорости вращательного движения. Так как эти 6 слагающих могут быть выбраны независимо друг от друга, то они представляют 6 степеней свободы. При повышении температуры на 1°, при расчете на 1 грамм-молекулу, энергия, относящаяся к каждой из этих составляющих, требует 1 калорию: по степеням свободы энергия распределяется равномерно. (Для двуатомной молекулы, твердой, гладкой и представляющей собою тело вращения, независимы друг от друга только две слагающих вращения, и число степеней свободы соответственно понижается до 5).

Наконец, если молекула не есть неизменяемая твердая система, тогда произойдет поглощение энергии еще на деформацию ее или на внутренние вибрации, происшедшие вследствие удара, и удельная теплота может подняться и выше, чем 5 калорий,—в случае если молекула двуатомна,—и выше 6 калорий,—если она многоатомна.

В общем, данные опыта находятся в согласии с этими предсказаниями теории.

Во-первых, большое число двуатомных газов имеет удельную теплоту, действительно равную 5 калориям, как если бы, согласно предположениям теории, они представляли из себя „гантели“, абсолютно твердые и абсолютно гладкие. Это наблюдается (при обыкновенной температуре) для кислорода  $O_2$ , азота  $N_2$ , водорода  $H_2$ , хлористого водорода  $HCl$ , окиси углерода  $CO$ , двуокиси азота  $NO$  и т. д.

Для других двуатомных газов (паров иода  $I_2$ , брома  $Br_2$ , хлора  $Cl_2$ , хлористого иода  $ICl$ ) с имеет значение от 6 до 6,5 калорий. Но это такие вещества, которые диссоциируют на атомы при температурах, которые мы можем достичь в наших исследованиях (для иода, например, почти полная диссоциация наступает уже при температуре в  $1500^\circ$ ). Допустимо предположение, что до наступления полной диссоциации, внутри молекулы наступает внутреннее изменение, вследствие которой связи между атомами слабеют, и на эту деформацию тратится энергия.

Наконец, в случае многоатомных газов, мы, по Больцману, должны иметь величину  $s$ , равную 6 калориям или выше. Как раз такое значение имеем для водяного пара ( $H_2O$ ) и для метана ( $CH_4$ ). Чаше, однако, получаемое число будет значительно выше (8—для ацетилена  $C_2H_2$ , 10—для паров сероуглерода  $CS_2$ , 15—для хлороформа  $CH_3Cl$ , 30—для эфира  $(C_2H_5)_2O$ ). Эти большие величины не должны нас особенно удивлять, так как с увеличением сложности строения молекулы, увеличивается вероятность того, что удар изменит внутреннюю ее конфигурацию.

43.—Внутренняя энергия молекул может меняться только скачками.—В случае различных одноатомных газов (каковыми являются ртуть в парообразном состоянии или аргон), как мы знаем, внутренняя энергия не зависит от температуры. Было бы законно думать, что энергия, поглощаемая много-

атомной молекулой при повышении температуры, обнаруживается в колебаниях около положения равновесия атомов, составляющих молекулу, так как энергия тратится на увеличение кинетической и потенциальной энергии движущихся атомов.

Замечательно, что в таком случае нельзя допустить, чтобы энергия этого колебания была непрерывно изменяющейся величиной, которая может расти, увеличиваясь на бесконечно малые приращения. В таком случае статистическое рассуждение Вольцмана можно было бы распространить на самые колеблющиеся атомы, а тогда, если мы ограничиваемся рассмотрением двуатомных молекул, то дополнительный расход энергии на увеличение кинетической энергии колебания, при повышении температуры на  $1^\circ$  имел бы величину  $\frac{R}{2}$ , т. е. 1 калорию, а кроме того была бы поглощена еще энергия на увеличение средней потенциальной энергии колебания<sup>1)</sup>.

Таким образом, удельная теплота с двуатомного газа, вероятно, равнялась бы 7, и не могла бы оказаться равной величине между 5 и 6 калориями, и, вообще, никогда не могла быть меньше 6, так как колебание с непрерывно меняющейся амплитудой могло бы только произойти при повышении температуры сверх некоторой определенного ее значения.

Однако мы видим, что на деле оказывается совсем иное: вообще говоря, удельная теплота двуатомных газов близка к 5 калориям; она возрастает медленно по мере повышения температуры. Действительно, как показал Нернст, для кислорода, удельная теплота—5,17 при  $300^\circ$ , 5,35—при  $500^\circ$  и 6—при  $2000^\circ$ —следовательно, при этой температуре кислород обладает теми же свойствами, как хлор или йод при обычной температуре.

<sup>1)</sup> Это второе приращение также имело бы значение в 1 калорию, если считать, что сила, возвращающая атом к его положению равновесия, пропорциональна удалению (расстоянию от положения равновесия), как это имеет место в случае маятника, когда между величиной средней кинетической и средней потенциальной энергией колебания существует равенство (это является распространением теоремы о равномерном распределении энергии, упомянутой в § 42.)

Эти значения удельной теплоты всегда оказываются ниже тех, которых требует естественное, на первый взгляд, предположение, что энергия внутримолекулярных колебаний растет непрерывно; однако этот факт получит объяснение, если допустить, что молекулы изменяют свою энергию при повышении температуры прерывно, причем число таких молекул прогрессивно увеличивается.

С таким нарушением непрерывности мы, очевидно, встречаемся, когда молекулы приближаются к моменту их диссоциации на атомы (иод, бром, хлор, кислород, азот и водород); позволительно думать, что эти разрывы совпадают с внезапным ослаблением валентных связей между атомами; каждое такое ослабление и требует определенной порции (квант) энергии. Такие отдельные кванты энергии прилагаются нашими пальцами при заводе часов, когда мы накапливаем в механизме нужную для хода часов энергию.

Вероятно, такие кванты энергии содержатся внутри каждой молекулы в виде ее колебательной энергии, но в противоположность тому, что мы видим в колеблющихся системах обычных размеров, мы должны допустить, что такая внутренняя энергия колебания молекулы может меняться только прерывными скачками. Хотя такая прерывность энергии и представляется чем-то странным, однако, приходится допустить, вместе с Эйнштейном, ее существование; на эту область явлений приходится распространить гениальную гипотезу, которая дала возможность Планку объяснить состав равновесного теплового излучения, что будет вскоре изложено (§ 88).

По этой гипотезе, энергия всякого осциллятора меняется целыми, равными между собою квантами. Каждый из квантов, этих атомов энергии, равняется произведению  $h\nu$ , частоты  $\nu$  (число колебаний в секунду), свойственной осциллятору, на универсальную константу  $h$ , не зависящую от осциллятора.

Если сделать такое допущение, то мы можем, как это показал Эйнштейн, вычислить удельную теплоту при любой температуре в функции частоты  $\nu$ , делая простые гипотезы относительно вероятного распределения энергии между осцилляторами. Когда частота достаточно мала при температуре очень высока, тогда, как оказывается, энергия

распределяется, согласно теории Больцмана, равномерно по степеням свободы—поступательного движения, вращения и колебательного движения.

44.—Непрерывное столкновение молекул.—Удельная теплота твердых тел.—До сих пор я не рассматривал потенциальной энергии, появляющейся в самый момент удара; о такой энергии можно говорить в том случае, например, когда две молекулы идут навстречу друг другу, с равными скоростями и останавливаются вплотную одна около другой раньше, чем отскочить в противоположных прежним направлениях. В газах можно считать среднюю потенциальную энергию удара равной нулю, ибо там самая продолжительность удара весьма мала по сравнению с промежутком между двумя столкновениями: другими словами, если мы желаем узнать значение потенциальной энергии удара данной молекулы в произвольный момент, то эта энергия, вообще говоря, окажется несуществующей (вероятно, в этот наудачу выбранный момент как раз и нет столкновения этой молекулы с какой-нибудь другой), а стало-быть и средняя энергия удара будет равна нулю. Подобное рассуждение, сообщенное мне Вауэром, повидимому, вполне правильно и без лишних вычислений доказывает, что равномерное распределение энергии не распространяется на энергию удара.

Но если газ постепенно сжимать, столкновения делаются все более и более частыми, и доля общей энергии, приходящаяся в данный момент на потенциальную энергию удара, должна непрерывно расти. При известной степени сжатия окажется уже практически невозможным считать молекулу свободной.

Не вполне очевидно, но допустимо, что в таком случае молекула будет уже не так тверда, какой является она в газе (если она состоит из 2 или 3 атомов), потому что каждый атом ее может испытывать притяжение со стороны соседних атомов, принадлежащих другим, соседним молекулам, и эти притягательные силы по величине своей окажутся сравнимыми с теми, которые удерживают атомы в молекуле друг около друга.

Это равносильно допущению, что каждый из атомов может достаточно легко быть выведен в любом направлении из положения равновесия.

Законы упругости твердых тел (деформация пропорциональна силе) приводят к предположению, что сила, возвращающая такой отклоненный атом в положение равновесия, пропорциональна удалению, откуда следует, что атомы должны совершать маятникообразные колебания; а в таком случае, как мы знаем, энергия потенциальная в среднем равняется энергии кинетической.

Предполагая далее, в согласии со статистическими расчетами Больцмана, что состояние движения установилось и рассмотрим твердое тело, которое находится в термическом равновесии с газом, мы найдем, что средняя кинетическая энергия должна иметь одну и ту же величину для всякого атома твердого тела и для всякой молекулы газа. Когда температура повышается на  $1^\circ$ , всякий грамм-атом твердого тела поглощает, следовательно, 3 калории вследствие увеличения кинетической энергии его атомов, а в силу того, что мы сказали о равенстве кинетической и потенциальной энергии, он поглощает также 3 калории вследствие увеличения потенциальной энергии этих атомов. В сумме получается 6 калорий: следовательно, мы получаем опять закон Дюлонга и Пти (§ 15).

Рассуждая таким образом, мы еще не поймем, почему же удельная теплота твердых тел стремится к нулю, по мере того, как температура делается весьма низкой, так что в этом случае закон Дюлонга и Пти оказывается совершенно ложным. Но мы увидим (§ 90), что Эйнштейну удалось объяснить это изменение удельной теплоты, при условии, что относительная энергия каждого из атомов меняется так же неделимыми порциями-квантами вида  $h\nu$ , более или менее значительными, в соответствии с тем, будет ли частота колебания, возможного для атома, большей или меньшей.

45.—Случай весьма низких температур.—Энергия вращения изменяется также прерывно.—Что касается газов, то для них, как и для твердых тел, при низких температурах обнаруживаются некоторые особенности, которые на первый взгляд трудно объяснить.

Уже при температуре таяния льда ( $273^\circ$  abs.) удельная теплота водорода только 4,75, т. е. ниже, чем теоретическая величина 4,97. Хотя это отступление не велико, но Нернст

обратил внимание на то, что оно обнаруживается в направлении совершенно несовместимом с рассуждениями Вольдмана относительно энергии вращения. Вследствие этого разногласия Эйкен (Eucken) предпринял исследование теплоемкости при весьма низких температурах и пришел к поразительному результату, что при температурах ниже  $50^{\circ}$  abs. удельная теплота водорода делается равной 3, как если бы он был газом одноатомным! Равным образом и другие газы при низких температурах имеют удельную теплоту ниже теоретической (хотя расхождение не столь значительно, как у водорода) и как будто бы при достаточно низких температурах <sup>1)</sup> все газы стремятся принять для удельной теплоты значение 3, как если бы они были одноатомными; а это значит, что молекулы их, которые не могут быть сферическими, не получают при ударах такой энергии вращения, которая была бы сравнимою с энергией поступательного движения.

Такой результат представляется снова совершенно непонятным, если думать, что энергия вращения изменяется бесконечно малыми приращениями, т.е. непрерывно. И мы вынуждены, вместе с Нернстом, признать, что и эта энергия меняется неделимыми квантами, как и колебательная энергия атомов в молекуле.

Такое утверждение равносильно тому, что угловая скорость вращения меняется прерывно. Конечно, это очень странно, но наше удивление должно несколько смягчиться, если вспомнить, что нам приходится в данном случае иметь дело со свойствами, разумеется, неподходящими к нашей обычной скале, именно с вращениями столь быстрыми, что число оборотов молекулы около оси исчисляется миллионами в течение одной миллионной доли секунды <sup>2)</sup>.

Возвращаясь опять к одноатомным молекулам, мы как будто бы начинаем разбираться, в чем лежат корни трудностей, которые нас так запутывали.

---

<sup>1)</sup> Сжижения газов можно не допустить, делая опыты под уменьшенным давлением.

<sup>2)</sup> Так что и ускорения имеют колоссальные значения.

Если два атома не приходят во вращение при столкновении, хотя бы они и отталкивались силами, которые нельзя считать строго центральными, то причина этого обстоятельства должна, без сомнения, лежать в том, что изменение энергии вращения совершается резко-прерывно. Молекулы должны вращаться или весьма быстро, или совсем не вращаться, а поэтому, вообще говоря, они не получают при ударе необходимой минимальной энергии; это может произойти только при очень высоких температурах, какие еще не были достигнуты на опыте и при которых, следовательно, не удалось измерить удельную теплоту. Скоро мы формулируем точнее это утверждение (§ 94), и увидим тогда, как мало занимает места сам атом внутри его „сферы действия“.

### Свободный путь молекул.

46.—Вязкость газов. — Мы знаем, что два газа при диффузии смешиваются весьма медленно, хотя молекулы их имеют скорости, измеряемые сотнями метров в секунду. Это можно объяснить, предполагая, что каждая из молекул тратит очень много времени на то, чтобы отойти от своего начального положения равновесия, ибо все время она подвергается ударам со стороны своих соседок.

Если мы, таким образом, представим себе, насколько продвижение молекулы затрудняется присутствием соседних молекул, то придем к необходимости ввести понятие о среднем свободном пути молекулы, т.-е. о средней величине того пути, какое может пройти молекула в прямом направлении в течение промежутка времени между двумя столкновениями. Такой свободный средний путь можно вычислить, исследуя соотношение, которым, может быть, он связан с „вязкостью“ газа. Знание его величины позволит вычислить размеры молекул.

Вообще говоря, мы не представляем себе газы „вязкими“. На самом деле, однако, они обладают свойством вязкости, хотя и в значительно меньшей степени, чем жидкости, и вязкость их доступна измерению. Например, гладкий горизонтальный диск, находящийся внутри газа и вращающийся с равномерной скоростью около вертикальной оси, проходящей через центр его, не просто скользит по слою

газа, окружающему его, но и увлекает за собой этот слой; тот увлекает путем трения соседний слой, и этот процесс идет дальше и дальше. Движение передается, таким образом, механизмом „внутреннего трения“, совсем как в жидкости, и другой диск, подвешенный на нити параллельно первому, увлекается во вращение тангенциальными силами, переданными таким образом, до тех пор, пока это вращение не будет уравниваться кручением нити (а это кручение можно измерить).

Молекулярное движение легко объясняет это явление. Чтобы уяснить, в чем дело, представим себе, что перед нами два поезда с пассажирами, стоящими на платформах этих поездов. Пусть эти поезда движутся рядом друг с другом по параллельно проложенным рельсам, со скоростями почти равными, в одном и том же направлении и пусть пассажиры развлекаются тем, что перепрыгивают с одного поезда на другой, получая при этом легкие толчки со стороны платформы и сами ударяясь об нее. Вследствие этих толчков, пассажиры, попадающие на менее быстрый поезд, понемногу будут увеличивать его скорость, и напротив, прыгая с более медленного поезда на более скорый, замедлять его скорость. В конце концов скорости эти сравняются, совершенно, как бы путем трения, — здесь на лицо именно трение, механизм которого, однако, перед нашими глазами.

То же самое происходит, когда два слоя газа скользят один около другого. Характеризовать это скольжение можно тем, что молекулы, например, ниже лежащего слоя имеют, в среднем, известный излишек скорости, по сравнению с молекулами верхнего слоя. Но сверх того, они движутся во всех направлениях, а поэтому молекулы нижнего слоя непрерывно перескакивают в верхний слой. Они приносят с собой свой избыток скорости, и это ускорение тотчас распределится между молекулами верхнего слоя, и скорость его немного увеличится в соответственном направлении; в то же самое время скорость нижнего слоя несколько уменьшится под действием влетающих в него из верхнего слоя частиц. Скорости слоев, следовательно, выравниваются, если только каким-нибудь искусственным путем мы не будем поддерживать разницу скоростей в слоях постоянною.

Действие летящих молекул на слой будет тем значительнее, чем из более далекого слоя они прилетают, так как тогда они принесут с собой и более значительный избыток скорости; а такие случаи будут происходить тем чаще, чем средний свободный путь будет больше.

С другой стороны, результат бомбардировки, при одной и той же величине среднего свободного пути, должен быть пропорциональным числу частиц, попадающих из какого-нибудь слоя в соседний. Таким образом, мы оказываемся подготовленными к тому, чтобы понять результат более детального математического рассуждения <sup>1)</sup>, которым Максвелл показал, что коэффициент вязкости  $\varepsilon$  (тангенциальная сила, действующая на 1 кв. см. слоя, при градиенте скорости в 1 см.) равняется почти точно трети произведения трех следующих величин: плотности газа  $d$ , средней молекулярной скорости  $G$  и среднему свободному пути  $L$ :

$$\varepsilon = \frac{1}{3} GLd.$$

Почти очевидно, что при уменьшении плотности, допустим втрое, длина свободного пути увеличится втрое. Если же  $L$  меняется обратно пропорционально  $d$ , произведение  $GLd$  должно оставаться неизменным: вязкость газа не зависит от его плотности. Закон этот казался весьма неожиданным, и подтверждение его Максвеллом (в 1866 г.) было одним из первых больших успехов кинетической теории <sup>2)</sup>.

Если внутреннее трение измеримо <sup>3)</sup> (путь для этого нами указан, то в уравнении Максвелла, приведенном нами, все известно, за исключением свободного пути, который таким образом может быть определен. Для кислорода или азота (при нормальных условиях) этот средний свободный

<sup>1)</sup> Рассуждение это весьма похоже на то, каким нам удалось установить величину давления в функции скорости.

<sup>2)</sup> При весьма низких давлениях аппараты для измерения вязкости газов должны строиться так, чтобы размеры их (расстояние пластинок, увлекаемых в движение внутренним трением) были велики, по сравнению с свободным путем. Иначе теория оказывается неприменимой.

<sup>3)</sup> Порядок величины: 0,00018 дин для кислорода (при нормальном давлении и 0°C). Вязкость воды при 20° в 50 раз больше.

путь молекулы приблизительно 1 десяти тысячная доля миллиметра (0,1  $\mu$ ). Для водорода этот путь приблизительно вдвое больше. При низких давлениях, вроде тех, какие осуществляются в Круксовых трубках, может оказаться, что молекула может пройти по прямому направлению путь в несколько сантиметров и не столкнется с другой.

В течение секунды, таким образом, молекула проходит столько раз свой свободный путь, сколько она испытывает столкновений, а следовательно, и ее средний путь за этот промежуток времени должен равняться средней скорости  $G$ : следовательно, число столкновений в секунду равняется частному от деления этой скорости на средний свободный путь. Молекулы воздуха, при нормальных условиях, таким образом, испытывают в секунду приблизительно 5 миллиардов столкновений.

47.—Диаметр молекул, вычисляемый из столкновений.— Средний свободный путь мы находили, установив, каким образом от него зависит вязкость газа. Мы можем вычислить его, исходя из той простой мысли, что свободный путь будет тем больше, чем молекулы меньше (они совсем бы не сталкивались между собой, если бы были точками).

Клаузиус полагал, что без большой погрешности можно допустить, что молекулы похожи на шарики, диаметр которых равен расстоянию, на котором находятся центры двух молекул в момент столкновения; сферичность молекул, вероятно, осуществляется на деле, в случае, если молекулы одноатомны. Однако, нужно обратить внимание на то, что, как мы говорили, это расстояние в момент удара равняется радиусу сферы действия, представление о которой возникает у нас при учете значительных отталкивательных сил, а вовсе не диаметру объема материи, составляющей молекулы (радиус сферы действия может слегка меняться, в зависимости от силы удара). Многие трудности кинетической теории происходят именно от того, что термином „молекулярный диаметр“ обозначали длины, по существу совершенно между собой различные <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Диаметр материальной массы, диаметр сферы удара, диаметр, определяемый приближением молекул друг к другу в твердом и охлажденном теле, диаметр проводящей сферы, которая производила бы то же действие, как и молекула, и т. д.

Для того, чтобы избежать разноречий, мы будем называть то, что Клаузиус считает за молекулярный диаметр, диаметром сферы удара или диаметром сферы действия. Когда две молекулы сталкиваются, их сферы удара касаются.

Условившись в этом, примем, что грамм-молекула нашего газа занимает объем  $v$ , так что в единице объема находится  $\frac{N}{v}$  молекул, в среднем обладающих скоростью  $G$ . Предположим, что в данный момент все молекулы замерли неподвижно в своих положениях, кроме одной, которая сохраняет эту скорость  $G$  и движется от молекулы к молекуле, проходя средний свободный путь  $L'$  (который как мы увидим, отличается от свободного пути  $L$ , вычисляемого в предположении, что все молекулы движутся). Рассмотрим ряд цилиндров, оси которых представляют из себя направления движущейся молекулы, а основанием которых служат круги, радиусы которых  $D$  определяются по диаметрам удара; объем одного из таких цилиндров будет в среднем  $\pi D^2 L'$ . После большого числа столкновений, положим  $p$ , объем ряда таких цилиндров будет  $p \cdot \pi D^2 L'$  и в нем должно содержаться столько молекул, сколько изломов испытал путь подвижной молекулы. В единице объема будет  $\frac{N}{v}$  молекул, поэтому

$$\frac{N}{v} p \pi D^2 L' = p \quad \text{или} \quad N \pi D^2 = \frac{v}{L'}.$$

Это и будет уравнение, которым удовольствовались Клаузиус, предположив, несколько неосторожно, что  $L' = L$ . Максвелл заметил, что шансы столкновения какой-нибудь молекулы с другой возрастают, если другие молекулы также движутся: тогда значение скорости молекул, одной по отношению к другой, будет  $G\sqrt{2}$ <sup>1)</sup>. Отсюда следует, что  $L'$  должно равняться  $L\sqrt{2}$ .

Короче говоря, вычисление Клаузиуса, исправленное Максвеллом, дает для поверхности всех сфер удара  $N$  молекул, содержащихся в одной грамм-молекуле уравнение:

<sup>1)</sup> Если  $R$ —резльтирующая скорость двух скоростей, образующих между собой угол  $\varphi$ , то  $R^2 = u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi$ , — в среднем  $2u^2$ .

$$\pi N D^2 = \frac{v}{L \sqrt{2}},$$

где  $L$  означает свободный пробег, когда объем грамм-молекулы газа есть  $v$ . Это — тот самый свободный путь, который мы вывели из величины вязкости газа.

Прилагая сказанное к кислороду ( $v = 22400 \text{ см}^3$ ,  $L = 0,1 \mu$ ) найдем, что все сферы удара молекул, содержащихся в объеме 1 грамм-молекулы (32 грамма) будут иметь поверхность в 16 гектаров<sup>1)</sup>, если бы эти сферы положить вплотную одну подле другой на плоскость, то мы покрыли бы ими громадную поверхность слишком в 5 гектаров.

Если бы мы имели еще соотношение между числом Авогадро  $N$  и диаметром сферы удара  $D$ , мы могли бы вычислить каждую из этих величин порознь.

Для этой цели, во-первых, можно предположить, что диаметр  $D$ , определяемый для момента сильного удара молекул друг о друга несколько меньше, чем расстояние, на которое приближаются друг к другу центры молекул, когда тело находится в жидком (или стеклообразном состоянии), и, притом, при низкой температуре. Сверх того, находясь внутри жидкости, молекулы не могут лечь теснее, чем как если бы они были шариками, уложенными вплотную в данном объеме. Следовательно, полный объем сфер удара  $\left( \text{если объем сфер действия} = N \frac{\pi D^3}{6} \right)$  несколько меньше, чем  $\frac{3}{4}$  объема, который занимает при весьма низких температурах грамм-молекула тела, обращенного в жидкое или твердое состояние, а этот объем, представляющийся нам предельным, известен.

Таким образом можно составить неравенство; это неравенство в сопоставлении с равенством, дающим поверхность  $(N \pi D^2)$  этих шариков, приводит к величине, которая дает слишком большое значение для диаметра  $D$  и слишком малое для числа  $N$  Авогадро.

Если мы сделаем вычисление для ртути, молекулы которой одноатомны, то увидим, что диаметр сферы удара будет

<sup>1)</sup> 1 гектар приблизительно равен десятине.

меньше одной миллионной миллиметра, а число Авогадро больше, чем 440 миллиардов триллионов ( $44 \cdot 10^{23}$ ).

48.—Уравнение Ван-дер-Ваальса.—Предел, установленный таким образом для величины молекул, оказывается довольно близким к действительности, как это вытекает из рассуждений Ван-дер-Ваальса (van der Waals), о которых я сейчас дам понятие.

Мы знаем, что газы следуют своим законам до тех пор, пока они имеют определенную степень разрежения (например, кислород, находящийся под давлением в 500 атмосфер, уже не подчиняется закону Мариотта). Некоторые факторы, неощутимые, пока мы имеем дело с газом, находящимся в обычных условиях, приобретают в этом случае весьма большое значение. Ван-дер-Ваальс полагал, что теорию газов следует исправить, в целях согласования ее с обнаруженными законами сжимаемости сгущающихся газов, в следующих двух пунктах:

Во-первых, когда вычисляли давление, производимое ударами молекул, предполагали, что объем их (точнее, объем сфер удара) есть величина ничтожно малая по сравнению с тем объемом, какой они пробегают. Ван-дер-Ваальс, учитывая эту сторону дела, приходит, в результате обстоятельных вычислений, к уравнению:

$$p(v - 4B) = RT,$$

где  $B$  означает объем сфер удара для  $N$  молекул, содержащихся в одной грамм-молекуле, занимающей объем  $v$ , при давлении  $p$ , и абсолютной температуре  $T$ . При этом написанное уравнение имеет место только в случае, если  $B$ , которым уже нельзя более пренебрегать, оказывается малым, по сравнению с  $v$  (предположим, оказывается, не более  $\frac{1}{12}v$ ).

Во-вторых (здесь учитывается влияние противоположного характера), молекулы жидкости притягиваются, а это уменьшает величину давления, под которым находился бы газ, если бы притяжения частиц не существовало. Учитывая это второе обстоятельство, после небольших вычислений, мы придем окончательно к уравнению:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - 4B) = RT,$$

где величина  $a$  учитывает сцепление, влияние которого пропорционально квадрату плотности <sup>1)</sup>. Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса <sup>2)</sup>.

Это знаменитое уравнение хорошо согласуется с опытом, если только газ не очень сгущен (с грубым приближением, оно может быть распространено даже и на случай жидкого состояния тел). Другими словами, для всякого газа (и даже для жидкости) можно подыскать два числа, которые, будучи подставлены вместо величин  $a$  и  $B$ , дали бы уравнение, при соответственных явлениях  $p$ ,  $v$  и  $T$ , почти точно удовлетворяющееся. (Величины  $a$  и  $B$  можно определить, если написать это уравнение для двух каких-нибудь состояний газа; это и дает два уравнения, содержащих  $a$  и  $B$ ) <sup>3)</sup>.

Если величина  $B$  таким образом определена, мы можем определить поверхность и объем сферы удара  $N$  молекул, содержащихся в одной грамм-молекуле из уравнений:

$$\pi ND^2 = \frac{v}{LV_2}$$

$$\frac{\pi ND^3}{6} = B$$

Отсюда и найдутся величины, подлежащие определению.

49.—Размеры молекул. — Соответствующие вычисления были произведены для кислорода и азота; для  $N$  получилась величина близкая к  $45 \cdot 10^{22}$  (т.-е., считая диаметр приблизительно в  $3 \cdot 10^{-8}$  см.,  $40 \cdot 10^{22}$ —для кислорода,  $45 \cdot 10^{22}$ —для азота,  $50 \cdot 10^{22}$ —для окиси углерода,—согласие, несомненно, замечательное). Такой способ не представляется нам наилучшим, потому что мы говорим здесь о „диаметре“, заведомо зная, что молекулы вовсе не шары. Вполне правильно—

<sup>1)</sup> Или, как написано в тексте, обратно пропорционально квадрату объема. Перев.

<sup>2)</sup> Обыкновенно, вместо  $4B$  пишут постоянную  $b$ :

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

<sup>3)</sup> На самом деле, конечно величины  $a$  и  $B$  определяются из целого ряда наблюдений, обрабатываемых по способу наименьших квадратов. Перев.

было бы вести вычисление так, в случае одноатомных газов, напр., аргона. Вводя в рассмотрение данные, относящиеся к этому телу, мы получим, что объем  $V$  сфер удара для грамм-молекулы аргона будет  $7,5 \text{ см}^3$ . Отсюда диаметр сферы удара молекулы получится равным  $2,85 \cdot 10^{-8}$  или

$$D = \frac{2,85}{100\,000\,000} \text{ см.},$$

а для числа  $N$  получится величина равная  $62 \cdot 10^{22}$  т.е.  
 $N = 620\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000$ .

Отсюда сейчас же выводим и массу одной молекулы.

Масса молекулы кислорода будет, например,  $\frac{32}{N}$ , т.е.

$52 \cdot 10^{-14}$  гр.; а масса молекулы водорода будет  $1,6 \cdot 10^{-24}$  гр., т.е.

$$\frac{1,6}{1\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000} \text{ грамма}$$

Такой атом по сравнению с нашим собственным телом теряется почти так же, как наше тело теряется по своим размерам в сравнении с солнцем.

Энергия движения  $\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$  молекулы при температуре таяния льда ( $273^\circ$ ) будет  $0,55 \cdot 10^{-12}$  эрга; другими словами, работа, которую можно было бы получить, остановив молекулу в ее движении, могла бы поднять на высоту около одного микрона ( $1 \mu$ ) шарик воды, имеющий диаметр в  $1 \mu$ .

Наконец, атом электричества (§ 30), равный частному от деления фарадея на число Авогадро,  $\frac{F}{N}$ , равняется  $4,7 \cdot 10^{-10}$  (электростатических единиц CGS) или  $1,6 \cdot 10^{-20}$  кулонов. Это почти миллиардная доля того количества, какое может быть обнаружено хорошим электроскопом.

Неточность во всех этих числах достигает около 30%, так как при составлении уравнений Клаузиуса-Максвелла и Ван-дер-Ваальса допущены грубые приближения.

Коротко говоря, каждая молекула воздуха, которым мы дышим, движется со скоростью ружейной пули, пробегает по прямой линии между двумя столкновениями промежутков приблизительно в 1 десяти тысячную долю миллиметра, отклоняется от своего пути 5 миллиардов раз в секунду, и могла бы, остановившись, поднять пылинку, которую еще

можно бы было разглядеть в микроскоп, на высоту, равную ее величине. В кубическом сантиметре воздуха содержится при нормальных условиях 30 миллиардов миллиардов молекул. Если бы мы нанизали их на нитку, то на протяжении одного миллиметра их оказалось бы 3 миллиона. Для того, чтобы получить вес в одну миллиардную миллиграмма, нужно было бы взять их 20 миллиардов штук.

Кинетическая теория газов, несомненно, возбуждает в нас глубокое удивление. Если мы еще не вполне убеждены в ее справедливости, то потому только, что при ее создании было допущено много гипотез. Однако уверенность окрепнет, если мы сумеем различными путями найти одни и те же значения для различных величин, с которыми встречаемся в учении о молекулах.

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

### Броуновское движение.—Эмульсии.

#### История вопроса и общий очерк.

50. — Броуновское движение. Движение молекул ускользает от нашего непосредственного восприятия, как легкая зыбь на поверхности моря для наблюдателя, находящегося на очень далеком расстоянии. Однако, если в поле зрения того же наблюдателя видна лодка, то наблюдатель заметит, что она покачивается; это дает ему указание на то, что на море есть легкое волнение, которого он и не подозревал. Нельзя ли надеяться, что какие-нибудь маленькие частички внутри жидкости, доступные наблюдению в микроскоп, будут настолько малы, что мы подметим их движение, приобретаемое вследствие подталкивания их ударами молекул?

Эти соображения привели к открытию замечательного явления, наблюдаемого под микроскопом, которое позволило нам очень глубоко заглянуть в свойства жидкого состояния.

Наблюдая жидкость как обычно, мы видим, что все части жидкости находятся в состоянии равновесия. Если в жидкость поместить предмет, имеющий большую плотность, чем она, то этот предмет в ней тонет; если предмет шарообразен, то он в жидкости опускается строго вертикально, и мы знаем, что, опустившись на дно сосуда, он там и лежит, не обнаруживая никакого стремления подняться сам собой.

К этим представлениям мы вполне привыкли, и, тем не менее, они правильны до тех пор, пока мы встречаемся с размерами, к которым наши органы также привыкли. Но довольно взглянуть в микроскоп на маленькие частички, „взвешенные“ в воде, и окажется, что они вовсе не падают вертикально, а движутся весьма оживленно и совершенно

беспорядочно. Такая частичка идет то туда, то сюда, вертится, поднимается кверху, опускается, снова идет кверху, несколько не стремясь к покою. Это и есть броуновское движение, называемое так в честь английского ботаника Броуна, который первый подметил такое движение в 1827 г., испытывая только что вошедшие тогда в употребление ахроматические объективы <sup>1)</sup>.

Это замечательное открытие в то время привлекло к себе мало внимания. Можно думать, что физики, слышавшие об этом движении, сопоставляли его с движением пылинок, которые танцуют в солнечном луче, как это видно простым глазом, под действием токов воздуха, происходящих от небольших неравенств температуры и давления. Но в таком случае соседние частички движутся все в одном направлении и в общих чертах как бы рисуют нам форму этих воздушных потоков. Напротив, если наблюдать хотя несколько минут броуновское движение, то нельзя не заметить, что движения двух частичек совершенно независимы друг от друга, даже когда они подходят друг к другу на расстояние меньшее, чем их диаметр (Броун, Винер, Гуи).

Это движение не может быть вызвано и колебаниями самого стекла, на котором находится наблюдаемая нами капелька, так как тогда, когда мы дадим стеклышку толчек, то сейчас же обнаруживаются массовые течения частичек, которые сейчас же можно различить и которые накладываются на неправильные движения частичек. Броуновское движение обнаруживается одинаково как при наблюдении на неподвижной подставке, ночью, в деревне, так и днем в городе, на столе, который беспрестанно трясется, отзываясь на движение тяжелых экипажей (Гуи). Равным образом, не стоит тратить усилий на то, чтобы поддержать внутри капельки постоянную температуру: единственное, чего можно добиться таким образом, — это уничтожение массовых потоков, появляющихся вследствие конвекции, которые и без того легко распознать; неправильные движения все же останутся (Винер, Гуи). Ничего не достигнем мы, если уменьшим

---

<sup>1)</sup> Можно удивляться тому, что Лукреций (в поэме *De rerum natura*), как на это указал Гуи, предвидел это явление и описал его, не имея возможности его наблюдать.

интенсивность освещающего света, или изменением его цвет (Г у н).

Описанное явление наблюдается не только в воде, но и в других жидкостях, причем движение это будет тем оживленнее, чем меньше вязкости этих жидкостей <sup>1)</sup>. Например, его едва удастся подметить в глицерине, а в газах оно, наоборот, чрезвычайно оживленно [Бодошевский (Bodo-szewski), Жигмонди (Zsigmondy)].

Наконец, и наблюдал это движение в случае капелек воды, лежащих на „черных пятнах“ мыльных пузырей. Эти водяные шарики диаметром в 100, в 1000 раз толще, чем пленка, их поддерживающая. По отношению к „черным пятнам“ в смысле их сравнительных размеров они представляют то же, что апельсин — к листу бумаги. Можно пренебречь их броуновским движением в направлении, перпендикулярном к пленке, но в плоскости пленки оно происходит чрезвычайно живо (почти так же, как в газе).

В данной жидкости движение в высокой степени зависит от величины зернышек, и оно тем быстрее, чем зернышки взвешенного вещества мельче. Это свойство было отмечено уже самим Броуном почти в первый момент его открытия. Что же касается природы зернышек, то она имеет весьма малое влияние, если только вообще такое влияние есть. Два зернышка движутся в одной и той же жидкости совершенно одинаково, если они одинаковой величины; вид вещества, и плотность не играют здесь никакой роли (Джевоус, Рамзей, Гуи). Эта независимость от природы вещества устраняет какую бы то ни было аналогию данного явления с теми движениями большой амплитуды, какие наблюдаются у кусочка камфоры, брошенного в воду и в конце-концов останавливающегося (когда вода насыщается растворяющейся камфорой).

<sup>1)</sup> В частности, если вода не чиста (к ней примешаны кислоты, основания или соли), то это не оказывает никакого влияния на явление (Г у н, Свэдберг). Если поверхностные наблюдатели и уверяют в противном, то это потому, что им удалось подметить, что примеси заставляют прилипать к стеклу маленькие частички, взвешенные в жидкости, когда они случайно коснутся стенок сосуда; но прочие частички остаются вне всякого влияния примесей. С равным правом можно было бы утверждать, что удастся уменьшить волнение на море, прибавляя доску к набережной, о которую ударяют волны.

Наконец—и это особенно странная и непривычная черта явления—броуновское движение никогда не останавливается. Внутри закрытой со всех сторон кюветы (во избежание испарения) его можно наблюдать днями, месяцами, годами. Оно обнаруживается в жидких включениях, встречающихся в кварце, которым тысячи лет. Оно вечно и самопроизвольно.

Все эти обстоятельства заставили В и н е р а (Wiener, 1863) признать, что это движение не может иметь причины ни в самих частичках, ни во внешних воздействиях на жидкость, а должно быть отнесено на счет внутренних движений, характерных для жидкого состояния“,—движений, которыми тем охотнее следуют частицы, чем они меньше.

Здесь мы сталкиваемся с существенным свойством того, что называют средой в состоянии равновесия: кажущийся покой есть только иллюзия, зависящая от несовершенства наших чувств, а на самом деле существует определенный установившийся режим быстрых и беспорядочных движений.

Вот к какому заключению приводит нас молекулярная гипотеза, и как будто бы именно Броуновское движение дает ей то окончательное подтверждение, которого мы ожидали. Всякая частичка материи, помещенная в жидкость, получает толчки от ее молекул, непрерывно ударяющихся о частичку; эти толчки, вообще говоря, взаимно не уравновешиваются вполне, поэтому частичка и должна неправильно двигаться то туда, то сюда.

51. — Броуновское движение и принцип Карно.—Следовательно это такое движение, которое существует неопределенное время без всякой внешней причины. Ясно, что это движение не противоречит принципу сохранения энергии. Достаточно, чтобы всякое возрастание скорости одной частицы сопровождалось охлаждением жидкости в непосредственном соседстве с нею, и, равным образом, всякое уменьшение скорости сопровождалось нагреванием в этом месте. Мы видим, что термическое равновесие есть просто статистическое равновесие.

Но необходимо заметить (Гуи, 1888), что броуновское движение—неоспоримая реальность—дает экспериментальное

подтверждение заключениям (выведенным из гипотезы молекулярного движения), на основании которых Максвелл, Гибс и Больцман перестали считать принцип Карно абсолютной истиной, сохранив за ним значение утверждения в высшей степени вероятного.

Известно, что этот принцип содержит в себе утверждение, что нельзя устроить в среде, находящейся в термическом равновесии, такого приспособления, которое могло бы превратить в работу тепловую энергию среды. Такая машина позволяла бы, например, приводить в движение корабль при охлаждении морской воды и, вследствие неисчерпаемости запасов тепла в океане, представляла бы для нас те же самые преимущества, как машина „вечного движения“, т.-е. она давала бы нам работу, не требуя ничего от нас взамен. В свое время и было высказано утверждение, что такой „perpetuum mobile второго рода“ невозможен.

Достаточно, однако, последить за движением в воде, находящейся в термическом равновесии, частицы более плотной, чем вода, чтобы видеть, как в известные моменты она поднимается как бы сама собой, превращая таким образом в работу часть теплоты окружающей среды. Если бы мы были размеров бактерий, мы могли бы удерживать эту крупинку вещества на достигнутом ею уровне; таким образом мы не затратили бы труда на ее поднятие, и могли таким образом построить хотя бы целый дом, не затрачивая работы на поднятие материалов.

Но чем больше делается частица, которую нам нужно поднять, тем реже будет случай, когда молекулярное движение смогло бы поднять ее на данную высоту. Представим себе брусок, весом в 1 килограмм, подвешенный в воздухе при помощи веревки. Он должен обладать броуновским движением, но разумеется, в весьма слабой степени. Ниже мы узнаем способ вычисления времени, в течение которого мы имели бы шанс один против двух за то, что такой брусок поднимается, в силу броуновского движения, на высоту второго этажа. Если бы мы произвели такое вычисление, то обнаружили бы, что этот промежуток времени таков <sup>1)</sup>, что перед ним продолжительность геологических

<sup>1)</sup> Больше  $10^{10}$  лет.

периодов, а может быть и возраст нашей звездной вселенной — величина совсем ничтожная. Поэтому здравый смысл подскажет нам, что совершенно неблагоприятно рассчитывать на броуновское движение, как на средство поднимать кирпичи во время постройки дома. Таким образом в пределах нашей обычной скалы длин и времен принцип Карно остается практически выполняющимся; еще лучше мы поймем глубокое значение этого закона вероятности, если выскажем его в следующем виде:

Поскольку нас интересуют практически полезные значения величины произведенной работы, регретцум mobile второго рода, получаемое здесь, для нас имеет такое малое значение, что было бы положительно неразумным принимать его хотя сколько-нибудь в расчет.

Было бы совершенно неправильным утверждать, что этот принцип несовместим с молекулярным движением. Совершенно напротив, он вытекает из этого движения, но только в форме закона вероятности. Для того, чтобы освободиться от действия этого закона, для того, чтобы быть в состоянии превращать в работу всю энергию движения, какую обладают молекулы жидкости, находящейся в состоянии термического равновесия, нужно было бы уметь координировать, делать параллельными, скорости, всех этих молекул.

52.—Заключения Винера могли бы произвести значительное влияние на развитие науки; но они были перемешаны с туманными рассуждениями о взаимодействии материальных атомов с „атомами“ эфира, и остались малоизвестными. Сэр В. Рамзей (1876), а затем Дельсо (Delsaulx) и Карбоннель (Carbannelle) поняли более ясно, каким образом молекулярное движение может быть причиной броуновского. По их словам, „внутренние движения, в которых заключается сущность теплового состояния жидкостей и газов, могут очень хорошо объяснить факты“. Или, более подробно: „В случае большой поверхности, молекулярные удары, служащие причиной давления, не производят никакого действия на подвешенное тело, так как в общем они совершенно одинаково толкают тело со всех сто-

рой. Но если поверхность имеет размеры столь малые, что теряется уверенность в том, что неправильности выравниваются, то мы будем иметь дело с давлениями, неодинаковыми в различных местах и меняющимися от точки к точке; тогда закон больших чисел не приводит нас более к однообразию, и равнодействующая давлений не будет равной нулю, а непрерывно меняется, как по величине, так и по направлению. „Цельсо и Карбоннель“.

К такому же представлению пришел Гун, который блестяще изложил свои мысли по этому поводу (1888), затем Зидентопф (Siedentopf 1900), наконец Эйнштейн (Einstein 1905). Последний дал количественную теорию этого явления, о которой я вскоре буду говорить.

Хотя гипотеза, которая считает молекулярное движение причиной броуновского движения и весьма заманчива, она все-таки еще гипотеза. Я пытался подвергнуть ее точному экспериментальному контролю, который, как я объясню тотчас, даст нам в руки средство подтвердить во всей совокупности все наши гипотезы относительно молекул.

Если, на самом деле, молекулярное движение является причиной броуновского движения, если это явление оказывается как бы некоторым посредником, который связывает нас с миром молекул, то должны существовать способы, которые позволили бы нам к ним подойти вплотную. Конечно, такие возможности существуют, и есть несколько способов воспользоваться ими. Сначала я изложу тот из них, который мне кажется наиболее непосредственным.

### Статистическое равновесие эмульсий.

53. — Распространение газовых законов на разжиженные эмульсии. — В § 26 мы видели, как газовые законы были распространены Вант-Гоффом на случай слабых растворов, для которых осмотическое давление “(оказываемое на полупроницаемую перегородку, пропускающую растворитель и задерживающую растворенное вещество)” играет ту же роль, что и обычное давление газа. Мы видели далее, что этот закон Вант-Гоффа имеет силу для всякого раствора, подчиняющегося законам Рауля.

Но законы Рауля безразлично приложимы к молекулам всякого рода, большим и маленьким, легким и тяжелым. Расчеты идут одинаково правильно, независимо от того, относятся ли они к молекуле сахара, содержащей 45 атомов, или к молекуле сернокислого хинина, в которой их более ста, или к подвижной молекуле воды, в которой их только 3.

Но нельзя ли в таком случае предположить, что нет никакого предела приложимости этих законов в отношении величины того комплекса атомов, который мы исследуем? Нельзя ли предположить, что частицы, уже доступные зрению, все еще следуют этим законам; так что частичка, находящаяся в броуновском движении, может быть предметом таких же расчетов, как и молекула газа, например, в отношении действия ударов на стенку, останавливающую ее? Одним словом, нельзя ли приложить газовые законы к эмульсиям, состоящим из видимых уже зернышек?

В этом направлении я искал какого-нибудь решающего опыта, *experimentum crucis*, которой мог-бы дать прочную экспериментальную базу либо для нападков на кинетическую теорию, либо для ее защиты до конца. Вот один из опытов, который мне представляется наиболее простым.

54.— Распределение равновесия в газовом вертикальном столбе.—Все знают, что воздух более разрежен на горах, чем на уровне моря, и что, вообще, вертикальный столб газа сдавливается действием собственного веса. Закон такого разрежения был дан Лапласом (в целях обоснования способа измерения высоты помощью барометрических наблюдений)<sup>1)</sup>.

Для того, чтобы вывести этот закон, рассмотрим тонкий цилиндрический слой, параллельный земной поверхности, который основанием своим имеет единицу поверхности, а высота которого равна  $h$ ; на оба основания такого слоя дей-

<sup>1)</sup> Впервые этот закон указан в начале 18-го века П. Бугером.

*Прим. перев.*

ставуют несколько отличные друг от друга давления  $p$  и  $p'$ . В состоянии такого слоя ничего не изменилось бы, если бы он был зажат между двумя поршнями, которые оказывали бы давление; разность давлений  $(p - p')$  должна уравнивать силу тяжести  $mg$ , которая стремится увлекать вниз этот слой массы  $m$ . Масса этого слоя  $m$  относится к массе грамм-молекулы этого газа  $M$  так, как его объем  $(1 \times h)$  относится к объему  $v$  грамм-молекулы, находящейся под тем же средним давлением, т.-е.

$$\frac{m}{M} = \frac{h}{v}$$

и

$$p - p' = g \frac{M}{v} h.$$

С другой стороны, среднее давление весьма мало отличается от  $p$ ; поэтому  $v$  можно заменить его выражением из уравнения идеальных газов:

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

т.-е. писать:

$$p - p' = \frac{Mgh}{RT} p$$

или

$$p' = p \left( 1 - \frac{Mgh}{RT} \right).$$

Мы видим, что при заданной высоте  $h$  слоя, отношение давлений с двух его сторон является величиной постоянной, на какой высоте мы ни взяли бы слой. В воздухе при обычной температуре, давление понижается одинаковым образом, когда мы, например, поднимаемся со ступеньки на ступеньку по лестнице (приблизительно на  $\frac{1}{40000}$ , если высота ступени 20 см.). Если  $p_0$  — давление внизу лестницы, то давление на высоте первой ступени будет  $p_0 \left( 1 - \frac{Mgh}{RT} \right)$ ; в таком же отношении оно уменьшится при подъеме на вторую ступеньку, следовательно, будет

$p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^2$ , после подъема на 100 ступеней оно будет  $p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^{100}$  и т. д. <sup>1)</sup>.

Здесь не важно, на каком уровне начинается наша лестница. Почти очевидно, что когда поднимаются с одного и того же уровня до одной и той же высоты, понижение давления не зависит от числа ступенек, на которое подразделяется эта высота, поэтому давление понижается в том же отношении, всякий раз как мы поднимаемся на ту же высоту  $H$ , безразлично, с какого уровня. В воздухе (при обыкновенной температуре) давление уменьшается вдвое всякий раз, когда поднимаются на высоту 6 километров. (Если бы атмосфера состояла из чистого кислорода, то то же самое имело бы место при  $0^\circ$ , при поднятии на высоту 5 километров).

Так как давление пропорционально плотности, а плотность пропорциональна числу молекул в единице объема, то отношение давлений  $\frac{p}{p_0}$  может быть заменено отношением чисел молекул  $\frac{n}{n_0}$  в единице объема на рассматриваемых уровнях

То повышение уровня, которое влечет за собой данное разрежение, изменяется с природой газа. В самом деле, формула указывает, что отношение давлений не меняется, если не меняется произведение  $Mh$ . Другими словами, если грамм-молекула второго газа в 16 раз легче грамм-молекулы первого, то повышение, которое произведет такое же разрежение, должно быть в 16 раз больше во втором газе. Как мы сказали, для

<sup>1)</sup> Если лестница имеет  $q$  ступеней, отношение давлений на верхней и нижней площадке будет:

$$\frac{p}{p_0} = \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^q$$

Вычисление упрощается, если взять логарифмы от обеих частей, что даст, после легких преобразований,

$$2,3 \log \frac{p_0}{p} = \frac{MgH}{RT},$$

где через  $H$  обозначается расстояние между взятыми уровнями, которое мы предположили разделенным на очень большое число  $q$  ступенек, каждая высотой  $h$ .

того, чтобы плотность атмосферы, если бы она состояла из кислорода, уменьшилась вдвое, нужно подняться на высоту 5 километров (при  $0^\circ$ ); следовательно, в водороде при  $0^\circ$  нужно было бы подняться для достижения той же плотности на высоту в 16 раз большую, т.-е. на 80 километров.

На рисунке 3 я изображаю три вертикальных цилиндра, громадных размеров (самый большой из них имеет 300 километров высоты), в которых находится одно и то же число молекул, — в одном водорода, во втором — гелия, в третьем кислорода. Предполагая температуру одинаковой, мы найдем, что распределение молекул будет таково, как показано на чертеже, — они сгущаются ко дну сосудов тем значительнее, чем они тяжелее.



Рис. 3.

55.— Распространение этого правила на эмульсии.— Легко видеть, как можно распространить предыдущие рассуждения на случай эмульсий, если на них оправдываются газовые законы.

Зернышки эмульсии должны быть между собою тождественны, как тождественны молекулы газа. Пусть поршни, о которых мы будем говорить дальше, будут „полупроницаемыми“, т.-е. не будут пропускать зернышки эмульсии и не будут пропускать воду. „Грамм-молекула“ зернышек эмульсии пусть будет  $Nm$ , где  $N$  число Авогадро, а  $m$  масса одного зернышка. Пусть, наконец, сила, действующая на зернышко, вследствие тяжести, будет не  $mg$  — вес зернышка,

а его действующий вес, т.-е. избыток этого веса над давлением окружающей жидкости, равный  $m \frac{d}{D} g$ , где  $D$  — плотность вещества, из которого состоят зернышки, а  $d$  — плотность жидкости. Небольшое повышение  $h$  произведет изменение числа молекул с  $n$  в  $n'$ , согласно уравнению:

$$\frac{n'}{n} = 1 - \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) gh,$$

откуда, как и для газов, следует сейчас же то разрежение, которое окажется на уровне  $H$ ; величину  $H$  мы будем рассматривать, как и ранее, составленную из  $q$  ступенек, высоту  $h$  <sup>1)</sup>.

Таким образом, если состояние равновесия установилось, то при одинаковых повышениях мы должны ожидать и одинакового разрежения вследствие борьбы между силой тяжести, с одной стороны, которая тянет зернышки вниз и броуновским движением, с другой, которое их беспрестанно поднимает вверх. Но в случае эмульсий довольно подняться всего на  $\frac{1}{20}$  миллиметра, т.-е. в 100 миллионов раз меньше, чем в случае кислорода, чтобы в эмульсии оказалось в единице объема вдвое меньше зернышек, чем ранее; отсюда надлежит думать, что действующий вес каждого зернышка будет в 100 миллионов раз больше, чем вес молекулы кислорода. Таков будет вес зернышка, доступный еще нашим средствам измерения; эти зернышки оказываются тем промежуточным звеном, которое мы можем вставить между массами обычного нашего масштаба и массами молекулярными.

56. — Получение нужной эмульсии. — Сначала я безуспешно пробовал производить опыты над коллоидными растворами, обыкновенно изучаемыми (сернистый мышьяк, водная окись железа и т. п.). Однако, я добился успеха с эмульсиями, получаемыми из двух смол: гуммигута и мастикки.

<sup>1)</sup> Как и в случае столба газа, мы упростим уравнение, если введем логарифмы; отсюда получится уравнение распределения зернышек,

$$2,3 \log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{d}{D}\right) gH,$$

или, зная для ясности объем  $V$  зерен ( $m = DV$ )

$$2,3 \log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} V \left(1 - \frac{d}{D}\right) gH.$$

Гуммигут растирается рукой в воде (как это делают с кусочком мыла) и мало-по-малу растворяется; получается эмульсия яркого желтого цвета, в которой при помощи микроскопа можно рассмотреть целый муравейник зернышек сферической формы, различных размеров. Вместо того, чтобы пользоваться такими естественно получающимися зернышками, можно обработать гуммигут алкоголем, который вполне растворяет это желтое вещество (по весу его можно взять  $\frac{4}{5}$  веса гуммигута). Такой спиртовой раствор, по виду похожий на раствор двуххромовокислого калия, быстро изменяется, при разбавлении его большим количеством воды, в эмульсию желтого цвета, образованную такими же сферическими зернышками, как и естественная эмульсия.

Такое осаждение водой алкогольного раствора имеет место для всех смол; но часто получающиеся зернышки состоят из вязкой массы и постепенно прилипают друг к другу. Среди испробованных мною смол только мастичка оказалась подходящей. Эта смола (не дающая естественным путем зернышек), обработанная алкоголем, дает раствор, который от прибавления воды обращается в белую эмульсию, похожую на молоко, в которой кружатся шарики, как будто сделанные из прозрачного бесцветного стекла.

57. — Центробежное фракционирование. — Получив эмульсию, ее энергично центрофугируют (как это делают для отделения красных кровяных шариков от сыворотки). Шарiki собираются довольно толстым слоем на дне пробирки, а поверх их оказывается мутная жидкость, которую сливают.

Этот осадок растворяют в дистиллированной воде, что снова дает суспензию — частицы взвешиваются в воде, — и этот процесс повторяют до тех пор, пока жидкость, содержащая зернышки, не станет прозрачной.

Эмульсия, очищенная таким образом, содержит зернышки различных размеров, а нужно приготовить эмульсию однородную (с зернышками одинаковой величины).

Процесс, употребленный мною для этой цели, можно сравнить с фракционированием путем дистилляции. Совершенно так же, как части жидкости, отогнанные раньше, оказываются наиболее богатыми летучими составными частями, точно так же и слон, осажденные первыми содержат наиболее крупные зерна, а отсюда — средство для разделения

зерен по их величине. Техника так проста, что не требует дальнейших пояснений. Я пользовался скоростями вращения порядка 2500 оборотов в минуту, что дает на расстоянии 15 сантиметров от оси центробежную силу, превышающую в 1000 раз силу тяжести. Нелишне заметить, что, как во всех случаях фракционирования, хорошее сортирование требует долгого времени. При особенно тщательном фракционировании мне пришлось обработать 1 килограмм гуммигута, чтобы получить через несколько месяцев фракцию, содержащую несколько дециграммов зерен, диаметр которых был весьма близок к той величине, какую хотелось получить.

58.—Плотность вещества, из которого состоят зернышки.—Эту плотность я мог определить тремя различными способами:

а) Обыкновенным способом пикнометра, как это делается при измерении плотности порошков; можно измерить массы воды и эмульсии, заполняющие один и тот же флакон, а затем, высушивая в сосуде эмульсию, определить массу смолы, в ней заключающуюся. Такое высушивание при температуре в  $110^{\circ}$  дает вязкую жидкость, которая уже не теряет в весе (больше не испаряет воды) и застывает при обычной температуре в желтоватую стеклообразную массу.

б) Измеряя плотность этой стекловидной массы, по всей вероятности, тождественную с плотностью материи, образующей зернышки. Всего легче сделать это, бросая несколько кусочков в воду, и подбавляя в нее постепенно бромистого калия, до тех пор, пока эти кусочки не окажутся взвешенными, не будут ни подниматься, ни опускаться в жидкости, плотность которой тогда и нужно будет измерить.

в) Можно прибавлять бромистого калия к самой эмульсии до тех пор, пока самое энергичное центрофугирование не будет в состоянии заставить зернышки подниматься или опускаться,—вид эмульсии не меняется—тогда и нужно мерить плотность полученной жидкости.

Все три способа дают согласные результаты, давая, например, для одной и той же порции гуммигута плотности—1,1942—1,194 и 1,195.

59.—Объем зернышек.—В этом случае, вследствие чрезвычайной малости зернышек, можно доверяться только результатам, которые получены несколькими способами, как и в случае определения плотностей.

А) Непосредственное измерение радиуса.—Измерение отдельных зерен могло бы повлечь за собой крупные ошибки (вследствие рассеяния, изображения малых предметов увеличиваются). Влияние этого источника ошибки чрезвычайно уменьшается, если измерять длину ряда, составленного из известного числа зернышек. С этой целью я измерял на предметном стеклышке микроскопа капельку эмульсии, очень разведенной и непокрытой покровным стеклом. Когда испарение почти кончилось, тогда можно было заметить, что зернышки сбегались и собирались местами в довольно правильные ряды, в том роде, как со-

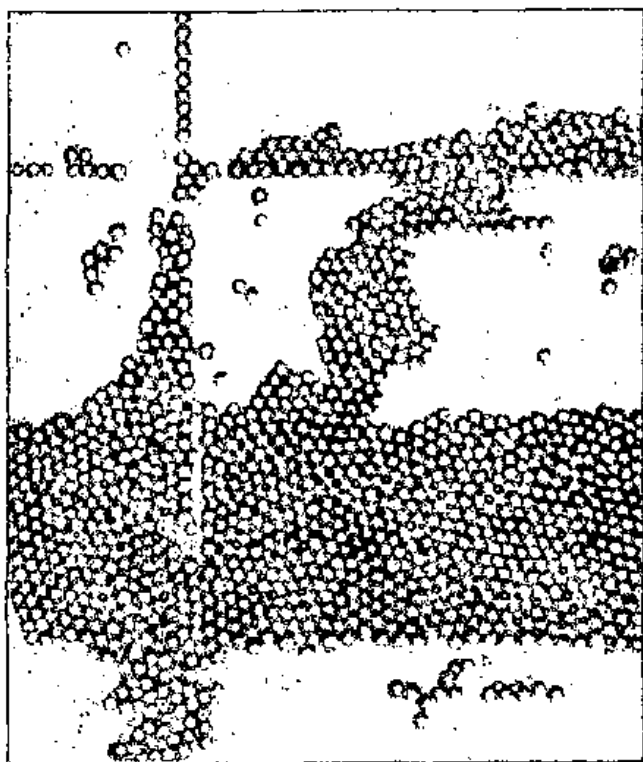


Рис. 4.

бираются в горизонтальном жолобе ряды шариков. Тогда не трудно, как об этом можно составить понятие по приложенному рисунку (рис. 4) или сосчитать число зернышек вытянутых по прямой линии, вдоль данной длины, или число зернышек прижатых друг к другу на поверхности, сплошь покрытой ими <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Случшей из моих эмульсий я получил радиус зерен равным  $0,373 \mu$  первым способом (50 цепочек из 6--7 зернышек) и  $0,369 \mu$ —вторым (считая 2000 зерен покрывавших поверхность в  $10^{-3}$  кв. см.).

Одновременно можно убедиться в полной однородности зернышек, полученных путем центрофугирования. Может быть этот способ дает несколько большие значения (ряды не совсем правильные), но зато он имеет преимущество непосредственности и поэтому не может повлечь грубых ошибок.

В) Непосредственное взвешивание зернышек.—Во время исследования я обратил внимание на то, что в среде, слегка подкисленной (0,01 нормальной), зернышки приклеиваются к стенкам стеклянного сосуда, не склеиваясь между собой. На значительном расстоянии от стенок, броуновское движение не изменяется. Но если случай подведет зернышко близко к стенке, зернышко останавливается, и через несколько часов все зернышки микроскопического препарата, имеющего известную толщину (расстояние между предметным и покровным стеклом) приклеиваются; тогда можно сосчитать все зернышки, находящиеся в объеме прямого цилиндра (основание которого — поле зрения микроскопа). Такой счет можно повторять в различных местах препарата. Когда таким образом сосчитано несколько тысяч зернышек, становится известным количество зернышек во взятой капельке. Эмульсию эту можно взвесить (высушивши в эксиккаторе), отсюда получаем простое соотношение между массой и объемом зернышка.

С) Приложение закона Стокса. — Предоставим самому себе, при постоянной температуре, длинный вертикальный столб однородной изучаемой эмульсии. Сначала он будет так далек от положения равновесия, что зернышки верхних слоев будут падать вниз на подобие капелек воды в облаке, при чем, следя за опусканием такого облака, практически можно не обращать внимания на приток зернышек, происходящий оттого, что падают вниз слепившиеся наверху в кучку зернышки. Таким образом, жидкость постепенно светлеет в верхней своей части. Это именно и происходит в капиллярной трубочке с эмульсией, поставленной в вертикальном положении в термостат. Уровень падающего облачка не всегда резко очерчен, так как, вследствие разных случайных обстоятельств, влияющих на движение, все зернышки не могут падать с одной и той же высоты; однако, фиксируя „середину“ проходящей полосы, можно вычислить с точностью до  $\frac{1}{50}$  среднее значение этой

высоты падения (порядок этой величины; несколько миллиметров в день), а, следовательно, и среднюю скорость этого падения.

С другой стороны, Стоке установил (и опыт подтвердил его соображения для случая шариков измеримого диаметра, например, в 1 миллиметр), что сила трения, которая противодействует движению в жидкости, вязкость которой  $\eta$  при движении сферы радиуса  $a$ , обладающей скоростью  $v$ , есть  $6\pi\eta av$ . Следовательно, когда шарик падает равномерным движением, единственно под влиянием его действующего веса, мы имеем:

$$6\pi\eta av = \frac{4}{3}\pi a^3 (D - d)g.$$

Если приложить это уравнение к скорости падения облачка, которое образуют зернышки эмульсии, то у нас будет еще способ для получения радиуса этих зернышек (с точностью, вдвое большей, чем та, какая имеет место для скорости падения).

Все эти три способа дают согласные между собой результаты, как это показывает следующая таблица, где числа, поставленные в одной строчке, означают в микронах размеры радиусов, которые получаются соответственными способами, для зерен одной и той же эмульсии:

	Из расположения в линию.	Взвешива- нием.	Из скорости падения.
I	0,50	—	0,49
II	0,46	0,46	0,45
III	0,371	0,3667	0,3675
IV	—	0,212	0,218
V	—	0,14	0,15

Таким образом, согласие в добытых результатах наблюдается почти вплоть до ультрамикроскопических величин. Измерения, относящиеся к эмульсиям III и IV, особенно тщательно проведенные, расходятся между собой в пределах одного процента. Каждый из радиусов 0,3667 и 0,212 был получен из измерения приблизительно 10 000 зернышек.

60.— **Обобщение закона Стокса.**— Конечно, эти опыты устраняют те сомнения, какие были высказаны [Ж. Дюкло (J. Duclaux)] относительно возможности распространить закон Стокса на скорость падения облака. На самом деле закон Стокса имеет в виду только истинную скорость сферы по отношению к жидкости, мы же применяем его к средним скоростям зернышек, которые несравненно более значительны и которые непрерывно меняются.

Но в силу совпадений, указанных выше, нельзя сомневаться, что, несмотря на броуновское движение, такое расширение закона Стокса является законным. Однако эти опыты имеют значение только для жидкостей <sup>1)</sup>. К газам, как я покажу далее, закон Стокса окажется неприменимым, не вследствие движения зернышек, а вследствие того, что размеры зернышек оказываются там величинами одного порядка с средним свободным пробегом частиц газа.

61.— **Способ наблюдения эмульсии.**— При изучении эмульсии оказывается нужным делать измерения в пределах высоты не нескольких сантиметров и даже не нескольких миллиметров, а мерить слой высотой в несколько

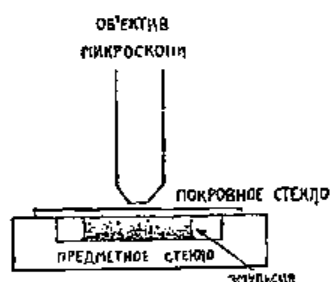
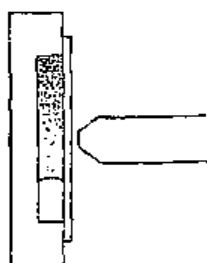


Рис. 5.



десятих миллиметра. Я изучал таким образом эмульсию под микроскопом. Капелька эмульсии помещается в плоскую кюветку (кюветка Цейсса,

глубиной в  $\frac{1}{10}$  миллиметра); при опыте она накрывается покровным стеклышком, края которого покрыты парафином, что позволяет заклеить кюветку и тем избежать испарения. Тогда возможны два расположения опыта (Рис. 5).

Препарат может быть помещен вертикально, а микроскоп горизонтально; тогда сразу видно распределение эмульсии по

<sup>1)</sup> Нужно еще обратить внимание (Смолуховский) на то, что облачко, которое доходит до стенок сосуда (что и имеет место в капиллярной трубке), не может падать сразу, целиком (так как возможны обратные течения жидкости вдоль стенок), тогда как облако в атмосфере опускается свободно.

высоте. Таким способом я наблюдал, эмульсию много раз, но измерений не делал. Рис. 6 представляет фотографию, сделанную в моей лаборатории Констаненом (Constanten) при таком расположении.



Рис. 6.

Препарат может быть расположен и горизонтально, а микроскоп вертикально. Объектив, употребляющийся в этом случае, должен быть большого увеличения, с малой глубиной поля зрения, и тогда в данный момент можно наблюдать зернышки в очень тонком слое, толщина которого — порядка микрона.

Если микроскоп поднимается или опускается, то видны зернышки уже другого слоя.

Так или иначе, всегда можно констатировать, что распределение зерен, сначала как будто однородное (что происходит вследствие встряхивания препарата при его установке), перестает быть таковым, что нижние слои делаются все богаче и богаче зернышками, но это обогащение постепенно замедляется, и, наконец, устанавливается стационарный режим, при котором концентрация убывает с высотой. Рис. 7 составлен из пяти отдельных снимков, снятых на равно-отстоящих уровнях эмульсии и положенных затем соответственным образом. Аналогия рисунков 6 и 7 с рисунком 3, показывающим распределение молекул газа, очевидна.

Остается сделать измерения. Мы уже знаем радиус  $a$  зернышка, его кажущуюся плотность  $(D - d)$ , т. е. разницу плотности зернышка  $D$ , и воды, или другой среды, в которой они плавают,  $d$ , вертикальное рас-



Рис. 7.

стояние двух слоев  $H$ , на которые мы наводим микроскоп получится из произведения вертикального перемещения микроскопа <sup>1)</sup> на показатель преломления сред, разделяемых покровным стеклышком <sup>2)</sup>. Нужно определить еще отношение  $\frac{n_2}{n_1}$  числа зернышек на двух различных уровнях.

62. — Счет зернышек. — Это отношение, очевидно, равно среднему отношению чисел зернышек, которые видны в микроскоп на этих двух уровнях. Но этот счет, на первый взгляд труден; когда сразу видят перед собой сотни зернышек движущихся по всем направлениям, то внезапно появляющихся вновь в поле зрения, то сейчас же исчезающих него, то нет возможности, даже и очень грубо, оценить их число.

Самое простое — это было бы делать мгновенные фотографии, а потом считать на негативах резкие изображения зернышек. Но так как увеличение нужно большое, а время экспозиции мало, то нужно много света, и мне не удавалось получать хороших изображений для зернышек, диаметр меньше, чем в полмикрона.

Тогда я уменьшил поле зрения, помещая в фокальной плоскости окуляра диафрагму, сделанную из кружочка фольги, проколотаго иголкой, так что получилось маленькое круглое отверстие. В этом случае поле зрения делается очень маленьким, и глазу удастся схватить сразу определенное число зернышек, видимых в данный момент, — для этого достаточно, чтобы число зернышек было меньше, чем 5 или 10. Далее на пути лучей, освещающих препарат, помещают затвор, позволяющий свету проходить к препарату и в глаз наблюдателя через определенные правильные промежутки времени и в течение определенных промежутков времени при чем каждый раз можно отметить числа видимых зернышек, например:

2, 2, 0, 3, 2, 2, 5, 3, 1, 2...

Повторяя то же на другом уровне, отметим опять ряд чисел, например, такой:

2, 1, 0, 0, 1, 1, 3, 1, 0, 0...

<sup>1)</sup> Непосредственно отсчитывается по делениям барабана микрометрического винта микроскопа Цейсса.

<sup>2)</sup> Чаще всего я наблюдал эмульсии в воде, с водяной иммерсией, тогда просто  $n$  равно  $n'$ .

Легко понять, что в силу беспорядочности броуновского движения, 200 отсчетов такого рода заменят собою моментальную фотографию, которая охватит собою поле в 200 раз больше <sup>1)</sup>.

63.— Статистическое равновесие столба эмульсии.— Отсюда уже легко убедиться в том, что распределение зернышек стремится к некоторому определенному стационарному состоянию. Для этого достаточно определять, повторяя наблюдения через определенные промежутки времени, отношение  $\frac{n_0}{n}$  концентраций на двух определенных уровнях. Сначала это отношение будет близко к единице, затем оно будет увеличиваться и стремиться к известному пределу. Для высоты в 0,1 миллиметра и в случае, когда жидкостью, в которой плавают зернышки, будет вода, предельное распределение достигается уже через час (в частном случае, я получал одни и те же значения  $\frac{n_0}{n}$  через 3 часа и через 15 дней).

Предельное распределение есть распределение обратимого равновесия, так как, если его нарушить, система к нему возвращается сама собой. Одно из средств нарушить установившееся распределение, это — охладить эмульсию (тогда зернышки собираются в нижних слоях) — это скажется сейчас же на увеличении числа зернышек в нижних слоях (я обращаю внимание на это явление), — а потом дать эмульсии ее прежнюю температуру: распределение восстановится такое же, как было раньше.

64.— Закон убывания концентрации. — Я исследовал, является ли это распределение зернышек таковым, как в нашей атмосфере, находящейся под действием силы тяжести, т.-е. сопровождается ли поднятие на одну и ту же высоту

<sup>1)</sup> В том и другом случае мы неуверенно считаем зернышки, которые не в фокусе и существование которых приходится почти угадывать. Но эта неуверенность одинаковым образом влияет на  $n_0$  и  $n$ . Так, например, два различных наблюдателя, определявшие отношение  $\frac{n_0}{n}$  по способу уменьшенного поля зрения, нашли значения 10,04 и 10,16.

одним и тем же разрежением, иначе, убывают ли концентрации в геометрической прогрессии.

Я проделал очень тщательно целую серию наблюдений с зернышками гуммигута, имевшими радиус 0,212 микрона (по способу уменьшенного поля зрения). Отсчеты делались в кюветке, глубиной в 100μ, в четырех горизонтальных плоскостях, равно отстоящих друг от друга и пересекающих кюветку на уровнях:

5μ, 35μ, 65μ, 95μ,

Такие отсчеты, произведенные на указанных уровнях, позволили пересчитать в общей сложности 13 000 зернышек; концентрация их оказалась пропорционально числам:

100, 47, 22, 6, 12,

приблизительно равных числам:

100, 48, 23, 11, 1,

которые составляют геометрическую прогрессию.

Другая серия наблюдений была произведена с зернами мастики, более значительными по размеру (радиус их 0,52μ). Фотографии, представляющие как бы четыре среза сделанные каждый на расстоянии 6 микровов один от другого, дали соответственно числа изображений зернышек:

1 880, 940, 530 и 305;

эти числа весьма мало отличаются от чисел:

1 880, 995, 528 и 280,

составляющих геометрическую прогрессию.

В этом последнем случае, концентрация на высоте 96 μ оказалась бы в 60 000 раз более слабой, чем на дне. Таким образом, если стационарный режим установился, в верхних слоях таких препаратов почти никогда и не приходится наблюдать никаких зернышек.

Можно было бы привести наблюдение и над другими сериями. Во всех случаях закон разрежения оправдывается со всей строгостью. Но даст ли он нам для молекулярных размеров те числа, которых мы ожидаем?

65. — Решающий опыт. — Представим себе, например, зернышки такого рода, что достаточно было бы повышения на 6 μ, чтобы концентрация сделалась вдвое слабее. Для того, чтобы добиться такого же разрежения в воздухе, как мы видели, нужно было бы подняться кверху на 6 километров, т.-е. на расстояние в миллиард раз больше. Если наша теория

верна, то вес молекулы воздуха должен быть в миллиард раз меньше веса одного из наших зернышек в воде. Вес атома водорода можно было бы получить таким же путем, и весь интерес вопроса заключается в том, чтобы узнать, получим ли мы те числа, к которым приводит кинетическая теория <sup>1)</sup>.

Разумеется, я испытал сильное волнение, когда после первых попыток я получил те же числа, к которым кинетическая теория приходит совершенно другим путем. Я менял, однако, весьма разнообразно условия опыта. Например, объемы моих зернышек имели значения, менявшиеся в отношении друг к другу в пределах от 1 до 50. Я менял также и вещество зернышек, то наблюдая эмульсию из мастики [совместно с Дабровским (Dabrowski)], то пользуясь гуммигутом. Я менял и жидкость [работая с Нильсом Бьеррумом (N. Bjerrum)], изучая зерна гуммигута в глицерине с 12 процентами воды, что представляет жидкость в 125 раз более вязкую, чем вода <sup>2)</sup>. Я менял видимую плотность зерен, которая в воде могла измениться 5 раз и которая делалась отрицательной в глицерине (в этом случае действие силы тяжести меняло свой знак и собирало частички в верхних слоях эмульсии). Наконец, Брюа (Bruhat) под моим руководством изучал влияние температуры, наблюдая зернышки в переохлажденной воде ( $-9^{\circ}$ ), а затем в теплой воде ( $60^{\circ}$ ); в последнем случае вязкость была в 2 раза меньше, чем у воды в  $20^{\circ}$ . Таким образом в общем вязкость менялась в отношении 1:250.

Несмотря на такое изменение условий опыта, значение, находимое для  $N$  — числа Авогадро, оказывалось почти постоянным, неправильно колебавшимся между  $65 \cdot 10^{22}$  и  $72 \cdot 10^{22}$ . Если бы даже мы не имели никаких других сведе-

<sup>1)</sup> Вычисления облегчаются, если взять уравнение распределения данное в примечании к § 55.

<sup>2)</sup> Броуновское движение, хотя и весьма медленное, все-таки ощущалось в такой вязкой жидкости: однако постоянное распределение устанавливалось только по прошествии нескольких дней. Я пробовал изучать распределение в среде еще более вязкой, но, когда я добавлял воды менее, чем 5%, в глицерин (слегка подкисленный), зернышки прилипали к стенке, и никакого распределения не устанавливалось. Я воспользовался этим обстоятельством впоследствии для того, чтобы распространить на эти вязкие эмульсии газовые законы.

ний о молекулярных размерах, уже одно это постоянство подтвердило бы справедливость той наглядной гипотезы, которой мы руководились, а отсюда несомненно получают правдоподобие те значения, какие мы даем массе молекул и атомов.

Сверх того, это число согласуется с тем, которое дает кинетическая теория газов ( $60 \cdot 10^{23}$ ), при объяснении вязкости газов. Это решающее совпадение не оставляет уже никакого сомнения в причинах броуновского движения. Чтобы понять, до какой степени оно поразительно, нужно вспомнить, что до этого опыта не было никакого основания утверждать, что нельзя пренебрегать падением концентрации на высоте всего в несколько микронов, что давало бы для  $N$  величину бесконечно малую. Равным образом нельзя было утверждать и того, что все зернышки не соберутся в конце концов вблизи дна, что дало бы для величины  $N$  бесконечно большое значение. Никому не придет в голову, что в этом безграничном интервале чисел, возможных *a priori*, можно было случайно получить числа столь близкие к предсказанному теорией, притом для эмульсий, столь различных по условиям опыта.

Становится весьма трудным отрицать объективную реальность молекул. В то же время нам стало видимым и движение молекул. Броуновское движение есть его точное воспроизведение, или, еще точнее, это настоящее молекурное движение, так же как инфракрасные лучи суть световые лучи. При рассматривании этого движения нет никакой принципиальной разницы между молекулами азота, который может быть растворен в воде, и теми видимыми молекулами, которые существуют в виде зерен эмульсии<sup>1)</sup>, для которых величина грамм-молекулы достигает порядка 100 000 тонн.

Итак, мы можем думать, что эмульсия есть в миниатюре атмосфера, тяготеющая к земле; в этой атмосфере из колоссальных молекул разрежение идет весьма быстро, но

---

<sup>1)</sup> Конечно, это не молекулы в химическом смысле слова, где все связи подобны силам, соединяющим в метане атом углерода с атомами водорода.

доступно измерению. С этой точки зрения высота Альп представилась бы несколькими микронами, но отдельные молекулы имели бы размеры холмов.

66. — Влияние температуры. — Теперь я перейду к вопросу о влиянии температуры на распределение равновесия; мы увидим, что и закон Гэ-Люссака справедлив для эмульсий. Мы говорим, что равновесие столба эмульсии, как и равновесие столба газа, обуславливается антагонизмом между тяжестью (которая увлекает все зернышки в одном и том же направлении) и молекулярным движением (которое их увлекает во все стороны). Чем это движение слабее, т.-е. чем ниже температура, тем более выражено сжатие столба под действием его собственной тяжести.

Сжатие, когда температура понижается, и расширение, когда она повышается, могут быть проверены на опыте, даже когда температура варьирует не очень сильно. Эта проверка не требует трудного определения радиуса зернышек эмульсии. Пусть  $T$  и  $T_1$  — температуры (абсолютные), при которых наблюдают явление. По закону разрежения (примечание к § 55), высоты, на которых в этих двух случаях оказывается одно и то же разрежение, будут таковы, что  $\frac{H}{T} \left(1 - \frac{d}{D}\right) = \frac{H_1}{T_1} \left(1 - \frac{d_1}{D_1}\right)$ . (Если бы плотности были одинаковы, то соответствующие высоты подняты были бы обратно пропорционально температурам.)

Брюа, который работал в моей лаборатории, взялся за весьма трудную поверку этого соотношения.

Капелька эмульсии была помещена сверху тонкого прозрачного сосудика, который омывался током жидкости (то теплой воды, то охлажденного алкоголя), и таким образом поддерживалась температура в  $t^0$  (измерявшаяся термоэлементом). Покровное стеклышко представляло собой дно ящичка, который наполнялся раствором подходящего показателя преломления; в него погружался употреблявшийся при этих исследованиях иммерсионный объектив. Этот раствор также приводили к температуре  $t^0$  (что проверялось вторым термоэлементом при помощи медной трубочки, проведенной через этот раствор, в которой циркулировал ток той же регулирующей температуру жидкости. Таким образом препарат должен был принять температуру  $t^0$ .

Измерения, произведенные в интервале от  $-9^\circ$  до  $+58^\circ$ , с точностью до  $1\%$  подтвердили предсказание теории. Отсюда видно, с какой точностью законы газов прилагаются к разжиженным эмульсиям <sup>1)</sup>.

67.— Точное определение молекулярных величин.—Теория вязкости газов давала молекулярные размеры с точностью, быть может, 30 процентов. Усовершенствования в способах измерения не могут увеличить этой точности, так как неточность зависит от упрощающих гипотез, введенных нами в рассуждения. В эмульсиях этого нет; результаты в этом случае точны настолько же, насколько точны измерения. В результате наших исследований мы буквально можем взвесить атомы, а не только приблизительно судить об их весе.

Тщательно проделанная серия опытов (над шариками радиуса  $0,212\mu$ , где было пересчитано на различных уровнях до 13 000 зернышек) дала для  $N$  значение  $70,5 \cdot 10^{22}$ . Я не был вполне удовлетворен в отношении однородности зерен и возобновил исследования (удлинил время процесса центрофугирования, радиус  $0,367\mu$  был определен с точностью до  $1\%$ , и было пересчитано на различных высотах всего до 17 000 зернышек); в результате из этой более точной серии опытов я получил число Авогадро, по всей вероятности, лучшее, а именно  $68 \cdot 10^{22}$ .

Отсюда вытекает масса атома водорода в граммах:

$$h = \frac{1,47}{1\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000} = 1,47 \cdot 10^{-24} \text{ гр.}$$

Отсюда вытекают и другие величины, относящиеся к молекулам. Например, молекулярная энергия поступательного движения, равная  $\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$ , оказывается равной, при температуре таяния льда,  $0,5 \cdot 10^{-13}$  (в эргах).

Атом электричества имеет величину (в системе CGS электростатической)  $4,25 \cdot 10^{-10}$ .

<sup>1)</sup> Равным образом мне (в сотрудничестве с Костантеом) удалось установить, что к густым эмульсиям приложим закон ван-дер-Ваальса. При этом Костантео обнаружил следующую неожиданную особенность. Постоянная  $a$  в уравнении ван-дер-Ваальса становится для эмульсий отрицательной (зернышки, зарядившиеся от воды электричеством, отталкиваются, а не притягиваются).

Что же касается размеров молекул в собственном смысле, т.е. диаметров их сфер удара, говоря точнее, то мы можем получить их из уравнения (§ 48) Клаузиуса,

$$\pi N D^2 = \frac{v}{L V^2}. \quad \text{Для этого надо знать } N \text{ и вычислить длину}$$

среднего свободного пути  $L$  для того случая,  $L$ , когда грамм-молекула рассматриваемого тела занимает в газообразном состоянии объем  $v$ .

Например, при  $370^\circ$  ( $643^\circ$  абсол.) свободный пробег молекулы ртути (при атмосферном давлении, когда  $v$  равняется  $22\,400 \cdot 643/273$ ) выводится из вязкости газа  $6 \cdot 10^{-4}$  по уравнению Максвелла (§ 47), что дает для  $L$  величину  $2,1 \cdot 10^{-5}$ . Отсюда для искомого диаметра получается величина в  $2,9 \cdot 10^{-8}$  (или  $0,29$  миллимикрона).

Таким же образом я вычислил еще несколько молекулярных диаметров (в сантиметрах).

Гелий . . . . .	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Аргон . . . . .	$2,8 \cdot 10^{-8}$
Ртуть . . . . .	$2,9 \cdot 10^{-8}$
Водород . . . . .	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Кислород . . . . .	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Азот . . . . .	$2,8 \cdot 10^{-8}$
Хлор . . . . .	$4,1 \cdot 10^{-8}$

Эти данные (особенно в случае многоатомных молекул), вследствие определения их как диаметров сферы действия, не обладают той точностью, какая возможна при определении масс.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

# Законы Броуновского движения.

## Теория Эйнштейна.

68.— Перемещение за данное время.—Благодаря наблюдениям над броуновским движением, удалось установить, что распределение равновесия в эмульсии достигается тем быстрее, чем это движение оживленнее. Но такая большая или меньшая активность движения несколько не влияет на окончательное распределение, которое будет всегда одним и тем же для зернышек одной и той же величины и той же кажущейся плотности. Можем ли мы, однако, ограничиться внутренним состоянием установившегося равновесия, не задаваясь вопросом о механизме, при помощи которого оно устанавливается?

Детальный анализ этого механизма дан Эйнштейном в ряде замечательных теоретических работ <sup>1)</sup>. Необходимо, однако, упомянуть и об анализе, данном Смолуховским (Smoluchowski) <sup>2)</sup>, для разъяснения того же вопроса, хотя эта работа была опубликована несколько позже; его теория является только приближенной, но не теряет тем не менее несколько в отношении оригинальности и отчетливости.

Эйнштейн и Смолуховский одинаково характеризовали активность броуновского движения. До этого времени пытались определить „среднюю скорость“ движе-

<sup>1)</sup> Ann. der Phys. t. XVII, 1905, p. 549 и t. XIX, 1906, p. 371. Мною дано полное изложение теории Эйнштейна в мемюаре „О доказательствах реальности существования молекул“ (Les preuves de la réalité moléculaire, Congrès de Bruxelles sur la théorie du rayonnement et les quanta Gauthier-Villars, 1912.)

<sup>2)</sup> В Записках Краковской Академии, июль 1906 г., стр. 577.

ния, следя сколь возможно внимательнее за траекторией зернышка. Полученные таким образом числа были порядка нескольких микронов в секунду для зернышек величиною также около микрона <sup>1)</sup>).

Но вычисления, проведенные по этому способу, будут грубо ошибочными. Изменения в направлении траектории, ее зигзаги, так многочисленны и так быстры, что проследить их все невозможно, а действительная траектория будет гораздо сложнее и гораздо длиннее, чем та, которую можно заметить. Равным образом средняя кажущаяся скорость зернышка за данный промежуток времени меняется прямо „сумасшедшим“ образом по величине и направлению, не обнаруживая никакого стремления к пределу, когда время наблюдения уменьшается. В этом можно убедиться весьма просто, отмечая из минуты в минуту, или, лучше, каждые 5 секунд, положения одного из зернышек эмульсии, или еще лучше, фотографируя их через  $\frac{1}{20}$  долю секунды, как это делали Виктор Анри, Командон (Comandon) или де-Брольи (de Broglie), снимая движение при помощи кинематографа. Вespoleзно пытаться провести, даже приблизительно образом, касательную в какой-нибудь точке траектории; в этом случае естественно приходилось думать о непрерывных функциях, не имеющих производной <sup>2)</sup>, которые были придуманы математиками, и которые ошибочно считали лишь математическими курьезами, тогда как природа дает нам такие же образцы их, как и функций, имеющих производную.

Таким образом приходится отказаться от надежды измерить истинную скорость, поэтому, не увлекаясь выслеживанием зигзагообразного пути, описываемого зернышком в течение данного времени. Эйнштейн и Смолуховский приняли за величину, характеризующую движение, прямолинейный отрезок, соединяющий точку отправления с точкой, в которую она пришла; этот промежуток, очевидно, будет тем больше, чем движение оживленнее. Такой отрезок

---

<sup>1)</sup> Это дает для кинетической энергии движения зернышка величину в 10 0000 раз меньшую, чем следует.

<sup>2)</sup> Непрерывных, потому что мы не можем себе представить движение зернышка (то появляющегося, то исчезающего из поля зрения) иначе, как пересекающим то с одной стороны, то с другой плоскость в которой мы ее видим.

будет перемещением зернышка за данное время. Мы наблюдаем в микроскоп непосредственно проекцию на горизонтальную плоскость (если, как обыкновенно, трубка микроскопа вертикальна), и величину этой проекции можно назвать горизонтальным перемещением.

69.—Подвижность частиц, совершающих броуновское движение.—Согласно с данными такого качественного наблюдения, мы составляем впечатление о том, что броуновское движение является совершенно беспорядочным в плоскостях, перпендикулярных к вертикальной линии <sup>1)</sup>. Это едва ли гипотеза, и во всяком случае все следствия из этого заключения мы сумеем подтвердить.

Допустив это и не вводя никаких новых гипотез, можно доказать, что среднее перемещение зернышка оказывается увеличившимся только вдвое, когда время перемещения увеличилось вчетверо,—увеличившимся в десять раз, когда время перемещения увеличилось в сто раз, и т. д. Выражаясь точнее, можно доказать, что средний квадрат  $\bar{e}^2$  горизонтального перемещения  $e$  за промежуток времени  $t$  растет пропорционально величине этого промежутка.

То же самое, очевидно, будет верным и для среднего квадрата  $X^2$  проекции горизонтального перемещения на произвольную горизонтальную ось (этот средний квадрат есть половина квадрата перемещения <sup>2)</sup>). Другими словами, для данного зернышка (в данной жидкости) частное  $\frac{X^2}{t}$  есть величина постоянная. Очевидно, что это частное, будучи тем больше, чем больше продвижение зернышка, характеризует для данного зернышка его подвижность в броуновском движении.

Нужно, однако, помнить, что этот результат перестает быть точным в том случае, если перемещения настолько малы, что движения зернышка нельзя считать совершенно беспорядочными. Это тем более существенно, что иначе истинная скорость может оказаться бесконечно большой.

1) Нельзя сказать того же о движении в направлении вертикали, так как там проявляется влияние тяжести зернышек.

2) Проектируя каждое перемещение на две горизонтальные оси, перпендикулярные одна к другой,—можно приложить теорему о квадрате гипотенузы, а, взяв среднее значение, можно видеть что  $\bar{e}^2 = 2\bar{X}^2$ .

Весьма вероятно, что минимальный промежуток, за который движение можно считать беспорядочным, есть величина того же порядка, как и время, которое было бы необходимо для того, чтобы зернышко, пущенное в жидкость со скоростью, равной истинной скорости движения, вследствие трения, возникающего благодаря вязкости, остановилось в своем движении (за это же время удары молекул могли бы направить его в другом направлении). Для зернышка, диаметром в один микрон, в воде, этот минимальный промежуток будет порядка  $\frac{1}{1\,000\,000}$  секунды. Он будет в 100 раз больше или  $\frac{1}{1\,000}$  секунды для шарика диаметром в 1 мм: и в 100 раз меньше для жидкости в 100 раз более вязкой. Такие величины оказываются за пределами того, что для нас достижимо в области наблюдения движений.

70.— Диффузия эмульсий.—Понятно, что в том случае, когда чистая вода соприкасается с водной эмульсией, содержащей равные между собою зернышки, вследствие броуновского движения будет происходить диффузия зернышек совершенно так, как она происходит в случае обыкновенных растворов. Очевидно, что эта диффузия будет идти тем быстрее, чем быстрее броуновское движение зернышек. Точные вычисления, сделанные Эйнштейном, показывают, однако (при единственном предположении о полной беспорядочности движения), что эмульсия диффундирует, как раствор <sup>1)</sup>, и что коэффициент диффузии  $D$  оказывается

1) Представим себе цилиндр, параллельный  $Ox$ , с площадью перпендикулярного сечения, равной единице, наполненный раствором. Предположим, что концентрация имеет одну и ту же величину для всех точек одного и того же слоя (как это будет в том случае, если мы осторожно наливаем воду поверх сахарного раствора). Дебетом  $I$  через данный слой будет, во всякий момент, масса растворенного вещества, которая проходит через этот слой в секунду в направлении от областей, более богатых веществом, к областям, более бедным. Основной закон диффузии состоит в том, что дебет будет тем больше, чем значительнее падение концентрации на уровне слоя:

$$I = D \frac{c - c'}{x - x'}.$$

равным просто половине числа, измеряющего подвижность движения, т.е.

$$D = \frac{1}{2} \frac{X^2}{t}.$$

С другой стороны, мы уже свыклись с мыслью, что в вертикальном столбе эмульсии стационарное состояние поддерживается равновесием между двумя противоположными агентами—тяжестью, которая увлекает зернышки постоянно вниз, и броуновским движением, которое их непрерывно движет во всех направлениях, а в том числе и кверху. Совершенно точно можно формулировать эту идею, написав, что для всякого сечения, дебет, полученный путем диффузии, в направлении более бедных зернышками областей, уравнивает ток зернышек, производимый в направлении к областям, более богатым силою тяжести.

Коэффициент  $D$ , зависящий от растворенного вещества, есть коэффициент диффузии. Например, в случае сахара, сказать, что  $D$  есть  $\frac{0,33}{86400}$  значит сказать, что при падении концентрации на 1 грамм на протяжении или одного сантиметра проходит через указанное сечение 0,33 грамма сахара в сутки, или в секунду в 86400 раз меньше.

Установив это, я могу, не приводя вполне строгих рассуждений, наметить приблизительный путь (согласно Эйнштейну), который приведет нас к некоей формуле.

Пусть в горизонтальном цилиндре  $n'$  и  $n''$  будут концентрации зернышек в двух сечениях  $S'$  и  $S''$ , отделенных друг от друга расстоянием  $X$ . Падение концентрации для среднего между  $S'$  и  $S''$  сечения  $S$  будет  $\frac{n' - n''}{X}$ , и через это сечение пройдет по направлению к  $S''$

за время  $t$  число зернышек  $D \frac{n' - n''}{X} t$ . С другой стороны, допуская что результаты будут те же, если бы каждое зернышко за то же время  $t$  испытало перемещение  $X$ , вправо или влево, мы найдем, что  $\frac{1}{2} n' X$  проходят через  $S$  к  $S''$  и  $\frac{1}{2} n'' X$  к  $S'$ , что даст полный поток в направлении  $S''$ , равный

$$\frac{1}{2} (n' - n'') X.$$

откуда следует

$$\frac{1}{2} (n' - n'') X = D \frac{n' - n''}{X} t$$

или

$$X^2 = 2 Dt,$$

это и есть уравнение Эйнштейна, приведенное в тексте.

В частном случае, когда зернышки представляют из себя шарики радиуса  $a$ , к ним можно попытаться приложить закон Стокса (§ 59), который, как я показал, подтверждается для случая микроскопических зерен (§ 60); допуская, сверх того, что при равных концентрациях, зернышки или молекулы производят равное осмотическое давление, получим

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi a \eta},$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости,  $T$  — ее абсолютная температура,  $N$  — число Авогадро. Так как коэффициент диффузии есть половина подвижности броуновского движения, то этому уравнению можно придать эквивалентную форму:

$$\frac{X^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi a \eta},$$

где еще можно заменить (§ 35)  $\frac{RT}{N}$  через  $\frac{2}{3}$  средней молекулярной энергии  $W$ .

Таким образом подвижность броуновского движения (или быстрота диффузии) должна быть прямо пропорциональна молекулярной энергии (или абсолютной температуре) и обратно пропорциональна вязкости жидкости и размеру ее зерен.

71. — Броуновское вращательное движение. — До сих пор мы говорили только об изменении положения зернышек, о поступательном броуновском движении. Но мы знаем, что зернышко, двигаясь поступательно, кроме того беспорядочно вращается. Эйнштейн попытался дать для этого броуновского вращательного движения уравнение, похожее на предыдущее, относящееся к зернышкам радиуса  $a$ . Обозначая через  $A^2$  средний квадрат слагающей угла вращения по отношению к одной из осей за время  $t$ <sup>1)</sup>, мы должны сказать, что частное  $\frac{A^2}{t}$ , фиксированное для одного и того же зернышка, представляет собой подвижность броунов-

<sup>1)</sup> Для того, чтобы такое разложение было законным, нужно, чтобы эти вращения по величине не превосходили нескольких градусов.

ского вращательного движения, и тогда должно удовлетворяться уравнение:

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^2 \eta},$$

так что, подвижность вращательного движения, как и подвижность поступательного движения, пропорциональна абсолютной температуре и обратно пропорциональна вязкости. Но она меняется обратно пропорционально объему, а не радиусу шарика. Таким образом, шарик с диаметром в 10 раз большим будет иметь поступательную подвижность в 10 раз меньшую, а вращательную—в 1 000 раз меньшую, чем шарик диаметра 1.

Не будучи в состоянии привести здесь вывода этого уравнения, мы скажем, что оно устанавливает для одной и той же границы равенство между средними энергиями поступательного и вращательного движения, предсказанное Больцманом (§ 42); это равенство мы подтвердим, если докажем на опыте справедливость уравнения Эйнштейна.

### Экспериментальная проверка.

Такова, в общих чертах, изящная теория Эйнштейна. Ее можно подвергнуть точному контролю опыта, раз мы сумеем приготовить зернышки измеримого радиуса. Следовательно, я мог выполнить такую проверку, когда, по указанию Ланжевена (Langevin), ознакомился с теорией. Как мы увидим, опыты, которые я делал сам или которыми руководил, вполне доказывают ее точность.

72.—Сложность траектории зернышка.—Мы обнаруживаем с первого же взгляда,—в этом и заключается основное допущение Эйнштейна,—что броуновское движение (в направлении, перпендикулярном к направлению тяжести) является совершенно беспорядочным. Как бы такое допущение ни было вероятно, полезно его проверить со всей возможной строгостью.

Чтобы это сделать, мы измерим прежде всего последовательные (горизонтальные) перемещения одного какого-нибудь зернышка. Для этого будем отмечать положения зернышка через равные промежутки времени в поле зрения микроскопа (при известном увеличении). На прилагаемом

чертеже, при таком увеличении, что шестнадцать делений представляют длину в 50 микронов, изображены зарисованные пути трех зернышек; они получены путем соединения черточками последовательных положений одного и того же зернышка мастики (радиуса в  $0,53 \mu$ ), отмеченные через каждые 30 секунд,—это будут горизонтальные проекции перемещений. Из чертежа видно, что проекцию каждого из таких перемещений на какую-нибудь горизонтальную ось получить очень легко (например, это будут абсциссы или ординаты, даваемые самой сеткой).

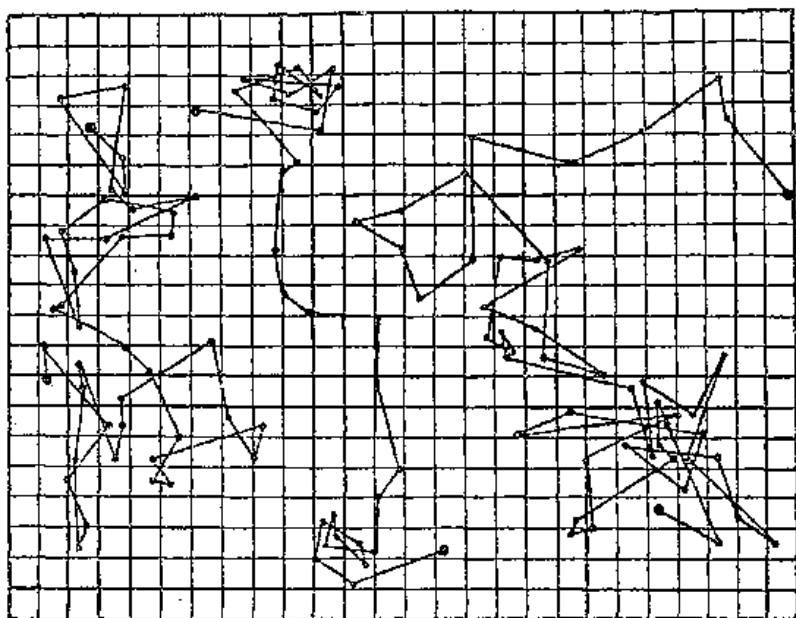


Рис. 8.

Конечно, такой чертеж и даже следующий рисунок, где в произвольной шкале нанесено большее число перемещений, дают только отдаленный намек на причудливые изломы действительной траектории. В самом деле, мы могли бы нанести точки, отвечающие интервалам в 100 раз меньшим, тогда каждое изображенное на этих рисунках перемещение было бы заменено соответственно многоугольным контуром, который был бы так же сложен, как и весь рисунок, и т. д. Отсюда видно, насколько неопределенным оказалось бы в подобных случаях понятие о касательной к траектории.

73.—Совершенная беспорядочность движения.—Если движение неправильно, то средний квадрат  $X^2$  проекции на какую-нибудь ось будет пропорционален времени. И на самом деле, большое число отметок показало, что этот средний квадрат почти точно удваивается для продолжительности в 120 секунд против той величины, которую он имеет для интервала в 60 секунд<sup>1)</sup>.

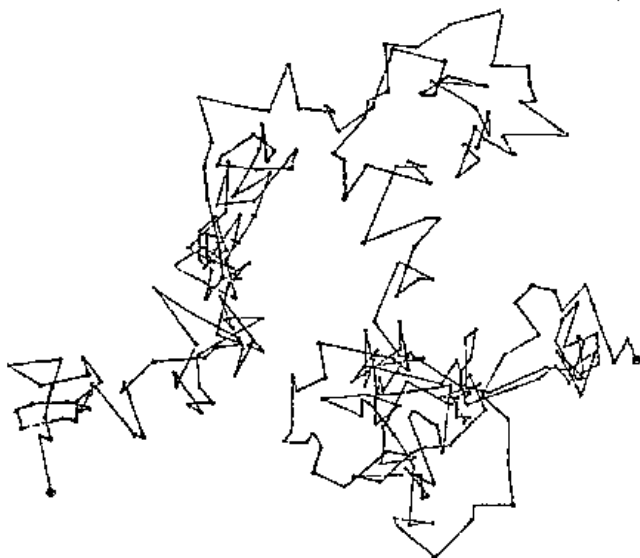


Рис. 9.

Еще более значительные подтверждения могут быть получены распространением на перемещения зерен рассуждений Максвелла (§ 35) для случая молекулярных скоростей; оказывается, что эти рассуждения можно прилагать и к этому случаю.

Во-первых, как проекции скорости, так и проекции перемещений на какую-нибудь ось (для зернышек одной и той же величины и для одинаковых интервалов времени) распределяются около их среднего значения (которое по

<sup>1)</sup> Не нужно для этого непременно следить за одним каким-нибудь зернышком или знать его величину. Достаточно отметить серию перемещений  $d$  и  $d'$ , относящихся к промежуткам, находящимся друг к другу в отношении 1 : 4. Частное  $\frac{d'}{d}$  будет иметь в среднем значение 2.

соображениям симметрии должно быть равным нулю) по закону случая Лапласа и Гаусса<sup>1)</sup>.

Подезер (Chaudesaigues), работавший в моей лаборатории, отметил и вычислил перемещения зерен гуммигута ( $a = 0,212 \mu$ ) приготовленных мною. Числа  $n$  перемещений, проекции которых заключались между двумя последовательными кратными  $1,7 \mu$  (что соответствует длине в  $5 \text{ мм.}$  нашей сетки) приведены в следующей таблице.

Проекция (в $\mu$ ) находятся в пределах между	Первая серия		Вторая серия	
	$n$ наблюд.	$n$ вычисл.	$n$ наблюд.	$n$ вычисл.
0 и 1,7	38	48	48	44
1,7 „ 3,4	44	43	38	40
3,4 „ 5,1	33	40	36	35
5,1 „ 6,8	33	30	29	28
6,8 „ 8,5	35	23	16	21
8,5 „ 10,2	11	18	15	15
10,2 „ 11,9	14	11	8	10
11,9 „ 13,6	6	6	7	5
13,6 „ 15,3	5	4	4	4
15,3 „ 17,0	2	2	4	2

Другое подтверждение, идеей которого я обязан Ланжевону, состоит в том, что нужно перевести перемещения параллельно их горизонтальным проекциям к общему нача-

<sup>1)</sup> Это значит, что из общего числа  $N$  рассматриваемых отрезков у нас будет

$$N \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{X} e^{-\frac{x^2}{X^2}} dx$$

отрезков, которые будут иметь проекцию, длина которой заключится между  $x_1$  и  $x_2$  (средний квадрат  $X^2$  измеряется тем же способом, как и выше).

лу <sup>1)</sup>. Концы полученных таким образом векторов должны распределиться вокруг начала так же, как следы от выстрелов в цель пулями располагаются около центра мишени.

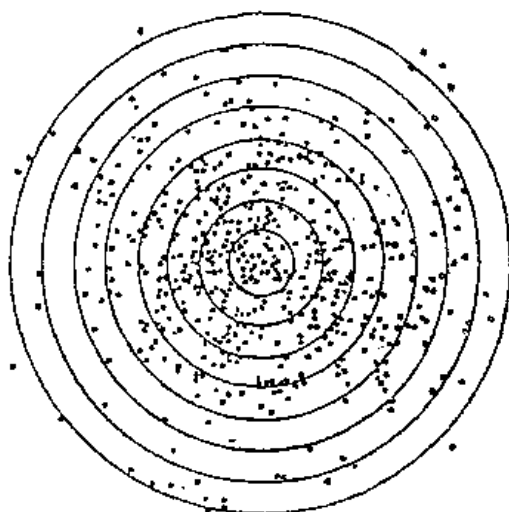


Рис. 10.

Это и изображено на прилагаемом рисунке 10, на котором нанесено 500 наблюдений, произведенных мною над зернышками радиуса, равного 0,367  $\mu$ , при чем отметки делались через каждые 30 секунд. Средний квадрат  $e^2$  этих перемещений равен квадрату 7,84  $\mu$ . Круги, начерченные на рисунке, имеют радиусы

$$\frac{e}{4}, \quad \frac{2e}{4}, \quad \frac{3e}{4} \dots$$

Таким образом здесь возможен количественный контроль, а закон случая позволяет вычислить, сколько точек должно поместиться в последовательных кольцах „мишени“. В следующей таблице приведены числа, найденные и вычисленные по вероятности  $P$  из общего числа 500 наблюденных перемещений.

<sup>1)</sup> Рассматривая дело так, как будто зернышки начинают двигаться от одной и той же точки.

Перемещения, заключающиеся между			<i>P</i> по кольцам	<i>n</i> вычисл.	<i>n</i> наблюд.
0	и	$\frac{e}{4}$	0,068	32	34
$\frac{e}{4}$	"	$2\frac{e}{4}$	0,167	83	78
$2\frac{e}{4}$	"	$3\frac{e}{4}$	0,214	107	106
$3\frac{e}{4}$	"	$4\frac{e}{4}$	0,210	105	103
$4\frac{e}{4}$	"	$5\frac{e}{4}$	0,150	75	75
$5\frac{e}{4}$	"	$6\frac{e}{4}$	0,100	50	49
$6\frac{e}{4}$	"	$7\frac{e}{4}$	0,054	27	30
$7\frac{e}{4}$	"	$8\frac{e}{4}$	0,028	14	17
$8\frac{e}{4}$	"	$\infty$	0,014	7	9

Третье подтверждение вытекает из согласия, отмеченного между значениями вычисленными и найденными для частного  $\frac{d}{e}$  от деления среднего горизонтального перемещения  $d$  на среднее квадратичное перемещение  $e$ . Рассуждение совершенно подобное тому, которое делается при выводе средней скорости  $G$  из среднего квадрата  $U^2$  скорости молекул, показывает, что  $d$  почти равняется  $\frac{8}{9}e$ . В самом деле, для 360 перемещений зернышек, радиус которых 0,53  $\mu$ , я нашел, что  $\frac{d}{e}$  равно 0,886 вместо 0,894, требуемых теорией.

Можно было бы привести и другие подтверждения того же рода, но это не имеет особо важного значения. Важно то, что беспорядочность движения количественно доказана вполне строго, и закон случая здесь прилагается чрезвычайно хорошо.

74.—Первые подтверждения теории Эйнштейна (перемещения).—Сообщая свои вычисления, Эйнштейн указал, что порядок величины броуновского движения, по видимому, вполне соответствует предсказаниям кинетической теории. Смолуховский, с своей стороны, пришел к тому же заключению, детально анализируя данные, которыми можно было в то время воспользоваться (независимость от природы и плотности зернышек, качественные наблюдения над увеличением оживленности движения при повышении температуры или при уменьшении радиуса, резкое увеличение длины перемещений для зернышек порядка микрона).

Во всяком случае отсюда можно было заключить, что броуновское движение, в крайних случаях может отличаться самое большее в 5 раз в ту или другую сторону от движения, предсказываемого теорией. Это приблизительное совпадение в порядке величины и в качественных особенностях придавало большой вес кинетической теории явления, как это и высказали сами создатели теории.

До 1908 года не было опубликовано никакого подтверждения или попытки к подтверждению этих замечаний Эйнштейна и Смолуховского<sup>1)</sup>. К этому времени появляется подтверждение важное, но относящееся к частному слу-

1) Я не исключаю отсюда и работы Сведберга (Svedberg), посвященной броуновскому движению (*Z. für Elektrochemie*, t. XII, 1906, p. 853 и 909. *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala*, 1907). В самом деле:

I. Длины, даваемые в качестве перемещений в 6 и 7 раз больше теоретических, что не представляет никакого прогресса, по сравнению, например, с результатами, использованными Смолуховским.

II. Еще более странно указание, что, по Сведбергу, броуновское движение оказывается для ультра-микроскопических частиц колебательным. Он мерил даже длину волны (?) этого движения и уподобляет ее „перемещению“ Эйнштейна. Очевидно, невозможно подтвердить кинетическую теорию, исходя из явления, которое, если бы оно было точно таким, как его описывает Сведберг, оказалось бы в полном противоречии с теорией. Я прибавлю к этому, что ни при каком увеличении, броуновское движение не может оказаться колебательным.

чаю, полученное Седдигом (Seddig) <sup>1)</sup>. Этот автор сравнивал при различных температурах перемещения, оценивавшиеся через каждую десятую долю секунды, ультрамикроскопических частиц киновари, относительно которых он полагал, что они одной величины. Если формула Эйнштейна точна, то средние перемещения  $d$  и  $d'$  при температурах  $t$  и  $t'$  (когда вязкости соответственно равны  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$ ) будут находиться в отношении

$$\frac{d'}{d} = \sqrt{\frac{T'}{T}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}}$$

или, для интервала  $17^\circ - 90^\circ$

$$\frac{d'}{d} = \sqrt{\frac{237 + 90}{237 + 17}} \sqrt{\frac{0,011}{0,0032}} = 1,12 \cdot 1,86 = 2,05.$$

Опыт дает 2,2. Отступление значительно меньше возможных ошибок.

Эти приблизительные измерения Седдига доказывают, однако, больше влияния вязкости, чем температуры (оно в этом случае в 7 раз слабее, и его трудно сделать хорошо заметным) <sup>2)</sup>.

Так как у меня были зернышки вполне определенного радиуса, я мог в то же время предпринять и абсолютные измерения <sup>3)</sup> и посмотреть, не будет ли частное

$$\frac{t}{N^2} \frac{RT}{3\pi a \varepsilon},$$

которое по уравнению Эйнштейна должно равняться числу  $N$  Авогадро, иметь значение и на деле не зависящее от свойств эмульсии и хотя бы приблизительно равное значениям, найденным для  $N$  из других соображений.

В то время казалось, что это вполне правильно <sup>4)</sup>. Однако, когда В. Апри производил первое исследование, со

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschrift. t. IX, 1908, p. 465.

<sup>2)</sup> Часто говорят, что броуновское движение усиливается, когда температура повышается. Однако глазом мы не заметили бы никакого изменения, если бы одновременно не менялась вязкость.

<sup>3)</sup> Comptes Rendus, t. CXLVII, 1908. Ann. de Chimie et Physique Sept. 1900, n. t. 1.

<sup>4)</sup> Op. Cotton, Revue du Mois (1908).

всей возможной в то время точностью <sup>1)</sup>, при помощи кинематографических снимков, то результаты оказались неблагоприятными для теории Эйнштейна. Я упоминаю об этом, так как я был поражен той легкостью, с которой тогда сплеча решили, что теория содержит в себе какие-то не оправдываемые ничем допущения. Тогда я понял, насколько, в сущности, мал кредит, оказываемый нами теориям, и что мы, в сущности, видим в них не настоящие способы раскрытию истины, а лишь орудие для новых открытий.

На самом же деле, при первых измерениях величины перемещений стало ясным, что формула Эйнштейна точна.

75.—Вычисление молекулярных величин из давних броуновского движения.—Я сделал лично и руководил несколькими сериями измерений, меняя, сколько возможно, условия опыта, особенно вязкость и величину зернышек. Зернышки отмечались в поле зрения микроскопа <sup>2)</sup>, который был поставлен вертикально, что дает горизонтальное перемещение (оцениваемые объективным микрометром). Отметки делались, вообще говоря, через каждые 30 секунд; для каждого зернышка делалось четыре отчета.

Я начал исследование (серия I) с помощью Шодезега, который затем специально занялся (серия II и III) измерениями, относящимися к зернышкам ( $a = 0,212 \mu$ ), распределение которых по высоте дало мне хорошее определение величины  $N$ . Он пользовался объективом без иммерсии [ультрамикроскопическое расположение Коттона и Мутона (Cotton et Mouton)]. Следующие серии были выполнены с иммерсионным объективом, который позволяет легче контролировать температуру эмульсии (вариации которой оказывают влияние на изменение вязкости). Серию IV (мастика) я выполнил в сотрудничестве с Дабровским, а серию VI (в очень вязкой жидкости, где  $X$  было порядка

---

<sup>1)</sup> Comptes Rendus, 1908, p. 146. Способ был вполне правильным, и для предварительного исследования его стоило применить. Я не знаю, какая причина исказила результат.

<sup>2)</sup> Серьезная трудность наблюдения состоит в том, чтобы не потерять зернышки из виду, так как они беспрестанно то опускаются, то поднимаются. Вертикальные перемещения измерялись только в VI серии наблюдений.

2  $\mu$  в 5 минут) в сотрудничестве с Бьеррумом. Серия V состояла в опытах с крупными зернами мастики (прием получения будет указан дальше), диаметр которых измерялся в поле зрения микроскопа, при чем суспензия была получена в жидкости (раствор мочевины) такой же плотности, как мастика.

Результаты опытов сопоставлены в следующей таблице, где даны для каждой серии средняя величина вязкости  $\eta$ , радиус  $a$  зерен, их масса  $m$  и приблизительное число  $n$  использованных перемещений.

100 $\eta$ .	Характер эмульсии.	Радиус зернышка в $\mu$ .	Масса $m$ , $10^{13}$ .	Число перемещений.	$\frac{N}{10^{22}}$
1	I. Зерна гуммигута...	0,50	600	100	80
1	II. Такие же зерна...	0,212	48	900	69,5
4—5	III. Те же зернышки, но в сахарной воде (35%) (температура не определялась) .....	0,212	48	400	55
1	IV. Зерна мастики...	0,52	650	1 000	72,5
1,2	V. Большие зерна (мастика) в растворе мочевины (27%) .....	5,50	750 000	100	78
125	VI. Зерна гуммигута в глицерине ( $\frac{1}{10}$ водн.)	0,385	290	100	64
1	VII. Зерна гуммигута весьма близкие по размерам (две серии) .....	0,367	248	1 500 120	69 64

Как видно, крайние значения масс относятся друг к другу, как 1 : 15 000, а крайние значения вязкостей находятся в отношении 1 : 125. Несмотря на это, независимо от того, какая жидкость заполняет промежутки между зернами и из какого вещества состоят зернышки, частное  $\frac{N}{10^{22}}$  остается близким к 70, как то следует и из распре-

деления по высоте <sup>1)</sup>. Это замечательное совпадение доказывает строгость формулы Эйнштейна и блестящим образом подтверждает молекулярную теорию.

Наиболее точные измерения (сория VII) относятся к зернышкам, за одинаковость которых я мог бы поручиться лучше всего. И препарат, и объектив (с иммерсией) были погружены в воду, а это позволило точно измерить температуру (а следовательно, и вязкость). Освещающие лучи были достаточно ослаблены прохождением через сосуд с водой. Эмульсия была весьма разжиженная. Микроскоп вводился на фокус таким образом, чтобы взятый уровень (6  $\mu$  от дна) имел такую высоту  $h$ , чтобы зернышко рассматриваемых размеров имело одинаковую вероятность нахождения сверху и снизу этого уровня. Чтобы не поддаваться искушению выбрать случайно зерна более отчетливо видимые (т. е. несколько большие, чем средние по величине), — это дало бы большее значение  $\lambda$ , — я следил за первым же зернышком, которое появлялось в поле зрения. Затем я смещал препарат на 100  $\mu$  в сторону, снова следил за зернышком, впервые оказавшимся в поле зрения, на высоте  $h$  и т. д. Таким образом я получил значение 69. Однако Р. Константен <sup>2)</sup> указал мне одну из причин погрешности.

Этот молодой физик, отмечая положения зернышек в препаратах, толщина которых была всего несколько микрон, заметил, что вблизи стенки сосуда броуновское дви-

1) Сюда можно присоединить еще опубликованные позже исследования Цалгера (Zalger) (Цюрих, 1911), произведенные над боковыми смещениями капелек ртути, падающих в воде. Эти измерения интересны в том отношении, что их можно отнести к одной капельке, радиус которой получится из средней скорости падения. Но такое приложение закона Стокса к жидкому шару, падающему в жидкости нельзя приять без поправки, которая повлияет на найденный результат для  $\frac{\lambda}{10^{22}}$  (от 60 до 79) в том смысле, что увеличит его приблизительно на 10 единиц, как это показал Рыбчинский (Rybczynski).

2) Рене Константен, убитый на войне (1916), — автор замечательных исследований (Comptes Rend., 1914). Я уже указывал (§ 66), что он проверял применимость уравнения ван-дер-Ваальса к концентрированным эмульсиям, при чем нашел, что постоянная  $a$  отрицательна. У него возникла идея применить к этим концентрированным эмульсиям теорию флуктуаций Смолуховского (§ 80), что приводит к новому методу измерения  $\lambda$ . Предварительные измерения дали число 60.10<sup>22</sup>.

жение замедляется (в теории Эйнштейна предполагается, что жидкость безгранична). Тогда он стал производить наблюдения на достаточном расстоянии от стенки, и с зернышками, которыми пользовался я, он нашел для  $N$  величину  $64 \cdot 10^{23}$ , хотя, к сожалению, ему удалось отметить лишь малое количество точек (около 100). Эти измерения нужно еще повторить.

76.—Измерения, касающиеся броуновского вращательного движения. Мы видели, что Эйнштейн дает для броуновского вращательного движения формулу

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi a^2 \zeta},$$

где  $A^2$  означает треть среднего квадрата угла вращения за время  $t$ .

Если эта формула будет подтверждена на опыте, то тем самым будут оправданы и вычисления, сделанные при выводе ее на основании теории вероятностей, при чем подтвердится и закон равномерного распределения энергии, в этом частном случае,—равенства между средними значениями энергии вращения и энергии поступательного движения. Полезность такой проверки усугубляется тем обстоятельством, что при суждении о пределах применимости этого закона возникали у нас некоторые трудности (§§ 41—43).

Эта формула дает для среднего вращения величину приблизительно в  $8^\circ$  в 0,01 секунды для сферы, диаметром в 1 м. — Вращение это—слишком быстрое для того, чтобы его можно было заметить (особенно имея в виду, что никакая отметка на таких маленьких шариках не может быть различима); поэтому оно легко может ускользнуть от наблюдения. Действительно, в этом случае вращение и не было предметом экспериментального исследования, хотя бы и качественного.

Я попытался устранить трудность, приготовив очень большие шарики из гуммигута или мастики. Мне удалось сделать это, осаждая смолу из спиртового раствора не так, как обычно,—прибавлением сразу большого избытка воды (это вообще дает зернышки, радиуса меньше микрона), а да-

вая осаждающей эмульсию воде проникать в раствор постепенно. Этого удалось достигнуть, заставляя воду втекать снизу в очень слабый раствор смолы в алкоголе через воронку с весьма оттянутым кончиком. Тогда между двумя жидкостями образовывалась переходная зона, где жидкости диффундировали одна в другую; в этой зоне и образовались зернышки, диаметром приблизительно в 12 микрон. Таким образом, они оказывались настолько тяжелыми, что, несмотря на броуновское движение, они опускались вниз, проходя через слой чистой воды, так что их можно было получить в виде осадка на дне прибора. Таким образом мне удавалось выделять из спиртовых растворов всю смолу — и гуммигут, и мастику, — при чем можно было получить шарики, диаметром до 50  $\mu$ . Такие большие шарики с виду были похожи на стеклянные; для гуммигута они были желтые, для мастики — бесцветные; они легко разбивались на части, имевшие неправильную форму. Часто они были весьма совершенными по виду; подобно линзам они давали действительное изображение источника света (например, горелки Ауэра), которое легко было распознать. Часто внутри их оказывались какие-то включения<sup>1)</sup>, которые и могли сыграть роль отметок, но которым можно было легко обнаружить броуновское вращательное движение.

К сожалению, вес этих крупных зернышек оказывается настолько большим, что они держатся только вблизи дна, где их броуновское движение искажается явлениями прилипания. Я искал, растворяя те или другие вещества, та-

---

1) Эти включения не изменяли ощутительным образом плотности зернышек: в водном растворе мочевины зернышки держались одинаково хорошо во взвешенном состоянии, несмотря на то, содержали ли они включения или нет. Я пробовал распознать природу этих включений; по всей вероятности, они состояли из вязкой массы, содержавшей в себе следы алкоголя.

В редких случаях зернышко состояло из двух шариков, слипшихся друг с другом как раз по окружности малого круга; невидному, это произошло оттого, что две сферы слились во время своего роста около своих отдельных зародышей. Эти явления представляют двойкий интерес — с точки зрения исследования процесса зарождения самих зерен и с точки зрения установления быстроты их роста; но это лежит пока вне сферы нашего исследования.

кой среды, чтобы ее плотность была равна плотности зернышек. Тотчас и обнаружилась трудность, состоявшая в том, что как только эти вещества вводились в воду в дозе, достаточной для того, чтобы частички эмульсии оказались взвешенными, они склеивали их в виноградные гроздья, великолепно показывая в чем состоит явление коагуляции, которое так легко наблюдается на обыкновенных коллоидальных растворах (с ультрамикроскопическими зернышками). Только в случае прибавления мочевины, коагуляции не наблюдается.

Таким образом мне удалось наблюдать движение зернышек в водном 27%-ном растворе мочевины (серия IV предыдущей таблицы). Удалось, хотя и довольно грубо, сделать измерения над их вращением. Для этого я отмечал через равные промежутки времени последовательные положения тех или иных включений, а это, в свою очередь, позволяло распознать положение шарика в каждый из моментов отсчета, и вычислить вращение за время от одного момента наблюдения до другого. Обработав 200 измерений углов, для сфер диаметром в 13  $\mu$ , я получил для  $N$  значение  $65 \cdot 10^{23}$  (прилагая формулу Эйнштейна), тогда как наиболее вероятное значение  $N$  есть  $69 \cdot 10^{23}$ . Другими словами, если исходить из этого последнего значения  $N$ , то для  $\sqrt{A^2}$  в градусах в минуту получится величина.

$$14^{\circ},$$

тогда как полученная из опыта величина была  $14,5^{\circ}$

Расхождение во всяком случае меньшее, чем ошибки, зависящие от неточности наблюдений и допущений, сделанных при вычислении. Это согласие поражает тем более, что а priori нельзя было и предвидеть порядок величины этого явления. Масса зернышек, которые мы наблюдали в этом случае, оказалась в 70 000 раз большей, чем у самых мелких зернышек, для которых изучалось распределение по высоте.

77.—Диффузия крупных молекул.—Для того, чтобы закончить подтверждение различных законов, предсказанных Эйнштейном, нам оставалось узнать, не будет ли значение  $N$ , которое можно извлечь из уравнения

$$N = \frac{RT}{D} \cdot \frac{1}{6\pi a \eta}$$

путем изучения диффузии, согласоваться с тем, которое нами уже найдено.

В таком случае, прежде всего следует указать те результаты, которые получил сам Эйнштейн, прилагая свою формулу к случаю диффузии сахара в воду. Такое распространение формулы предполагает: 1) что можно считать молекулы сахара шарообразными, и 2) что можно к этим молекулам прилагать закон Стокса. (При этих допущениях не следует удивляться, что ожидаемое число может и не получиться).

Сделав же эти допущения для диффузии сахара при  $18^\circ$ , вместо указанного уравнения мы получим:

$$a\bar{N} = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ } ^1).$$

Но мы не знаем, какую величину приписать молекуле сахара, так как нельзя пользоваться для нее вычислениями, приложимыми к газам.

Мы могли бы заметить, как это уже и делали однажды (§ 47), что некоторое указание на „истинный объем“

$\left( \frac{4}{3} \pi a^3 \bar{N} \right)$  молекул, содержащихся в грамм-молекуле сахара,

мы имеем, так как можем измерить ее объем (280 куб. сантиметров) и сопоставить его с тем объемом, какой имеет сахар в твердом виде. Эйнштейну удалось разрешить эту задачу вычислением этого объема из наблюдений над вязкостью сахарных растворов. Он достиг этого, прилагая законы гидродинамики, и показал, что эмульсия, содержащая шарики, должна быть более вязкой, чем чистая жидкость, и что относительное увеличение вязкости  $\frac{\eta'}{\eta} - \frac{\eta}{\eta}$  про-

порционально частному  $\frac{V}{V_0}$ , где  $V$  объем эмульсии, а  $V_0$

<sup>1)</sup> В самом деле, мы знаем (§ 35, примечание), что  $R = 83,2 \cdot 10^6$ , что  $D$  равно  $\frac{0,33}{86400}$ . (§ 71, примечание) что  $T = 273 + 18$ . Наконец, вязкость чистой воды, находящейся в промежутках между молекулами, к которой прилагается формула (а не вязкость, которая наблюдается в растворе сахара, где вероятны скучивания веществ), равна 0,0105 (§ 48, примечание).

истинный объем шариков, содержащихся в ней. Приблизительные вычисления указывают даже на полное равенство отношений  $\frac{z' - z}{z} = \frac{v}{V}$  и  $\frac{v}{V}$ .

Экстраполируя эту теорию, выведенную для случая эмульсии, на случай раствора сахара, Эйнштейн получил приблизительное значение истинного объема молекул, содержащихся в 1 грамм-молекуле сахара. Взяв полученную выше величину произведения  $aN$ , он нашел для величины  $N$  значение  $10 \cdot 10^{22}$  1).

Несколько лет спустя, Ванселен (Vanscelin), работавший в моей лаборатории, задумал проверить формулу, дающую относительное увеличение вязкости (проверка не трудна для случаев гуммигута или мастики). Он тотчас убедился, что предвычисленное возрастание очень незначительно по сравнению с тем, что показывает опыт.

Эйнштейн, пораженный этим несогласием, увидел, что в его вычисление (а не в рассуждение) вкралась ошибка и что точная формула должна быть

$$\frac{z' - z}{z} = 2,5 \frac{v}{V}.$$

1) С этим результатом можно сопоставить опытное подтверждение формулы диффузии, данное Сведбергом из наблюдений над коллоидальными растворами золота с микроскопическими частичками. Диаметр частичек, вычисленный по Эйнгмондс, равен  $0,5 \cdot 10^{-7}$  и коэффициент диффузии, равный  $\frac{1}{5}$  коэффициента диффузии сахара, будучи подставлены в формулу, дают для  $N$  число  $66 \cdot 10^{22}$  (Zeitschr. für Physik. Chemie t. LXVII, 1909, p. 105). Большие неточности в измерениях (и в самом определении) радиуса этих невидимых частичек (которое, по всей вероятности, губчатого строения и притом весьма различной величины), делают, вообще говоря, эти результаты заслуживающими меньшего доверия, чем результаты Эйнштейна, полученные из наблюдений над диффузией молекул столь же невидимых, едва ли, не столь же крупных, и, по крайней мере, одинаковых по размерам между собой.

Кроме этого Сведберг произвел интересные относительные измерения, в которых он сравнивает диффузию двух коллоидальных растворов золота, в одном из которых зернышки в среднем были в 10 раз меньше, чем в другом. Из колориметрических измерений он вывел заключение, что через одни и те же мембраны более мелкие зернышки проходят в числе в 10 раз большем, чем большие. Это как раз то, что должно получиться из приложения формулы (если только поры перепонки достаточно велики).

Тогда получилось согласие вычисления с опытом. Соответственное значение  $N$  будет тогда  $65 \cdot 10^{22}$ , что весьма близко к найденному мною значению. Это нас заставляет думать, что молекулы сахара имеют форму весьма скученного образования, а может быть, они даже и сферические, а кроме того, закон Стокса оказывается приложимым (в воде) к молекулам относительно большим, но диаметр которых еще не достигает и тысячной доли миллиметра.

78. — Последняя экспериментальная проверка. — Диффузия видимых зернышек. — Уже по самому способу вывода Эйнштейна новое уравнение диффузии, которое оказывается приблизительно в случае молекул, имеет все шансы быть верным в случае эмульсий. В самом деле, это уравнение

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

поскольку оно может быть рассматриваемо, как необходимое следствие закона Стокса и закона распределения по высоте, постольку же должно быть верным в тех областях, где, как я доказал, оправдываются оба эти закона.

Поэтому важно сделать несколько непосредственных измерений диффузии, если мы в наших исследованиях стремимся к расширению захватываемых ими областей.

Поэтому, когда Леон Бриллюэн сообщил мне о своем желании завершить экспериментальную проверку теории Эйнштейна изучением диффузии эмульсий, я ему посоветовал следующий метод, который использовал бы то самое затруднение, которое я встретил при изучении стационарного режима в чистом глицерине, где частички прилипали к стенке стеклянного сосуда, когда они случайно ее касались (§ 66, примечание).

Рассмотрим вертикальную стеклянную стенку, ограничивающую эмульсию; далее, представим себе, что первоначальное распределение зернышек гуммигута в глицерине равномерно, при чем число зернышек, приходящихся на единицу объема будет  $n$ . Эта стенка будет действовать по отношению к зернышкам, как совершенный поглотитель; она словит все зернышки, которые, вследствие случайного характера броуновского движения, подойдут к ней; таким образом число частиц в эмульсии будет уменьшаться, тогда как число  $N$

приклеившихся к единице поверхности зерен, будет возрастать. Изменение  $\mathfrak{N}$  в функции времени определит коэффициент диффузии.

Поглощающей стенкой, которая должна подвергаться наблюдению на деле, оказалась нижняя поверхность покровного стеклышка, закрывавшего препарат, поддерживаемый при весьма постоянной температуре; при этом толщина препарата должна быть настолько велика, что, даже и в течение нескольких дней наблюдения поглощение покровным стеклом должно идти так, как если бы эмульсия имела безграничное протяжение<sup>1)</sup>.

Дальше мы приводим упрощенное рассуждение, которое позволяет извлечь из результатов измерений коэффициент диффузии  $D$ .

Пусть снова  $X^2$  будет средним квадратом (равным  $2Dt$ ) перемещения за время  $t$ , протекшее от начала опыта. Мы не сделаем большой ошибки, если допустим, что каждое зернышко испытало или по направлению к поглощающей стенке, или в противоположном направлении перемещение  $X$ , тогда число  $\mathfrak{N}$  зернышек, прилипших к единице поверхности за время  $t$ , будет, очевидно,

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{2} n X,$$

откуда вытекает, если  $X$  заменить через  $\sqrt{2Dt}$ ,

$$\frac{\mathfrak{N}^2}{t} = D \frac{n^2}{2}$$

или иначе:

$$D = \frac{2}{n^2} \frac{\mathfrak{N}^2}{t}$$

уравнение, которое дает искомый коэффициент диффузии.

Леон Бриллюэн с большой тщательностью поставил опыты и произвел довольно трудные измерения. Одинаковые зернышки гуммигута (радиуса  $0,52\mu$ ) путем высушивания освобождались от жидкости, в которой они пла-

<sup>1)</sup> Зернышки, немного более легкие, чем глицерин, будут медленно подниматься (на 1 миллиметр в течение двух недель, при температуре опыта). Это не имеет никакого влияния на  $\mathfrak{N}$ , если только высота препарата велика настолько, что изучаемая поверхность оказывается значительно выше слоев, обедневших зернышками, вследствие их движения по вертикальному направлению кверху.

вали, затем долгое время перемешивались с глицерином, так что получилась весьма разжиженная эмульсия, в которой частички эти распределялись равномерно, числом около  $7.9 \cdot 10^8$  в кубическом сантиметре (так что зернышки занимали всего 0,002 долю объема эмульсии). Диффузия производилась в термостате при постоянной температуре, равной  $38,7^\circ$ , для которой вязкость употреблявшегося для опыта глицерина была в 165 раз больше, чем вязкость воды при  $20^\circ$ . Два раза в день фотографировалась та часть стенки, к которой прилипали зернышки, и на негативах эти зернышки считывались. Исследовалось всего 6 препаратов <sup>1)</sup>, каждый в течение нескольких дней.

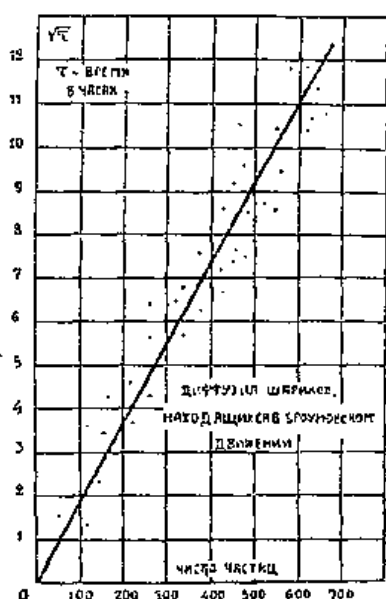


Рис. 11.

которой прилипали зернышки, и на негативах эти зернышки считывались. Исследовалось всего 6 препаратов <sup>1)</sup>, каждый в течение нескольких дней.

Изучение последовательно снятых негативов показало, что квадрат числа прилипших зернышек пропорционален времени, так что на диаграмме, на которой нанесены  $N$  по оси абсцисс, а  $\sqrt{t}$  по оси ординат, точки, представляющие результаты измерений, ложатся ясным образом на прямую, проходящую через начало координат, как это можно видеть на прилагаемом чертеже.

Коэффициент  $D$ , равный  $\frac{2 \cdot 91^2}{n^2 \cdot t}$ , получается отсюда тотчас же. Он оказывается равным  $2.3 \cdot 10^{-11}$  для зернышек,

<sup>1)</sup> Л. Бриллюэн исследовал, — правда, качественно, — препараты эмульсии, которые выдерживались при температуре таяния льда, при которой вязкость глицерина делалась свыше нежели в 3000 раз больше, чем вязкость воды. Броуновское движение было ощутимо лишь с трудом и казалось, благодаря такой вязкости, временами абсолютно прекратившимся. Однако оно существует, и фотографии, снятые последовательно, показывают, что зернышки медленно диффундируют в направлении стенки, число зернышек, прилипающих к ней, растет со временем, так что можно было бы произвести им счет, но для точных измерений невозможно было такое длительное выжидание.

подсчитанных в числе нескольких тысяч, что отвечает диффузии, происходящей в 140 000 раз медленнее, чем диффузия сахара в воде при 20°!

Для того, чтобы проверить на опыте уравнение диффузии Эйнштейна, оставалось только убедиться, что число  $\frac{RT}{D} \frac{1}{6\pi a \eta}$  оказывается близким к  $70 \cdot 10^{22}$ , а это число с точностью до 3% близко к  $69 \cdot 10^{22}$ .

79.— Резюме.—Таким образом, законы идеальных газов во всех деталях прилагаются к эмульсиям, а это дает прочную экспериментальную базу для молекулярных теорий. Область, в которой удалось провести доказательство, достаточно обширна, если вспомнить, что в описанных опытах:

Менялась природа зернышек (гуммигут, мастика).

Менялась природа жидкости, в которой взвешены зернышки эмульсии (бралась чистая вода, вода, содержащая  $\frac{1}{4}$  по весу мочевины или  $\frac{1}{3}$  сахара, глицерин в 12%-ном водном растворе, чистый глицерин).

Менялась температура (от  $-9^\circ$  до  $+58^\circ$ ).

Менялась кажущаяся плотность зернышек (от  $-0,03$  до  $+0,30$ ).

Менялась вязкость жидкости, содержавшей зернышки (в отношении 1:330).

Менялась масса зернышек (в громадном отношении: 70 000:1), равно как и их объем (в отношении 90 000:1).

Такое изучение эмульсий дало для  $\frac{N}{10^{22}}$  следующие значения:

68 из распределения по высоте.

64 по поступательным перемещениям.

65 по вращательным движениям.

69 по диффузии.

Это дает для массы атома водорода, вычисленной в триллионных долях триллионной доли грамма, значение, равное 1,47 — 1,56 — 1,54 — 1,45.

Мы увидим, что и другие факты доказывают нам прерывную структуру материи, и так же, как и броуновское движение, дают способ узнать элементы этой структуры.

## ГЛАВА ПЯТАЯ.

### Флюктуации.

#### Теория Смолуховского.

Молекулярное движение, обнаруживаемое непосредственно в явлении броуновского движения, может быть подтверждено и другими следствиями, которые, равным образом, сводятся к непрерывным чередующимся изменениям свойств микроскопических частей материи, представляющей нам в состоянии равновесия. Эти изменения можно объединить под названием броуновского феномена или флюктуаций, и явлений этого типа можно привести несколько.

80.— Флюктуации плотности. — Одно из таких явлений мы уже указывали (§ 51); мы говорили о небольших термических неравенствах, которые, будучи весьма слабыми, проявляются внезапно, но постоянно, на протяжении порядка микрона и которые в сущности представляют другой вид броуновского движения. Эти термические флюктуации, порядка в тысячную градуса, в таких объемах<sup>1)</sup>, повидимому, не могут быть доступны нашим измерениям.

Как температура и движение, так и плотность жидкости в состоянии равновесия должна варьировать непрерывно от точки к точке. Можно выразить это яснее, утверждая, например, что кубический микрон может содержать то больше, то меньше молекул. Смолуховский вычислил для объема  $\tau$ , который случайно содержит  $n$  молекул, тогда как в случае равномерного распределения он содержал бы  $n_0$  молекул, флюктуацию плотности, равную  $\frac{n - n_0}{n_0}$ .

<sup>1)</sup> По вычислениям Эйнштейна, которые вытекают, как и предыдущие формулы, которые мы проверяли, из кинетической теории смолуховской.

Прилагая теорию вероятностей, он сначала показал, что в газе или в разжиженном растворе абсолютная средняя величина этой флуктуации должна быть равна  $\sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{1}{n_0}}$ . Отсюда видно, что для так называемой нормальной плотности это среднее отклонение для кубического сантиметра будет порядка одной десятиллиардной. Для самых маленьких объемов, какие еще можно видеть при помощи микроскопа раздельными, флуктуации будут порядка в  $\frac{1}{1000}$ . Какова бы ни была плотность газа, это среднее отклонение будет, например, около 10%, если в объеме содержится 60 молекул <sup>1)</sup>. Таким образом, в случае разжиженной эмульсии, такая разница вполне доступна измерению, и можно попробовать проверить теорию <sup>2)</sup>.

81.—Критическая опалесценция.—Не ограничиваясь случаем весьма разжиженных веществ, Смолуховский сумел, в замечательном мемуаре <sup>3)</sup>, вычислить среднюю флуктуацию плотности для какой угодно жидкости и показал, что, хотя бы дело шло и о конденсированной жидкости, тем не менее флуктуации доступны наблюдению в объемах, доступных микроскопу, когда жидкость близка к критическому состоянию <sup>4)</sup>. Ему удалось разъяснить

<sup>1)</sup> Я пытался подметить такие флуктуации, наблюдал жидкие растворы флюоресцирующих тел. Но то, что мне удалось констатировать, это было разрушение таких веществ под действием света, заставлявшего их светиться: флюоресценция сопровождалась химической реакцией. (Annales de Physique, 1918).

<sup>2)</sup> Это на деле удалось Сведбергу, который обнаружил, что формула подвергается для весьма разжиженных эмульсий гуммигута. ZS für phys. Chem., 1910.

<sup>3)</sup> Acad. des Sc. de Krakovie, дек. 1907 г.

<sup>4)</sup> Известно, что для всякой жидкости существует такая температура, выше которой оказывается невозможным иметь ее в жидком состоянии, какое бы давление для того мы ни употребляли. Это и есть критическая температура (напр. +31° — критическая температура углекислоты); равным образом, существует и давление, выше которого нельзя получить путем охлаждения газ в жидком состоянии (для той же углекислоты 71 атм.) и. Вещество находится в критическом состоянии, если оно достигло при критическом давлении критической температуры. На координатной диаграмме с осями  $p$ ,  $v$ , изотерма дает точку перегиба как раз в пункте, изображающем это критическое состояние; касательная в этой точке параллельна оси объемов ( $\frac{dp}{dv} = 0$ , в этой точке и сжимаемость бесконечна).

таким образом загадочную опалесценцию, имеющую место всякий раз, когда жидкость приближается к критическому состоянию.

Такая устойчивая опалесценция указывает на установившийся в жидкости режим тончайшей неоднородности<sup>1)</sup>. Смолуховский объясняет опалесценцию большими значениями сжимаемости (которая делается бесконечно большой в самой критической точке), ибо тогда смежные области вещества, имеющие значительно различающиеся плотности, все-таки могут существовать почти в состоянии равновесия друг с другом. А тогда вследствие движения молекул легко образуются места сгущения молекул, с размытыми контурами, которые разрушаются весьма медленно, так что тем временем образуются и другие точки, которые уклоняют в сторону свет.

Формулируя указанные факты точнее, можно показать, что вдали от критической точки средний квадрат флуктуации в объеме  $\varphi$  будет:

$$= \frac{RT}{N} \frac{1}{\varphi v_0} \frac{dv}{dp},$$

где  $\frac{dv}{dp}$  означает сжимаемость (при постоянной температуре),

а  $v_0$ —удельный объем жидкости. Но у критической точки эта формула перестает быть верной, и теория дает в качестве среднего абсолютного значения флуктуации в объеме, который при равномерном распределении содержал бы  $n_0$  молекул, величину почти обратно пропорциональную корню четвертой степени из этого числа  $n_0$ , какова бы ни была эта жидкость, а это даст 2% в кубе, содержащем 100 миллионов молекул. Для большинства жидкостей такой объем будет иметь при форме куба, ребро порядком в микрон. Следова-

<sup>1)</sup> Жидкость опалесцирует, когда мы можем видеть в ней пучок света,—пример—мыльная вода, а для случая газов—воздух с некоторой примесью дыма. Свет опалесценции отличен от свеча флюоресценции, так как при исследовании спектроскопом он показывает только те цвета, которые были в освещающем пучке, хотя цвет этого пучка несколько голубеет, так как меняется отношение яркостей. Этот свет кроме того оказывается вполне поляризованным, что можно проверить, если смотреть в направлении, перпендикулярном пучку, сквозь подходящим образом ориентированный анализатор.

тельно, здесь неоднородность более выражена, чем в случае газов, и таким образом, опалесценция, в большей или меньшей степени существующая всегда, здесь-то и может оказаться весьма заметною.

82. — Экспериментальная проверка теории флюктуаций. — Если мы получили значение сжимаемости концентрированной эмульсии из закона убывания концентрации с высотой, при чем такая эмульсия представляет собою род газа с видимыми молекулами, то можно посмотреть, подчиняются ли флюктуации на данном уровне формуле Смолуховского, в которую входит  $N$ , и это тогда явится одним из способов для определения  $N$ . Такой метод был придуман Р. Констаненом, и предварительные измерения дали ему величину  $N = 60 \cdot 10^{22}$ .

Теория должна быть дополнена, если идет дело о критической опалесценции, так как нужно вычислить светорассеяние (Кезом).

Теория Рэля определяет количество света, рассеиваемого одной прозрачной частицей, плавающей в среде, имеющей другой показатель преломления. Это рассеяние будет тем значительнее, чем более преломленным является падающий свет. Поэтому, если падающий свет — белый, диффузный свет будет голубоватым, как это мы и видим в действительности.

Выражаясь более точно, в случае, когда рассеивающая частица является малой по сравнению с длиной волны падающего света, интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны и прямо пропорциональна квадрату объема частицы и квадрату относительного изменения показателя преломления <sup>1)</sup>.

Если дело идет о флюктуациях плотности, то рассеивающая свет частица состоит из того же вещества, как и окружающая среда, и изменение показателя преломления

<sup>1)</sup> Под прямым углом к падающему свету. интенсивность определяется выражением:

$$2\pi^2 \frac{\varphi^2}{\lambda_0^4} \left( \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \right)^2,$$

где  $\varphi$  обозначает объем,  $\lambda_0$  длину волны в среде, внешней по отношению к частице,  $\mu_0$  и  $\mu$  показатели преломления в среде и в частице.

пропорционально относительному изменению плотности<sup>1)</sup>, т.е. той флуктуации  $\frac{n - n_0}{n_0}$ , для которой Смолуховский дает среднее квадратичное значение.

Суммируя интенсивность света, рассеиваемого всеми частицами, содержащимися в данном объеме вещества, имеем как окончательное выражение для  $i$ , — интенсивности света, рассеиваемого кубическим сантиметром жидкости, под прямым углом к падающему свету, —

$$i = \frac{\pi^2}{18} \frac{1}{\lambda^4} \frac{RT}{N} (\mu_0^2 - 1)^2 (\mu_0^2 + 2)^2 \frac{1}{v_0} \frac{\partial \rho}{\partial v_0}$$

где  $\mu_0$  — средний показатель преломления жидкости для данного света длины волны  $\lambda$  (в пустоте),  $v_0$  — удельный объем жидкости и  $\frac{\partial \rho}{\partial v_0}$  коэффициент изотермического сжатия.

Все величины, кроме  $N$ , входящие в эту формулу, доступны непосредственному измерению; следовательно, теория Смолуховского и Кезома контролируется сравнением значения  $N$ , получаемого из этой формулы с ранее найденными значениями этой величины.

Такой контроль осуществлен в прекрасных измерениях, произведенных Каммерлинг-Оннесом и Кезом над этиленом. Абсолютная критическая температура в данном случае  $273 + 11,18^\circ$ ; свет опалесценции оказывался ясно голубого цвета при  $11,93^\circ$ ; при этой температуре отношение яркостей света опалесценции, при одной и той же начальной интенсивности, для голубой и желтой части спектра (линии  $F$  и  $D$ ) было 1,9, что не особенно много отличается от 2,13, в котором находятся друг к другу четвертые степени частот колебаний этих двух цветов.

При этой постоянной температуре измерения в желтом свете давали для 1 куб. сантиметра и для начальной яркости падающего пучка, принимаемой за единицу, значение интенсивности между 0,0007 и 0,0008. Сжимаемость была известна из опытов Фершаффельта (Verschaffelt). Тогда формула

<sup>1)</sup> Это следует из закона преломляемости (Доренц), по которому величина  $\frac{1}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$  для жидкости оказывается постоянной.

Кезома дает для числа Авогадро  $N$  значение, близкое к  $75 \cdot 10^{22}$  с точностью до 15%, в хорошем соответствии с вероятным значением этого числа.

Подобные соображения можно приложить к опалесценции, имеющей место при смешении жидкостей (например, воды и фенола) в соседстве с критической точкой смешения<sup>1)</sup>.

Тогда опалесценция указывает нам на установившееся состояние флуктуации в составе смеси при переходе от одной точки к другой. Теория этих флуктуаций, несколько более сложная, чем в предыдущем случае, была дана Эйнштейном (понятие о работе, потребной для отделения составных частей, заменяет здесь понятие о работе сжатия).

Найденное им уравнение (Ann. der. Phys. XVI, 1910, p. 1572), если оно точно, позволит найти  $N$  при помощи других величин, доступных измерению, но такое определение  $N$  еще не было выполнено.

83.—Голубой цвет неба.—Вблизи критической точки мы пользовались формулами Смолуховского, Кезома и Эйнштейна. Эти формулы мы можем приложить и к случаю газообразного состояния. Такой газ можно предполагать чистым по составу, или, если угодно, и смешанным, под условием что в таком случае флуктуации по составу будут величиной пренебрежимой, по сравнению с флуктуациями плотности. В этом случае, в согласии с законом Мариотта, произведение  $\left( -v_0 \frac{\partial p}{\partial v_0} \right)$  будет равно  $\frac{1}{p}$ ; с другой стороны так как показатель преломления весьма близок к 1, можно заменить  $(\mu_0^2 - 2)$  просто 3, а тогда уравнение Кезома делается таким:

$$i = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{p} (\mu_0^2 - 1)^2.$$

<sup>1)</sup> При температурах, низших, чем 70°, растворимость фенола в воде ограничена: образуются два жидких слоя с неодинаковым содержанием фенола. При повышении температуры разница между этими слоями постепенно исчезает; при 70° содержание фенола делается для обоих слоев равным 36%; тогда поверхность раздела исчезает: это и будет критическая точка смешения. При более высокой температуре смешение будет полным; два слоя различной концентрации, находящиеся в контакте друг с другом, не могут быть в равновесии.

Эта интенсивность света, испускаемого 1 кубич. сантиметром газа, является весьма слабой, так как газы обладают весьма слабой преломляемостью ( $n_0^2$  почти не превышает значения 1. Но все-таки Кабанн (Cabanne) сумел произвести точные измерения над слабым диффузным светом, исходящим от чистого газа (аргона), освещаемого интенсивным светом. Отсюда снова—возможность точного определения  $N$ , равного по данным Кабанна  $69 \cdot 10^{22}$ .

С другой стороны, сумма света, испускаемого чрезвычайно большим объемом газа, может оказаться весьма значительной, а таким образом получает объяснение голубой свет, исходящий днем от неба. Отсюда мы приходим к результату, полученному ранее Рэлеем<sup>1)</sup>.

Известно, что луч света делается видимым, когда его пропускают через воздух, содержащий частички пыли. Явление продолжает существовать и тогда, когда частички пыли сделаются очень мелкими, и отраженный свет при этом принимает голубой оттенок; притом он оказывается поляризованным в плоскости, проходящей через падающий луч и глаз наблюдателя.

Рэлей предположил, что самые молекулы могут действовать так же, как мельчайшие пылинки, видимые еще в микроскоп, а отсюда и объясняется цвет неба. В согласии с этой гипотезой, голубой цвет неба, если его наблюдать в направлении, перпендикулярном к солнечным лучам, должен быть значительно поляризован. Трудно допустить, чтобы это явление происходило от диффракции света пылинками в собственном смысле слова, так как голубой цвет неба ничуть не ослабляется на высоте 2000 или 3000 метров над земной поверхностью, где, конечно, мы находимся над большей частью той пыли, которая примешана к воздуху, вблизи поверхности земли. Понятно, что таким образом мы снова получаем средство для счета числа диффрагирующих молекул, которые делают видимым для нас данный участок неба, а отсюда можно получить  $N$ .

Не ограничиваясь таким качественным представлением, Рэлей, пользуясь упругой теорией света, вычислил соотношение, какое, по его гипотезе, должно существовать между

<sup>1)</sup> Phil. Mag., t. XLI, 1871, p. 107 и t. XLVII, 1899, p. 375.

интенсивностью прямого солнечного излучения и интенсивностью света, рассеянного небом. Выразаясь точнее, предположим, что мы наблюдаем небо в таком направлении, которое составляет с зенитом угол  $\alpha$ , а с солнечными лучами образует угол  $\beta$ ; освещения  $e$  и  $E$ , получаемые в фокусе объектива, последовательно наводимого на такой участок неба и на солнце, должны для данной длины волны  $\lambda$  находиться в соотношении

$$\frac{e}{E} = \pi^2 \omega^2 M \frac{p}{\rho} \frac{1 + \cos^2 \beta}{\cos \alpha} \left( \frac{\mu^2 - 1}{d} \right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{N},$$

где  $\omega$  означает видимый полудиаметр солнца,  $p$  и  $\rho$  соответственно атмосферное давление и ускорение силы тяжести в месте наблюдения,  $M$ —массу грамм-молекулы воздуха (28,8 *gr.*),  $\frac{\mu^2 - 1}{d}$  — преломляющую способность воздуха (Лоренц), и  $N$ —постоянную Авогадро. Ланжевен пришел к такой же формуле (с заменой  $\mu^2$  через диэлектрическую постоянную  $K$ ), исходя из простой электромагнитной теории. И в той и другой теории предыдущая формула получается суммированием интенсивности, получающихся от отражения света отдельными молекулами (причем распределение их предполагается совершенно беспорядочным).

Это совершенно та же формула, к которой мы придем, исходя из формулы Кеезома, полагая  $\beta = 90^\circ$ , что показано Эйнштейном.

Мы видим, что крайняя фиолетовая часть спектра должна оказаться рассеянной в 16 раз сильнее, чем крайняя красная (волна света в которой в 2 раза больше), а это очень хорошо отвечает действительно наблюдаемой окраске неба (никакая другая теория не сумела объяснить ее).

В предыдущей формуле не принимается в расчет свет, отраженный от поверхности земли. Яркость света небесного свода должна была бы удвоиться, если бы поверхность земли вполне отражала свет (это было бы равносильно тому, что воздух был бы освещен вторым солнцем). Когда поверхность земли совершенно покрыта снегом или облаками, отражательная способность которых близка к 0,7, блеск неба

был бы в 1,7 раза больше, чем если бы оно освещалось одними непосредственными лучами солнца.

Экспериментальная проверка этих соображений должна производиться на достаточной высоте над землей, чтобы избежать мешающего влияния загрязнений (пылью, дымом, капельками воды и т. д.). Указания на такую проверку извлек из старых опытов Селла лорд Кельвин; в этих опытах, произведенных на вершине Мон-Роз, сравнивалась яркость солнца, находившегося на высоте  $40^\circ$  над горизонтом, и одновременно яркость неба в зените, и оказалось, что отношение этих яркостей равно 5 миллионам. Отсюда следует, что число  $N \cdot 10^{-22}$  будет иметь значения между 30 и 150 (так как длина волны представляется неопределенной). Порядок величины оказывается определенным, хотя и грубо, но удовлетворительно.

Вауэр (Вауер) и Мулен (Moulin) <sup>1)</sup> сделали при помощи спектрофотометра несколько измерений на Монблане, к сожалению, над неподходящим для наблюдений небом. Для зеленого цвета эти наблюдения дают числа для  $N \cdot 10^{-22}$ , колеблющиеся между 45 и 75. Наконец, совсем недавно прекрасные наблюдения Фоуля (Fowler) <sup>2)</sup> дали число 60. Несомненно, теория Рэлея этим подтверждена, и окраска неба является одним из явлений, в которых раскрывается нам прерывная структура материи.

Но хотя Фоуль достиг значительной точности, все-таки теория нуждается в поправке на анизотропию молекул воздуха, которые поэтому поляризуют свет только частично [Стретт (Strutt)]. При такой поправке, внесенной Кабанном,  $N$  приобретает значение  $65 \cdot 10^{-22}$ .

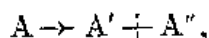
84.— Флюктуации в химическом отношении.—До сих пор мы не пытались строить кинетическую теорию химических реакций. Не увлекаясь далеко по этому пути, мы считаем, однако, нелишним сделать несколько замечаний.

Мы ограничимся рассмотрением двух типов реакций, особенно важных и простых, из которых путем наложения одной реакции на другую или повторения их можно получить какие угодно реакции. С одной стороны, можно

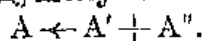
<sup>1)</sup> Пораб на войне (1914 г.)

<sup>2)</sup> *Astrophysic. Journal* 1914.

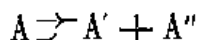
взять диссоциацию, или разбивание сложной молекулы, на более простые или даже на атомы ( $J_2$  на  $2J$ ,  $N_2O_4$  на  $2NO_2$ ;  $PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$  и т. д.), что вообще может быть изображено символически, как



а с другой стороны, ассоциацию, сложение молекулы, то-есть обратное предыдущему явление, а именно



Пусть при некоторой температуре две противоположных реакции взаимно уравниваются:



так что во всем доступном нам пространстве количества компонентов реакции остаются неизменными; тогда мы можем сказать, что налицо химическое равновесие, которое остается постоянным.

В действительности процесс идет так, что в каждый момент в различных неисчислимых точках раскалывается несчетное число молекул  $A$ , тогда как в других точках складывается из более простых эквивалентное число сложных молекул. По моему мнению, нельзя сомневаться, что при соответственном микроскопическом увеличении мы могли бы даже видеть беспрестанные флуктуации в результате таких химических реакций. Несомненно, что и химическое равновесие газов или жидкостей, как их физическое „равновесие“, есть чистая иллюзия; если мы его „наблюдаем“, то это указывает на установление стационарного режима взаимно уравнивающих друг друга превращений.

Теорию такого „химического“ броуновского движения пока не развивали с количественной стороны. Но качественное применение такой концепции химического равновесия приводит к хорошим результатам. На ней основано все то, что относится в химической механике к учению о скоростях реакций (закон действия масс).

85. — Флуктуации в ориентировке молекул. — В цепь явлений, связанных с броуновским движением и флуктуациями плотности и строения, приходится включить также интересное явление, открытое Могеном (Maugin) при изучении им жидких кристаллов.

Со времени известных работ Лемана стало общепринятым, что существуют жидкости, обнаруживающие при ис-

следовании их с оптической стороны, симметрию одноосных кристаллов, когда они находятся в положении равновесия; например, слой такой жидкости, помещенный между анализатором и поляризатором в поляризационном микроскопе, просветляет поле зрения, если поляризатор и анализатор были перекрещены; при чем очевидно, в случае, если ориентировка такой кристаллической жидкости такова, что ее частицы становятся параллельно проходящему через нее лучу, этого явления не происходит. Но когда свет достаточно силен, поле зрения оказывается не вполне темным, можно заметить, что во всех точках поля зрения вспыхивают искорки, то в том, то в другом месте, то в то, то в другое мгновение, в итоге появляется непрерывно меняющийся свет <sup>1)</sup>. Моген сопоставил это явление с броуновским движением, и, конечно, оказалось бы трудным его объяснить иначе, чем движением молекул, которое беспорядочно и беспорядочно выводит оси молекул из их положения равновесия. Подобного рода флюктуации должны иметь место и при намагничивании ферромагнитных тел, и несомненно, что теория ферромагнетизма, данная Вейссом, и теория жидко-кристаллического состояния могут оказаться совершенно параллельными.

---

<sup>1)</sup> Это явление легко наблюдать на параазоксипилоле, налитом в виде тонкого слоя между двумя чистыми стеклышками (что заставляет кристаллические оси частиц встать перпендикулярно к поверхности стеклышек). Жидкость поддерживается при температуре между 138° и 165° (за этими температурными пределами наступает изменение состояния).

## ГЛАВА ШЕСТАЯ.

### Свет и кванты.

#### Черное тело.

86. Всякая замкнутая полость, внутри тела, поддерживаемого при постоянной температуре, наполнена излучением, находящимся в состоянии статистического равновесия.—Когда газ наполняет какую-нибудь оболочку, молекулярное движение тем значительное, чем выше температура оболочки, оно постепенно передает теплоту от точки к точке, а степень этого движения указывает нам меру температуры, если установилось равновесие. Но мы знаем, что и в отсутствии всякого материального передатчика все-таки понятие о температуре внутри полости, находящейся при постоянной температуре, имеет реальный физический смысл. Мы знаем, что термометр в любом месте замкнутой непрозрачной оболочки, окруженной снаружи кипящей водой, устанавливается в конце концов на определенной точке,—безразлично, есть ли какое-нибудь вещество внутри этой оболочки, или она абсолютно пуста. В этом последнем случае можно сказать, что воздействие, испытанное термометром, передалось исключительно путем излучения, исходящего от различных мест оболочки.

Это излучение может быть видимым или нет, смотря по температуре оболочки (которая может быть окружена льдом, кипящей водой или помещена в электрическую калильную печь). Однако мы знаем, что эта „видимость“ излучения имеет цену только для нас, а не составляет какого-нибудь принципиального свойства излучения, которое мы всегда можем называть светом и которое несется через пустоту, с неизменной скоростью, равную 300 000 кило-

метров в секунду. Говоря, что оболочка замкнута и что она непрозрачна, мы под этим подразумеваем то, что между двумя телами, одно из которых находится внутри оболочки, а другое вне, не может произойти никакого теплового обмена путем излучения <sup>1)</sup>. При этом условии термометр, находящийся внутри оболочки, принимает и сохраняет вполне определенное и неизменное состояние. Это не должно, однако, означать, что никаких процессов нет в той области, где находится наш термометр, так как эта область непрерывно получает излучения, исходящие от различных точек оболочки. Неподвижность термометра указывает нам только, что свойства этой области не меняются, она находится в стационарном состоянии.

Однако это стационарное состояние пространства, пронизываемого во всех направлениях лучами света, на самом деле является лишь установившимся режимом весьма быстрых изменений, подробности которых от нас ускользают, так как они имеют место в таких участках пространства и в течение таких промежутков времени, которые мы никак не смогли смерить, как не поддаются нашему учету подчас весьма значительные движения молекул в жидкости, находящейся в „равновесии“. Оказывается, что можно сопоставить с различных точек зрения стационарные состояния, в которых находятся жидкости и газы в термическом равновесии, которыми мы занимались до сих пор, и термическое равновесие излучения, о котором я хочу дать некоторое понятие теперь.

Я напому, что термометр, помещенный в какой-нибудь полости, имеющей постоянную температуру, показывает неизменно ту температуру, какую он показал бы при соприкосновении со стенками полости. Это остается справедливым, будет ли полость образована в фарфоре или меди, будет ли ее оболочка велика или мала, будет ли она призматической или сферической. Выраяжаясь общёе, каков бы ни был применяемый нами способ исследования, мы не заметим абсолютно никакого влияния материала, размеров

<sup>1)</sup> В самом деле, можно вообразить, что мы поместили термометр в полость, сделанной внутри прозрачной глыбы льда, а затем при помощи линзы сконцентрировали лучи на его шарике; очевидно, таким образом можно было бы добиться какой угодно температуры термометра.

или формы оболочки на стационарное состояние излучения в любой точке полости, так как это состояние вполне определяется одной лишь температурой оболочки.

Отсюда следует, что все направления, проходящие через какую-нибудь точку, равнозначущи. Было бы совершенно безрезультатным пробовать помещать каким-нибудь образом линзы или зеркала внутри калильной печи, ни температура, ни цветность излучения не изменились бы и не образовалось бы никаких изображений. Если угодно, можно выразиться еще таким образом: точка, которая была бы изображением какой-нибудь точки стенки, ничем не отличалась бы от точек или изображений точек, помещающихся внутри полости.

Если бы при такой температуре мог существовать какой-нибудь глаз, то он не мог бы разглядеть никакого предмета, никакого контура, он воспринимал бы только однородное общее излучение.

Другое следствие существования стационарного состояния заключается в том, что плотность  $W$  излучения (= света) (т. е. количество энергии, приходящееся на 1 куб. сант. пространства) будет иметь для каждой температуры вполне определенное значение. Равным образом, представив себе внутри нашей полости плоский замкнутый контур, площадью в 1 кв. сант., мы должны получить, что количество света, пронизывающего этот контур в течение 1 секунды, положим, слева направо для наблюдателя, лежащего на контуре и смотрящего внутрь его, во всякий момент равно количеству света, проходящего через этот контур в обратном направлении, и имеет строго определенную величину  $E$ , пропорциональную плотности света  $W$ , находящегося при данной температуре в состоянии равновесия. Выражаясь точнее, если через  $c$  обозначить скорость света, то путем весьма простого интегрирования мы получим, что  $E$  равно  $\frac{Wc}{4}$ . Однако, очевидно, что можно утверждать со всей строгостью, что количества света  $E$  или  $W$  испытывают флуктуации (которыми можно пренебречь в той мере, в которой мы рассматриваем явления).

87.—Черное тело.—Закон Стефана.—Можно весьма просто исследовать плотность излучения, находящегося в состоянии

равновесия (короче, равновесного излучения), внутри оболочки, находящейся при постоянной температуре, если сделать маленькое отверстие в ее стенке, и исследовать излучение, вырывающееся из этого отверстия. Если такое отверстие достаточно мало, нарушением состояния излучения, вызванным его присутствием, можно пренебречь. Количество излучения, которое в таком случае выходило бы в 1 секунду через отверстие площади  $s$ , просто равнялось бы  $(s \times E)$ , величине, которая получилась бы, если бы мы подсчитывали энергию, приходящую за тот же промежуток времени на площадку тех же размеров, расположенную где-нибудь внутри на поверхности стенок.

Естественно, что никакое направление, в котором мы вздумали бы исследовать выходящий пучок, не пользовалось бы каким-нибудь преимуществом. Если, как это легко проделать на опыте, заглянуть внутрь через это отверстие, то внутри оболочки нельзя разглядеть никаких деталей ее формы, а получается своеобразное впечатление какой-то светящейся бездны, не позволяющее разобрать там чего бы то ни было. Хорошо известно, что, смотря через маленькое отверстие внутрь раскаленного конвертора, содержащего расплавленный металл, нельзя разглядеть уровня жидкости. Следовательно, не только при низких температурах нельзя ничего видеть внутри печи.

Равным образом, ни при высоких, ни при низких температурах нельзя заметным образом осветить внутренность печи (настолько, чтобы в ней можно было что-нибудь разглядеть) лучом света, идущим извне через малое отверстие. Такой добавочный луч, войдя в отверстие, ослаб бы вследствие многократных отражений от стенок, и нельзя ожидать, чтобы он таким образом вышел наружу со сколько-нибудь заметной степенью интенсивности. Это отверстие должно быть названо совершенно черным, если мы считаем основным свойством черного тела то, что оно не посылает обратно ничего из того света, который падает на него. Что же касается испускательной способности определенного таким образом черного тела, она дается произведением  $sE$ , приведенным выше.

Легко теперь понять, что можно измерить избыток энергии одного черного тела относительно другого, если

расположить друг против друга два черных тела с температурой  $T$  и  $t$ ; одно из них будет играть роль калориметра, и энергия будет переходить от более теплого тела к холодному (калориметру). Можно также доказать, что испускательная способность черного тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры  $T^4$  (в этом состоит закон Стефана),

$$E = \sigma T^4$$

где коэффициент  $\sigma$  означает так называемую „константу Стефана“.

Отсюда видно, как быстро растет испускательная способность тела по мере повышения температуры источника: повышая абсолютную температуру вдвое, мы увеличиваем испускательную способность в 16 раз, а, следовательно, во столько же раз увеличиваем излучаемую энергию.

Этот закон был проверен на опыте в громадном температурном интервале (от температуры жидкого воздуха до температуры расплавленного железа); по теоретическим соображениям, в сущность которых мы здесь не можем входить, ученые склонны признать его совершенно, а не только приблизительно точным.

Величину константы Стефана легко получить, если принять во внимание, что внутри оболочки, поддерживаемой при температуре тающего льда, каждый квадратный сантиметр черной поверхности, поддерживаемой при температуре кипения воды, теряет в 1 минуту почти на 1 калорию больше, чем он получает (точнее — 1,05 калорий, или  $1,05 \cdot 4,18 \cdot 10^7$  эргов в 60 секунд). В единицах *C. G. S.* это составит

$$\frac{1,05 \cdot 4,18 \cdot 10^7}{60} = \sigma (373^4 - 273^4),$$

т.-е., приблизительно, для  $\sigma$  получается значение  $6,3 \cdot 10^{-5}$ .

Плотность равновесного термического излучения для температуры  $T$ , будучи пропорциональной испускательной способности  $E$ , оказывается пропорциональной  $T^4$ , или, говоря точнее, равна  $(4 \frac{\sigma}{c} T^4)$ , т.-е.  $4 \cdot \frac{6,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{10}} T^4$  или  $8,4 \cdot 10^{-15} T^4$ .

Будучи весьма малой при обыкновенной температуре, она быстро растет с ее повышением. Наконец, удельная тепло-

емкость пустоты (количество тепла, необходимое для повышения на  $1^\circ$  температуры излучения, содержащегося в 1 куб. сант.) возрастает пропорционально кубу абсолютной температуры <sup>1)</sup>.

88.—Состав излучения черного тела. — Пучок излучения, вырывающийся из отверстия, сделанного в оболочке, поддерживаемой при постоянной температуре, можно принять на призму, а еще лучше на щель спектроскопа. Тогда можно убедиться, что излучение черного тела является наложением непрерывно следующих одно за другим простых монохроматических излучений, каждое из которых имеет свою длину волны и каждое из которых при помощи нашего прибора дает свое изображение щели. Ряд этих изображений (или спектральных линий) идет непрерывно и образует сплошную светлую полосу, которая и есть спектр изучаемого нами черного тела. (Разумеется, мы знаем, что спектр не кончается там, где кончается видимая его часть, а имеет еще инфракрасную и ультрафиолетовую части.)

С помощью соответственных экранов можно заставить войти в черное тело, служащее приемником и играющее роль калориметра, только часть энергии, соответствующую узкой полоске спектра, в которой длина волны заключается между  $\lambda$  и  $\lambda'$ . Количество полученной энергии  $Q$ , деленное на  $(\lambda' - \lambda)$ , будет стремиться к пределу  $J$ , когда  $\lambda'$  будет стремиться к  $\lambda$ , по мере сужения полосы. Эта величина  $J$  определяет интенсивность света волны  $\lambda$  в спектре черного тела. Если нанести на ось абсцисс длины волн, а эту интенсивность на ось ординат, мы получим кривую распределения всей энергии в спектре, в функции длины волны. Таким образом уже давно констатировали, что интенсивность, незначительная в крайнем инфракрасном и крайнем ультрафиолетовом, всегда обнаруживает максимум, положение которого меняется в зависимости от температуры, так как он смещается в сторону малых длин волн (т. е. к ультрафиолетовому концу) по мере того, как температура изучаемого черного тела повышается.

<sup>1)</sup> Действительно, эта теплоемкость есть производная от  $U$  по  $T$ ; она равна  $33,6 \cdot 10^{-15} T^3$ . Для температуры в 10 миллионов градусов (температура центра солнца?) она будет порядка удельной теплоемкости воды при обыкновенной температуре.

Такова качественная сторона явления. Вину (W. Wien) удалось найти точный закон; он показал, что принципы термодинамики, не давая искомого закона, все-таки ограничивают число формулировок закона излучения, какие казалось бы возможным дать *a priori*. Из этих соображений, изложение которых завело бы меня слишком далеко, вытекает, что произведение интенсивности на пятую степень длины волны зависит только от произведения  $\lambda T$  этой длины волны на абсолютную температуру:

$$J = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda, T)$$

где  $f$  — знак функции, нуждающейся еще в дальнейшем определении. Отсюда следует, что, если кривая распределения обнаруживает максимум для какой-нибудь температуры, то подобный максимум обнаружится и при всякой другой температуре, и что положение максимума будет меняться обратно пропорционально абсолютной температуре, т.е.

$$\lambda_m T = \lambda'_m T' = \text{const.}$$

Опыт действительно подтвердил, что это произведение  $\lambda_m T$  есть величина постоянная, и что приблизительно

$$\lambda_m T = 0,29,$$

так что при температуре в  $2900^\circ$  (что несколько ниже температуры вольтовой дуги) максимальная интенсивность будет иметь место для длины волны, равной одному микрону и будет еще лежать в инфракрасной части спектра. Если температура увеличится вдвое, например, достигнет  $6000^\circ$  (температура черного тела, которое, будучи помещено на месте солнца, давало бы нам столько же света, сколько оно), максимум окажется в желтой части спектра.

Таким образом положение максимума оказывается вполне определенным. Из уравнения Вина вытекает еще, что максимальная интенсивность пропорциональна пятой степени абсолютной температуры и, например, в 32 раза больше при  $2000^\circ$ , чем при  $1000^\circ$ .

Нужно еще разгадать вид функции  $f$ . Многие из физиков пытались это сделать, но безуспешно. Наконец, Планку (М. Планк) удалось предложить выражение, которое представляет в точности все измерения, сделанные при температурах от  $1000^\circ$  до  $2000^\circ$  (абсолютных) и от 60 микронов до  $\frac{1}{2}$  микрона

по длине волны <sup>1)</sup>. Уравнение Планка можно написать в виде:

$$I = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{\frac{C_2}{\lambda T} - 1},$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — константы, а  $e$  — основание Неперовых логарифмов (т.-е. приблизительно 2,72).

89.—Кванты.—Формула, данная Планком, отмечает в истории физики важную дату. Она вызвала к жизни совершенно новые представления о периодических процессах, — на первый взгляд весьма странные.

Лучи, испускаемые черным телом, тождественны, как мы видели, с теми, которые внутри самой оболочки, поддерживаемой при постоянной температуре, пронизывают во всякий момент сечение, равное по площади отверстию. Таким образом, если найдено спектральное распределение испускаемого через отверстие света, то тем самым определен состав света, который, находясь в состоянии статистического равновесия, наполняет оболочку.

Для того, чтобы обосновать теоретически этот состав, мы припомним, что по гипотезе, едва ли кем-нибудь в наши дни подвергаемой сомнению, всякое монохроматическое излучение состоит из электро-магнитных волн, испускаемых вследствие колебательного смещения электрических зарядов, содержащихся в материи <sup>2)</sup>. Обратно, путем резонанса, электрический вибратор (в котором подвижный электрический заряд может быть приведен в движение электрическим полем приходящих к нему волн) может поглощать свет, имеющий период осциллятора.

Вообразим внутри нашей оболочки большое число линейных, тождественных между собою вибраторов (быть может, это будут атомы натрия, настроенные на испускание желтого света, столь хорошо известного всем по пламени

<sup>1)</sup> Эти трудные, но интересные измерения производили Луммер (Lummer) Курльбаум (Kurlbaum), Пашен (Paschen), Рубенс (Rubens) (для крайнего инфракрасного), Варбург и др. другие.

<sup>2)</sup> Электрическое и магнитное поле в какой-нибудь точке волны всегда лежат в плоскости, касательной к волне (световые колебания поперечны) и перпендикулярны между собой.

спирта, в котором растворена соль). Для этого периода, излучение, наполняющее оболочку, должно оказаться в статистическом равновесии с резонаторами, так как в весьма малый промежуток времени оно должно дать им столько же энергии, сколько само получает от них. Если через  $E$  назвать среднюю энергию осциллятора, то, по Планку, следуя законам электродинамики, можно вычислить плотность  $w$  света для длины волны  $\lambda$ ; оказывается, что она пропорциональна  $E$ , а точнее

$$w_{\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} E.$$

Для того, чтобы согласовать с этим результатом данные опыта, из которых следует, что плотность излучения оказывается ничтожно малой для случая весьма коротких волн, нужно предположить, что средняя энергия излучения делается бесконечно малой, когда частота колебаний делается очень большой.

Но осцилляторы, которые находятся в термическом равновесии с излучением, должны быть в термическом равновесии также и с газом, который наполнял бы при данной температуре нашу оболочку.

Другими словами, средняя энергия осцилляции должна быть такова, какова она могла бы быть в случае, если бы она поддерживалась лишь толчками молекул газа. В случае, если бы энергия колебания могла изменяться непрерывно, кинетическая энергия колебания, как мы имели уже случай говорить (§ 43), в среднем, равнялась бы  $\frac{1}{2} \frac{R}{N} T$ , т.-е. трети кинетической энергии одной молекулы газа, независимо от периода. Но тогда плотность излучения для весьма малых длин волны оказалась бы бесконечно большой, что резко противоречит опыту.

Нужно, следовательно, допустить, что энергия всякого осциллятора меняется прерывно. Планк предположил, что она изменяется равными между собою квантами, так что всякий осциллятор содержит всегда целое число атомов энергии, зерен энергии. Величина  $E$  этого зернышка энергии не зависит от природы осциллятора, но зато должна зависеть от его частоты  $\nu$  (число колебаний в секунду) и будет ей пропорциональна (т.-е. в 10 раз больше, если ча-

стота в 10 раз больше); следовательно,  $E$  равно  $h\nu$ , где  $h$  — универсальная постоянная (константа Планка).

Если сделать такую странную, на первый взгляд, гипотезу, то не перестает быть верным, что в среднем энергия  $E$  линейного осциллятора данной частоты равна трети энергии, которой обладает в среднем молекула газа<sup>1)</sup>. Статистический расчет всех возможных случаев показывает, что для осуществления статистического равновесия между соударяющимися молекулами газа осцилляторами нужно, чтобы

$$E = \frac{h\nu}{\frac{N h \nu}{R T} - 1}$$

где  $N$  — число Авогадро; а так как скорость света  $c$  равняется  $\nu$  раз взятой длине волны  $\lambda$ , отвечающей этой частоте, то

$$E = \frac{ch}{\lambda} \cdot \frac{1}{\frac{N}{R} \frac{ch}{\lambda T} - 1},$$

откуда, наконец, для  $w_\lambda$ , равной  $\frac{8\pi E}{\lambda^5}$  имеем:

$$w_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\frac{N}{R} \frac{ch}{\lambda T} - 1},$$

а это и есть уравнение, в точности удовлетворяющее результатам опыта (§ 88), так как плотность  $w_\lambda$  равняется просто излучательной способности  $J_\lambda$ , деленной на  $\frac{1}{4}c$ .

<sup>1)</sup> Равнозначными и несколько более понятными являются припущения в настоящее время гипотезы: 1) для всякого атома возможен прерывный ряд стационарных состояний, во время которых он не излучает 2) переход от одного состояния к другому, которое отличается от него на энергию  $\epsilon$ , сопровождается излучением или поглощением монохроматического света (полосы в спектре), частота которого, умноженная на универсальную константу  $h$ , равна изменению  $\epsilon$  энергии.

Это является крупным успехом для теории, о которой я хотел дать понятие, так как она дает закон, устанавливающий состав изотермического излучения для любой температуры. Однако еще более поразительным является совпадение значений  $N$  числа Авогадро, полученных другими способами, с значением, извлеченным из уравнения Планка.

90.— Лучеиспускание черного тела дает возможность определить молекулярные размеры. — Рассматривая уравнение Планка, мы видим, что в этом уравнении все доступно измерению или известно, за исключением числа  $N$  (выражающего идею о прерывном строении материи) и константы  $h$  (выражающей идею о прерывности энергии колебательного движения). Таким образом,  $N$  и  $h$  будут определены, если есть налицо два надежных измерения лучеиспускательной способности для различных значений длины волны  $\lambda$  или температуры  $T$  (разумеется, предпочтительнее пользоваться результатами всех надежных измерений, а не только двух). Используя данные, которые в настоящий момент считаются наиболее достоверными, мы приходим к значению

$$h = 6,4 \cdot 10^{-27} \text{ } ^1),$$

а для  $N$  к величине

$$N = 62 \cdot 10^{22},$$

при чем ошибка может быть в положительную и отрицательную сторону в 5%.

Согласие значения для  $N$ , найденного таким образом, и значений, найденных ранее, можно считать удивительным. Зная  $N$ , мы тем самым приобретаем новое средство для точного определения различных величин, определяющих размеры молекул.

### Расширение теории квантов.

91.— Удельная теплоемкость твердых тел.— Смело развивая следствия из представлений Планка, Эйнштейн выяснил влияние температуры на удельную теплоемкость твердых тел. Его теория, о которой мы уже упоминали, состоит в допущении, что в твердом теле всякий атом удерживается

<sup>1)</sup> Милликен (Phil. Mag. 1917) дает для  $h$  значение  $(6,547 \pm 0,011) \cdot 10^{-27}$  для  $N = (60,62 \pm 0,06) \cdot 10^{22}$ . *Перев.*

близ своего положения равновесия упругими силами, так что, будучи отклонен от него, он начинает совершать колебания определенного периода. На самом деле колеблется он не один, в колебание приходят и соседние атомы, и частота колебаний не является отчетливо выраженной, так что лучше рассматривать целую область частот аналогично спектральной полосе, а не резкой линией. Однако, в первом приближении, можно говорить об одной определенной частоте.

Допустив это, Эйнштейн полагает, что энергия одного из атомов, как и для осцилляторов Планка, должна быть  $h\nu$ . В этом случае средняя его энергия при любой температуре будет иметь значение.

$$\frac{3h\nu}{\frac{N}{RT} h\nu} - 1$$

как и для осциллятора, способного совершать колебания в любом направлении. Энергия, содержащаяся в грамм-атоме, будет в  $N$  раз больше, а увеличение энергии при возрастании температуры на  $1^\circ$ , т.-е. теплоемкость грамм-атома оказывается величиной, которую можно вычислить <sup>1)</sup>. Найденное таким образом выражение теплоемкости стремится к пределу, равному нулю, по мере понижения температуры, в согласии с результатами Нернста, и к пределу  $3R$  или 6 калорий, в согласии с законом Дюлонга и Пти, когда температура повышается (этот последний предел достигается тем скорее, чем меньше собственная частота колебаний <sup>2)</sup>). Для промежуточных значений температуры эта величина, оказывается, близко подходит к значениям теплоемкости, хотя здесь дело не обходится без отклонений, легко объясняемых сделанными допущениями (мы говорили, что частоту нельзя считать строго определенной). Следовательно, по теплоемкости можно определить частоту колебаний атома, если она неизвестна.

Весьма замечательно, что определенная таким образом величина согласуется с той, какую можно найти на осно-

<sup>1)</sup> Она выразится производной по температуре от энергии, содержащейся в грамм-атоме.

вании других явлений. Подобное согласие обнаружилось при исследовании поглощения света большой длины волны в таких телах, как кварц или хлористый калий (опыты Рубенса). Такая абсорбция, сопровождаемая „металлическим“ отражением, оказывается объяснимой, если предположить, что свет данной длины волны находится в резонансе с атомами тела и, следовательно, имеет частоту, определяемую из значения удельной теплоемкости. Приблизительно так и обстоит дело (Нернст).

Равным образом, Эйнштейном было высказано, что упругие свойства твердых тел дают средства для вычисления частоты колебаний атома, удаленного от положения равновесия. Эйнштейн сделал приблизительный подсчет для случая сжатия; в случае серебра он предсказал, что частота колебаний атома будет  $4 \cdot 10^{12}$ , на основании изучения удельных теплот получается  $4,5 \cdot 10^{12}$ . Я должен ограничиться этими указаниями и отослать для более основательного ознакомления к работам Нернста, Рубенса и Линдемана<sup>1)</sup>.

92.—Прерывность скоростей вращения. Припомним, что мы должны были принять, вместе с Нернстом (§ 45), что энергия вращения молекулы меняется прерывно; мы можем попытаться допустить, что и для энергии вращения справедлив, и с той же константой  $h$ , закон прерывности, верный для энергии осцилляторов. Аналогия, до известной степени, указывается уже тем, что и вращение какого-нибудь тела около его оси и колебание маятника (или обращение какой-нибудь планеты) суть движения периодические. Но очевидна и разница,—именно период маятника (или планеты) есть величина вполне определяемая известными физическими условиями, тогда как, пока шар находится в покое, мы не можем наперед указать свойственного ему по его природе периода вращения. Если, тем не менее, мы обобщим результат Планка, то придем к такому выводу:

---

<sup>1)</sup> Линдемани вычисляет собственную частоту, исходя из температуры плавления тела; он предполагает, что тело обращается в жидкое состояние тогда, когда амплитуда колебания атомов делается приблизительно равной их среднему расстоянию.

Когда тело вращается со скоростью  $\nu$  оборотов в секунду, его энергия выражается целым числом  $h\nu$ .

Так как  $2\pi\nu$  является угловой скоростью вращения (это угол, описанный в 1 сек.), то кинетическая энергия вращения равна произведению  $\frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2$ , где  $I$  означает момент инерции тела по отношению к его оси вращения <sup>1)</sup>. Таким образом следует принять, что

$$\frac{1}{2} I \cdot 4\pi^2\nu^2 = p \cdot h \cdot \nu.$$

или

$$\nu = p \cdot \frac{h}{2\pi^2 I}$$

где  $p$ —целое число; отсюда видно, что число оборотов является непременно кратным некоторой величины  $t = \frac{h}{2\pi^2 I}$ —(т. е. может быть или  $1t$ , или  $2t$ , или  $3t$  и т. д.). Промежуточные скорости вращения невозможны <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Известно, что энергия вращательного движения тела, вращающегося с угловой скоростью  $\omega$ , будет  $\frac{1}{2} I \omega^2$  (отсюда можно определить момент инерции  $I$ ).

<sup>2)</sup> Изложенный простой прием „квантования“ вращательного движения не совпадает с опытными результатами. Приравнивать  $h\nu$  можно только излучаемую или поглощаемую энергию вращающейся молекулы. Общий прием определения „стационарных“ состояний молекулы может быть выражен так: момент количества движения молекулы должен равняться целому кратному от  $h$ , т. е.  $p \cdot h$ . Для вращающейся молекулы момент количества движения равен  $2\pi I \omega$ , и, следовательно,

$$2\pi I \omega = p \cdot h$$

отсюда

$$\omega = \frac{p h}{2\pi I}$$

и энергия вращающейся молекулы может принимать значения:

$$E_n = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{p^2 h^2}{8\pi^2 I}$$

При переходе из состояния с энергией  $E_p$  в состояние с энергией  $E_{p'}$  должна, по теории квантов, излучаться энергия  $h\nu = E_p - E_{p'}$ , т. е.

$$h\nu = \frac{h^2}{8\pi^2 I} (p^2 - p'^2)$$

Это выражение хорошо согласуется с эмпирической формулой, так называемых „полосатых“ спектров, излучаемых молекулами.

В связи с этим должны быть исправлены и некоторые последующие расчеты автора.

Прим. перев.

93.—Неустойчивые вращения.—Такой вывод поражает, ибо кажется совершенно несообразным, что количество оборотов переходит от числа  $t$  к числу  $2t$  или  $3t$ , не принимая никаких промежуточных значений. Я предполагаю, что такие промежуточные скорости оказываются неустойчивыми, и, например, если тело получит удар, который ему должен был бы сообщить угловую скорость, отвечающую вращению  $3,5t$  раз в секунду, то возникает трение или излучение неизвестной еще природы <sup>1)</sup>, которое сейчас же уменьшит число вращений в секунду так, что оно сделается в точности равным  $3t$ , после чего вращение может продолжаться уже без потери энергии неопределенно долгое время. Таким образом, по отношению ко всему громадному числу молекул, можно сказать, что только очень малое число их будет в неустойчивом состоянии, и, в первом приближении, можно допустить, что случайно выбранная из всей массы одна какая-нибудь молекула будет иметь в секунду или 0 вращений или  $t$ , или  $2t$  или  $3t$  и т. д. Тогда оказывается возможным пренебречь теми немногочисленными молекулами, энергия вращения которых стремится к изменению, так же, как при рассмотрении скоростей молекул пренебрегают теми из них, которые находятся в процессе удара и кинетическая энергия которых соответственно стремится измениться.

94.—Материя атома сосредоточена в его центре.—Теперь, повидимому, мы можем понять, почему молекулы одноатомного газа, как, например, аргона, не вращаются после столкновений (точнее выражаясь, им не сообщается энергия вращения), так что удельная теплота такого газа будет 3 калории (§ 39). Если вещество, составляющее атом, сосредоточено вблизи его центра, то момент инерции будет весьма мал; минимальное возможное вращение  $\left( \nu = \frac{h}{2\pi^2 I} \right)$  оказывается чрезвычайно быстрым, а соответственный квант энергии вращения  $h\nu$  вырастает до чрезвычайности. Это количество энергии оказывается чрезвычайно большим по

<sup>1)</sup> Этот процесс имеет место при колоссальных значениях ускорения (или центробежной силы), по крайней мере в триллион раз больших, чем у наших центробежных машин или турбин.

сравнению с тем запасом энергии, которым обладают в среднем молекулы (при доступных нам температурах); отсюда следует, что молекула, сталкивающаяся с другой молекулой, никогда не может сообщить ей даже малейшего вращения; напротив, молекула, которая обладала бы таким вращением, от действия удара рисковала бы потерять и то вращение, которым она обладает. Короче говоря, одноатомных молекул, находящихся в состоянии вращения, чрезвычайно мало.

Например, аргон сохраняет свою удельную теплоту, равную 3, вплоть до температуры  $3000^\circ$ , потому что даже при такой высокой температуре энергия поступательного движения оказывается столь малой, что квант энергии, соответствующий минимальному вращению, является еще величиной чрезвычайно большой. Примем, для простоты расчета, что энергия эта меньше половины требуемого кванта (что заведомо приведет к понижению численного результата). С другой стороны, эта энергия, будет пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому она будет, приблизительно, в 10 раз больше чем при обыкновенной температуре и, следовательно, приблизительно равна  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-12}$ ; а так как выражение для кванта энергии вращения будет  $\frac{h^2}{2\pi^2 I}$ , то это даст:

$$\frac{1}{2} \cdot 10^{-12} < \frac{1}{2} \frac{h^2}{2\pi^2 I}$$

Заменяя  $h$  его значением  $6 \cdot 10^{-27}$ , мы можем вывести из этого неравенства интересные следствия, в отношении частоты и момента инерции.

Во-первых, если  $h\nu$  больше, чем  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-12}$ , то  $\nu$  конечно выше, чем  $10^{14}$ ; а это значит, что самая малая скорость устойчивого вращения соответствует более, чем миллиарду оборотов в течение одной стотысячной доли секунды.

Что же касается момента инерции  $I$ , он оказывается меньшим, чем  $2 \cdot 10^{-42}$ . Если бы масса  $m$  атома аргона (равная 40, кратной массе  $1,5 \cdot 10^{-24}$  атома водорода) была распределена с равномерной плотностью по объему сферы,

диаметра  $d$ , ее момент инерции был бы  $\frac{m d^2}{10}$ , а по неравенству, написанному выше, будем иметь

$$d < 5,6 \cdot 10^{-10}.$$

Если мы припомним (§ 67), что обычно принимаемые размеры диаметра молекулы аргона (на самом деле это есть сфера действия) будут  $2,8 \cdot 10^{-8}$ , то, следовательно, материя атома вся сгущена в пространстве, размеры которого по крайней мере в 50 раз меньше. Действительная плотность (изменяющаяся обратно пропорционально кубу измерения), без сомнения, значительно больше, чем сто раз взятая плотность воды.

Мы предположили, что кинетическая энергия поступательного движения молекулы только вполовину меньше, чем квант вращения. Если бы она была даже в восемь раз меньше (предположение весьма умеренное), мы нашли бы для диаметра  $d$  значение в два раза меньшее. Таким образом, материя атомов сконденсирована в объеме, который в миллион раз меньше, чем кажущийся объем, который занимают эти атомы в холодном твердом теле. На деле сгущение материи в „ядре“ атома, разумеется, еще значительно, и мы увидим (§ 119), что малое число отклонений, испытываемые в воздухе  $\alpha$  лучами, указывает на действительный объем материи, в триллион раз меньший, чем видимый.

Другими словами, представив, что мы рассматриваем атомы твердого тела при таком увеличении, что они окажутся грубее шаров, в 10 метров в диаметре каждый, мы увидели бы, что материя их сосредоточена в центре каждой из этих сфер в виде маленького шарика, диаметр которого был бы меньше миллиметра; следовательно, мы видели бы перед собой только дробинки, отстоящие друг от друга на расстояние 10 метров.

Впрочем, мы увидим, что весьма малая часть этой материи, в виде электронов, тяготеющих к центральному ядру, все-таки находится на периферии.

Оказывается, что в материи пустоты и прерывности значительно больше, чем мы могли думать.

Что же касается радиуса сферы действия, т. е. расстояния центров в момент удара, то он определяется, согласно с нашим предположением, как расстояние, на котором развивается между атомами, приближающимися друг к другу, значительная отталкивательная сила. Можно сказать, что всякий атом сконденсирован в центре своего рода тонкой сферической брони, охватывающей относительно весьма значительное пространство; эта броня защищает атом от приближения к его ядру других атомов,—она составлена, по всей вероятности, из роя отрицательных электронов.

95. — Квант вращения многоатомной молекулы. — Распределение материи в молекуле. — Постараемся теперь выяснить, каким образом молекула может остановиться в своем вращении при весьма низких температурах, хотя ее момент инерции значительно больше, чем для отдельного атома. Для этого необходимо, чтобы энергия поступательного молекулярного движения сделалась малой, по сравнению с квантом вращения  $\frac{h^2}{2I}$  этой молекулы. Очевидно, что это произойдет тем раньше, чем меньше момент инерции имеет молекула, и ясно, что пока только у водорода (§ 45) удалось наблюдать это.

Пусть  $d$  — расстояние центров двух атомов водорода, образующих молекулу  $H_2$ . Массы сосредоточены в этих точках, и момент инерции  $I$  по отношению к оси, проходящей через центр тяжести молекулы и перпендикулярной к линии центров, будет

$$2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-21} \left( \frac{d}{2} \right)^2$$

При температуре в  $30^0$  (абсол.) (температура, при которой удельная теплота равняется приблизительно 3) квант  $\frac{h^2}{2I}$  будет несомненно больше удвоенной энергии поступательного движения, которая при этой температуре будет  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-14}$ . Отсюда следует, что расстояние центров будет меньше, чем  $1,5 \cdot 10^{-8}$ ; это верхний предел для этой величины,—весьма подходящий, если мы вспомним, что величина  $2,1 \cdot 10^{-8}$  указана нами, как диаметр сферы удара для молекулы водорода.

Вычисление могло бы быть несколько более точным, если бы мы знали, например, при  $50^\circ$  небольшую разность между истинной теплоемкостью и 3 калориями. Мне кажется, что минимальная скорость вращения для молекулы водорода в плоскости, перпендикулярной к оси, по отношению к которой мы только что вычисляли момент инерции, будет (в первом приближении)  $5 \cdot 10^{12}$  оборотов в секунду, а это дает для расстояния  $d$  значение  $10^{-8}$ .

Быть может, небезынтересно дать рисунок молекулы водорода в определенном масштабе, для того, чтобы изобразить приведенные результаты так, как мне это представляется наиболее вероятным).

Почти вся материя молекулы сосредоточена в центрах  $H'$  и  $H''$  атомов (рис. 12). Вокруг каждого из атомов я черчу защитную сферу, которая пройдет частью через область другого атома<sup>2)</sup>. Внешние части поверхности этих сфер ограничивают броню  $A$  молекулы, внутри которой

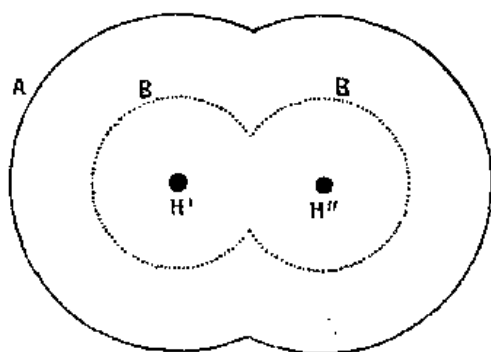


Рис. 12.

не может проникнуть центр какого-нибудь другого атома, (если скорость его движения не слишком велика, по сравнению со средней скоростью поступательного молекулярного движения). Контур  $B$  есть контур, рассматриваемый как границы сферы удара в кинетической теории. Внутри этого контура не может проникнуть такой же контур  $B'$  другой молекулы. Если  $H'H''$  равняется  $10^{-8}$  см., то поперечник этого контура в среднем будет иметь величину  $2 \cdot 10^{-8}$ , которая и считается нами диаметром сферы удара молекулы водорода. В этом одно из подтверждений теории квантов вращения.

1) Параллельно линии центров минимальная частота будет значительно выше и того же порядка, как для аргона, так как момент инерции по отношению к этой оси будет чрезвычайно мал.

2) Я принимаю, что атом может находиться внутри сферы действия другого, если они соединены в молекулу.

Отсюда видно, как атомы материи сами по себе занимают мало места в том здании, которое мы называем молекулой. Весьма важно знать распределение силового поля, действующего вокруг каждой из них, и, в особенности, основываясь на этом, дать точную теорию химических связей или валентностей. Однако пока мы ничего еще не знаем в этом направлении.

По этому поводу я могу сделать одно замечание, которое укажет нам на прочность валентностей. Именно, при температуре 2000°, „гаитель“, образующая молекулу водорода, вращается, не распадаясь на части, хотя она делает едва ли не 100 миллиардов оборотов в секунду, откуда следует, что связь между атомами не поддается действию громадной, развивающейся при этом центробежной силы. Стержень такой гаители, если бы он был материален, должен был бы обладать прочностью, по крайней мере в 1 000 раз больше, чем прочность стали.

96. — Быть может, причиной распада молекул является свет.—В общих чертах я указал (§ 84) возможность создания кинетической теории химических реакций. Я должен отметить, что в этих явлениях свет играет, вероятно, громадную роль.

Эта роль, по моему мнению, ясно указывается общепринятым законом <sup>1)</sup>, который только, как я полагаю, не достаточно интерпретировался с молекулярной точки зрения,—тогда как именно эта интерпретация приведет нас к удивительным результатам. Закон этот, вероятно, должен сделаться основным законом химической механики (ибо установление химического равновесия всегда предполагает некоторую диссоциацию молекул).

По этому закону, в том случае, когда реакция совершается по типу



где  $A$  означает массу газа, заключающегося в единице объема, скорость реакции пропорциональна концентрации газа  $A$  и

<sup>1)</sup> В отношении газа опыты, подтверждающие этот закон, достаточно многочисленны.

не может быть изменена прибавлением какого-нибудь газа, не вступающего в реакцию.

Другими словами, если дана масса вещества  $A$ , доля превращающихся молекул не зависит от степени их разрежения; если масса занимает объем в 10 раз больший—т.-е. концентрация вещества в 10 раз меньше, то и результат химического превращения выразится количеством в 10 раз меньшим на литр, и это все. Следовательно, число ударов не оказывает никакого влияния на скорость диссоциации. Из  $N$  молекул газа  $A$ , будет ли этот газ сжат или смешан с другим газом (удары делаются более частыми), или он будет весьма разрежен (удары случаются редко), диссоциируется одно и то же число в секунду (при данной температуре).

Мне кажется, что для данной молекулы вероятная величина того промежутка времени, какой был бы необходим для того, чтобы лишь под влиянием ударов притти в своего рода хрупкое состояние, должно быть тем меньше, чем больше ударов испытывает молекула в секунду; если такое состояние хрупкости достигнуто, то, равным образом, тем короче должен был бы оказаться вероятный промежуток времени, по истечении которого молекула испытала бы удар, разбивающий ее. По этим двум причинам, если бы молекулы разбивались на части под действием ударов, то такие случаи делались бы тем чаще, чем больше концентрация газа (т.-е. диссоциация протекала бы быстрее).

Однако этого не происходит, а следовательно, диссоциация обуславливается не ударами. Молекулы разбиваются не в результате взаимных столкновений, и мы можем сказать, что вероятность распада молекулы не зависит от числа ударов, которые она получает.

Однако скорость диссоциации весьма зависит от температуры, а следовательно, мы должны вспомнить, что температурное влияние может иметь своим корнем излучение и действовать не только посредством ударов молекул. Поэтому мы можем искать причину диссоциации в видимом или невидимом свете, который наполняет, будучи в равновесном состоянии, оболочку, заключающую газ с движущимися молекулами.

Таким образом, в действии света на атомы следует искать основной механизм всякой химической реакции <sup>1)</sup>.

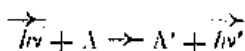
<sup>1)</sup> С тех пор, как эти строки были написаны, я смог дать эскиз теории, построенной в этом направлении—своего рода синтез химической механики (см. *Annales de Physique*, 1919); независимо Мак-Льюис (Mac Lewis) развил такую же теорию.

Определенное количество света испускается, когда валентные связи разрываются, и, равным образом, некоторое количество света должно быть поглощено при нарушении этих связей. Следовательно, не может быть химических реакций, не сопровождаемых испусканием и поглощением света (вообще говоря, невидимого).

Скорость всякой реакции пропорциональна интенсивности света, ее вызывающего. Если этот свет доставляется излучением, находящимся внутри оболочки постоянной температуры (черное тело), то в этом случае мы знаем, как меняется интенсивность в зависимости от температуры. Мы можем говорить тогда, как будет меняться и скорость реакции. Таким образом получается закон, оправдываемый на опыте, что является замечательным подтверждением теории.

Наконец, пользуясь законами термодинамики, мы увидим, что энергия реакции должна быть равна избытку частоты поглощенного света над частотой испускаемого, умноженному на некоторый постоянный универсальный множитель. Молекула преобразуется всегда поглощая или излучая свет. Поглощение и излучение происходит целыми квантами, равными частоте света, умноженной на  $h$ . Опираясь на это, мы пришли к квантам Планка, лишив их гипотетической таинственности.

Теория резюмируется в символическом уравнении:



где  $\nu$  и  $\nu'$ —частоты поглощенного и излучаемого света.

Кроме того, я показал, что эта же теория может объяснить изменение агрегатных состояний, фосфоресценцию и радиоактивность.

[Это заключение автора встречает ряд очень серьезных возражений. Если бы основным агентом химических реакций был свет, то реакции должны бы протекать особенно быстро при освещении светом подходящей частоты, чего не наблюдается. Есть основания утверждать даже, что чисто фотохимические процессы могут протекать только при участии молекулярных соударений (Ф р а н к). *Прим. перев.*]

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

### Атом электричества.

#### Ионизация газов.

Мы видели, что свойства электролитов требуют существования неделимого электрического заряда, кратные количества которого переаосятся каждым ионом. Однако до сих пор мы еще не пытались дать непосредственно меру этого элементарного заряда, а лишь вычислили его величину, разделив на число  $N$  Авогадро значение электрического заряда, переносимого при электролизе 1 грамм-ионом одновалентного вещества ( $= 1$  фарадею); то-есть

$$e = \frac{F}{N}.$$

Оказывается, что такого рода непосредственные измерения весьма малых зарядов нельзя проделать в жидкостях, зато очень легко их произвести с газами; именно было показано, что такие заряды всегда являются целыми кратными одного и того же количества электричества, при чем найденное значение элементарного заряда совпадает с предвычисленным, указанным выше, способом. Я опишу сейчас опыты, которые доказали прерывную структуру электричества и дали новое средство для вычисления молекулярных размеров.

97.— Катодные лучи и X-лучи. Ионизация газов.— Со времен Гитторфа (Hittorf, 1869) известно, что при пропускании электрического разряда через разреженный газ катод испускает лучи, путь которых отмечается слабым свечением оставшегося в трубке газа; эти лучи вызывают красивую флюоресценцию стенок в том месте, где они падают и отклоняются магнитом. Если, в частном случае, они исходят под прямым углом к однородному магнитному полю, их траектория оказывается круговой и перпендикулярной к направлению поля.

Около 1886 г. сэр Вильям Крукс (Crookes) предположил, что эти катодные лучи являются на самом деле траекториями отрицательно заряженных частиц, исходящих от катода, при чем они отталкиваются от последнего и приобретают громадную скорость. Но ни Круксу, ни Герцу не удалось доказать опытом отрицательной электризации этих частиц, и одно время пользовалась успехом волновая теория явления до той поры, пока Герц не показал, что эти лучи могут проходить сквозь пленки, толщиной в несколько микрон, и Ленард (Lenard) обнаружил, что их можно заставить выйти из трубки, в которой происходит разряд, сквозь металлический листочек, хотя и тонкий, но настолько еще прочный, что он может выдерживать атмосферное давление. (С тех пор оказалось возможным изучать их в свободном воздухе, где они рассеиваются и останавливаются после нескольких сантиметров пробега.)

Тогда окончательно вернулись к теории истечения, придуманной Круксом, а вскоре было доказано<sup>1)</sup>, что катодные лучи действительно несут с собой отрицательное электричество, от которого их нельзя отделить, заставляя их даже проходить сквозь листочек металла.

Наконец, напомним, что всякое препятствие, о которое ударяются катодные лучи, испускает X-лучи, открытие которых Рентгеном (W. Roentgen, 1895) отмечает начало новой эры физики.

Как и катодные лучи, X-лучи вызывают флюоресценцию и действуют на фотографическую пластинку. Однако они не несут с собой электрического заряда, а, следовательно, не отклоняются ни наэлектризованными телами, ни магнитами. С другой стороны, они имеют в значительной степени способность проникать сквозь различные тела, не отражаются, не преломляются<sup>2)</sup>, не испытывают диффракции

<sup>1)</sup> Ж. Перрен (Comptes Rendus, 1895, и Ann. de Chim. et Phys., 1897). Мне удалось показать, что лучи несут с собой отрицательный заряд и передают его металлической оболочке, в которую входят; кроме того, они отклоняются электрическим полем.

<sup>2)</sup> В последнее время (1923) А. Комптон (A. H. Compton) доказал наличие полного отражения X-лучей при падении на стекло и др. вещества. Измеряя угол полного отражения, Комптон определил показатель преломления X-лучей, чрезвычайно мало отличающийся от 1 (меньше единицы).

*Прим. пер.*

при прохождении через решетки, как бы они ни были тонки так что, если они являются волнами, то волны эти должны быть значительно короче, чем до сих пор изученные крайние ультра-фиолетовые волны (длина 0,1 $\mu$ ).

Впоследствии это воззрение подтвердилось: X-лучи—лучи света, с длиной волны в тысячу раз меньшей, чем у самых коротких ультра-фиолетовых лучей. Лауэ (Laue) удалось доказать это при изучении дифракции X-лучей, получаемых от пространственной решетки, образуемой молекулами кристалла.

Равным образом было замечено, что X-лучи „разряжают наэлектризованные тела“ <sup>1)</sup>. Более точный разбор явления показал, что эти лучи порождают в газе, сквозь который они проходят, заряженные центры обоих противоположных знаков, т.-е. подвижные ионы, которые могут опять тотчас рекомбинироваться в отсутствии электрического поля, но, под действием такового, движутся в соответствующих направлениях по линиям сил до тех пор, пока не будут остановлены проводником, который они разряжают (чем можно воспользоваться для измерения степени ионизации газа), или изолятором, который они заряжают. Начиная с того момента, когда ионы двух противоположных знаков отведены движением под действием поля в разные области газа, они не обнаруживают явления рекомбинации, и можно экспериментировать с каждой полученной таким образом наэлектризованной массой газа в отдельности.

Таким же образом и другие радиации (крайние ультра-фиолетовые лучи, катодные лучи Ленарда, лучи  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  радиоактивных тел), ионизируя газ, как это было найдено, „разряжают“ наэлектризованные тела, находящиеся в этом газе, если названные радиации пронизывают линии сил поля этих тел. Равным образом и газы пламени оказываются ионизованными, и понятно, что они являются и проводящими, если они хотя бы отчасти ионизованы.

98.—Заряды, получающиеся при ионизации газов, одинаковы с теми, которые несет на себе одновалентный ион при

<sup>1)</sup> Ж. Перрен, „Mécanisme de la décharge des corps électrisés par les rayons X“, *Eclairage électrique*, Juin 1896; *Comptes Rendus*, Août 1897. Сэр Дж. Томсон и Резерфорд вскоре после этого пришли к тому же результату совершенно иным путем. Тот же результат был найден и Р. Г. П.

электролизе. До сих пор мы ничего еще не знаем о величине зарядов, освобождающихся при ионизации газов, не знаем также, и в каком отношении эта величина стоит к зарядам ионов электролита.

Тоунсенд (Townsend) первый показал, что элементарные заряды в этих двух случаях одинаковы. В самом деле, пусть  $e'$  заряд иона, находящегося в газе, вязкости  $\eta$ . Под действием поля  $H$ , этот ион придет в движение и, постоянно подвергаясь ударам, будет нам представляться идущим равномерно с такой скоростью  $u$ , что

$$He' = Au,$$

при чем коэффициент трения  $A$  не имеет уже значения блаз, которое он принимает (§ 60) для шарика относительно большего, но все-таки является некоторой постоянной величиной, что для нас пока достаточно. Действительно, можно измерить величину  $u$  (Резерфорд), при чем частное

$\frac{u}{H}$  называемое подвижностью, оказывается постоянным,

но различным для каждого из двух родов получившихся ионов. Эта подвижность отвечает приблизительно скорости в 1 см. в секунду, в поле напряжения 1 вольт/сантиметр.

С другой стороны, отделив действием электрического поля два сорта ионов друг от друга, получают такую газобразную массу, в которой находятся ионы одного лишь знака; эти ионы движутся и диффундируют совершенно так же, как если бы это были молекулы весьма разреженного газа, помещенного в неионизованной газовой среде <sup>1)</sup>.

Применяя формулу Эйнштейна (§ 70), можно найти для значения  $D$  коэффициента диффузии исследуемых ионов величину:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{A},$$

т.-е., так как  $A = \frac{He'}{u}$ ,

$$Ne' = \frac{RT}{D} \cdot \frac{1}{H}$$

<sup>1)</sup> Можно не принимать во внимание слабого отталкивательного действия, стремящегося оттолкнуть к периферии сосуда эти подвижные заряды.

Это и есть уравнение Тоунсенда (которое было получено им самим другим путем).

Для того, чтобы знать произведение  $N\epsilon'$ , достаточно было бы, так как подвижность  $\frac{u}{H}$  известна, измерить коэффициент диффузии  $D$ . Это и было сделано Тоунсендом. Отсюда он нашел, что для различных газов и различных ионизирующих радиаций значение произведения  $N\epsilon'$  близко к величине  $29 \cdot 10^{13}$ , определенной из наблюдений над электролизом, как значение произведения  $N\epsilon$ . Заряд  $\epsilon'$ , таким образом, равен неделимому заряду  $e$ , играющему роль в явлениях электролиза <sup>1)</sup>.

Если припомнить, что вследствие беспорядочности молекулярного движения коэффициент диффузии всегда равен половине частного  $\frac{X^2}{t}$ , характеризующего молекулярное движение, то уравнение Тоунсенда можно написать в виде

$$N\epsilon' = 2KT \frac{t}{X^2} \frac{u}{H}$$

Это уравнение, неинтересное для случая недоступных глазу ионов, над которыми оперировал Тоунсенд, делается, напротив, интересным в случае тяжелых ионов (заряженных пылинок), когда можно измерять их смещения.

Де-Брольи делал такие наблюдения над воздухом, к которому был примешан табачный дым <sup>2)</sup>. В его опытах воздух вдвухался в маленький стеклянный ящик, поддерживавшийся при постоянной температуре; ящичек освещался сильным источником света. Под прямым углом к этим освещающим лучам помещается микроскоп, который позволяет разложить массу дыма на отдельные крупинки, которые представляются яркими точками, нахо-

<sup>1)</sup> Позднейшее подтверждение, относящееся к весьма интересному случаю образования ионов в плазме, дано опытами Моро (Moreau) над подвижностью и диффузией таких ионов. Они приводят к значению величины  $N\epsilon$ , равному  $30.5 \cdot 10^{13}$ , т.-е. с точностью до 5% подходящему к значению, получаемому из электролиза. Из этих наблюдений могло ускользнуть присутствие многовалентных ионов; неточность измерений Моро можно оценить в 10%.

<sup>2)</sup> C. R. t. CXLVI, 1908, и „Le Radium“, 1909.

дящимися в оживленном броуновском движении. Можно заставить действовать на эту массу газа электрическое поле, и тогда, как оказывается, крупинки бывают трех сортов. Одни будут двигаться в направлении поля, и, следовательно, заряжены положительно; другие идут в обратном направлении, следовательно, они — отрицательные; наконец, есть и нейтральные: это те, которые танцуют на одном месте. Таким образом оказалось возможным наблюдать в первый раз, очень изящным способом, тяжелые ионы газов.

Де-Врольп сделал большое число измерений для ультра-микроскопических крупинок одного и того же, приблизительно, блеска (а следовательно, предположительно, одной и той же величины). Среднее из его измерений дает для  $Ne'$  величину  $31,5 \cdot 10^{13}$ , т.-е. величину с такой же точностью, как у Тоунсенда, равную произведению  $Ne$  определенному из электролиза.

Совсем недавно Вейсс (Weiss) (Прага) нашел такое же значение  $Ne'$  для зарядов ультрамикроскопических частиц, получающихся в электрической искре, проскакивающей между металлическими электродами <sup>1)</sup>. Но вместо того, чтобы брать среднее из разных отсчетов, относящихся к различным зернышкам, он сумел получить по несколько отсчетов для каждого зернышка, так что из этих отсчетов он мог вывести  $Ne'$ . Поэтому для него не представлялось нужным сравнивать между собой зернышки по их размерам и форме.

Эти разнообразные факты расширяют значительно наше представление об элементарном заряде, введенное в науку Гельмгольцем. Сверх того, мы сейчас увидим, что в том случае, когда электрический заряд переносится микроскопической частицей, его можно считать, тогда как до сих пор у нас не было никакого средства измерить непосредственно абсолютную величину заряда с одновалентного иона в явлении электролиза.

Отсюда мы, зная  $Ne$ , получаем возможность нового определения числа  $N$  и размеров молекул.

99. — Непосредственное определение заряда газового иона. — Если ион, находящийся в газе, молекулярным движением приводится в соседство с какой-нибудь пылин-

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr., t. XII, 1911, p. 160.

кой, он к ней притянется, вследствие появления на ней электрического заряда через влияние, и пристанет к этой пылинке, сделав ее заряженной. Подход другого иона того же знака будет затруднен, вследствие проявления электрического отталкивания, и будет тем менее вероятен, чем пылинка меньше <sup>1)</sup>. Подход же иона противоположного знака, будет, наоборот, облегчен. Часть пылинок останется нейтральной или делается таковой вновь, и, наконец, установится стационарный режим, если продолжается действие ионизирующей радиации. Это можно констатировать и в опыте над дымом разного происхождения, когда производят ионизацию газа, в котором он взвешен (де-Броль и).

Исследован еще один интересный случай, когда ионизуется газ, освобожденный от пыли, но насыщенный водяными парами. Опыты Вильсона (C. T. R. Wilson) (1897 г.) показали, что в этом случае ионы служат центрами сгущения для капелек облачка, образующегося при адиабатическом расширении газа, сопровождающемся охлаждением.

Наконец, газ может заряжаться, когда его пузырьки проходят через заряженные частицы жидкости (при этом происходит разрыв жидкой пленки). Повидимому, от этого в газах, получаемых путем электролиза, образуются облачка, как это подметил Тоунсенд.

В каждом из этих случаев мы имели бы величину элементарного заряда, если бы можно было измерить заряд наэлектризованной капельки или пылинки. Тоунсенду и Томсону удалось впервые произвести определения такого заряда (1898). Тоунсенд производил наблюдения над облачками, получавшимися при выделении газа путем электролиза, а Томсон наблюдал облачка, появлявшиеся вследствие быстрого расширения ионизованного влажного газа. Они определяли полный заряд  $E$ , который в форме заряда ионов оказывался в изучаемом облачке, вес

<sup>1)</sup> Выражаясь точнее, мы должны сказать, что крайне редко может случаться, что молекулярное движение сообщило бы иону скорость достаточно большую для того, чтобы он мог достичь того места, где притяжение вследствие влияния действовало на него сильнее, чем отталкивание. Точное вычисление такого случая могло бы быть выполнено при помощи метода электрических отображений.

этого облачка  $P$  и, наконец, скорость  $v$  падения облачка. Это последнее измерение давало радиус капель (в предположении применимости закона Стокса), а следовательно, и вес каждой из них. Деля  $P$  на  $p$ , мы будем иметь число  $n$  капелек, а следовательно, и число  $n$  ионов. Наконец, частное от деления  $E$  на  $n$  даст величину заряда  $e$ . Числа, получаемые из опытов Тоунсенда, очевидно, не особенно точных, варьировали между  $1 \cdot 10^{-10}$  и  $3 \cdot 10^{-10}$ ; числа Томсона варьировали между  $6,8 \cdot 10^{-10}$  (отрицательные ионы, испускаемые цинком, освещаемым ультрафиолетовым светом) и  $3,4 \cdot 10^{-10}$  (ионы, получавшиеся при действии на газ X-лучей или лучей радия). Эти числа были порядка, ожидавшегося для величины заряда  $e$ , и, хотя совпадение было еще очень грубым, все-таки оно в то время имело важное значение.

Все эти методы влекли за собой большие неточности. Например, допускалось, что каждый ион связан с одной каплей и каждая капля несет не более одного заряда.

Гарольд Вильсон (H. A. Wilson) значительно упростил методику опыта. Он ограничился измерением скорости падения облачка, когда оно падало под действием силы тяжести, а потом, когда это падение замедлялось действием силы электрического поля, направленной противоположно тяжести. Пусть эти скорости будут  $v$  и  $v'$  для капельки, имеющей заряд  $e'$  и вес  $mg$ . Предполагая только, что эти скорости постоянны и относятся между собой, как движущие силы, мы будем иметь уравнение Вильсона, даже если закон Стокса не точен:

$$\frac{He' - mg}{mg} = \frac{v'}{v},$$

где  $H$  напряжение поля.

Отсюда

$$e' = m \frac{g}{H} \left( \frac{v + v'}{v} \right).$$

С другой стороны, когда скорость падения сделалась постоянной, движущая сила (т.е. вес капли  $\frac{4}{3} \pi a^3 g$ ) равна силе трения, т.е.  $6\pi a \eta v$ , если закон Стокса имеет силу. Отсюда получается радиус, а, следовательно, масса капли  $m$ , так что заряд  $e'$  можно вычислить.

Под влиянием поля, заряженное облачко, полученное расширением воздуха (сильно ионизованного), подразделялись на два, или даже на три облачка, двигавшихся с различными скоростями. Приложение предыдущих уравнений к движению облачков (в предположении, что облачко состоит из однородных капелек) дало для  $e'$  значения, приблизительно пропорциональные 1, 2, 3. Это обстоятельство доказало наличие многовалентных капелек. Найденное для  $e$  значение для облачка, наименее заряженного, колебалось между  $2,7 \cdot 10^{-10}$  и  $4,4 \cdot 10^{-10}$ ; при чем среднее значение будет  $3,1 \cdot 10^{-10}$ .

Однако точность была еще невелика. По этому методу произвел недавно те же измерения Пржибрам (Przibram) над капельками алкоголя, при чем нашел для  $e$  значение  $3,8 \cdot 10^{-10}$ , а затем и другие физики. Самый последний результат получен (1910) Бегеманом с чрезвычайной тщательностью в виде  $e = 4,6 \cdot 10^{-10}$  (закон Стокса предполагается справедливым). Мы увидим, что измерения значительно облегчились, когда стали изучать индивидуальные заряженные частички.

100. — Изучение индивидуальных зарядов доназывает атомистическое строение электричества. — Рассуждения Г. Вильсона относятся к случаю одной частицы. Но в только что описанных опытах, их приходилось прилагать к облачку, допуская, что его капельки тождественны между собой, что, разумеется, неточно. От неточностей можно было бы избавиться, занявшись исследованием в условиях, вполне соответствующих теоретическим, т.-е. наблюдая единственную частичку, бесконечно удаленную от других и от стенок сосуда.

Такое индивидуальное наблюдение заряженных зернышек было осуществлено независимо друг от друга (1909) Милликаном (R. A. Millikan) и Эренгафтом (F. Ehrenhaft) согласно методу, указанному Вильсоном.

Однако Эренгафт, наблюдавший пылинки, зарождающиеся в электрической искре между металлическими электрородами к несчастью, попробовал приложить к ним закон Стокса, т.-е. отождествил их, без достаточного основания, с маленькими шариками, сплошными внутри и однородными. Однако, я думаю, что такие металлические

пылилки на самом деле похожи на неправильные губки, с чрезвычайно шероховатой поверхностью, гораздо сильнее подверженные влиянию трения со стороны газа, чем шарики; а, следовательно, нет никакого основания прилагать к ним закон Стокса. Подтверждение этому своему мнению я вижу в факте, указанном самим Эренгафтом, а именно, что большое число таких пылинок, несомненно ультрамикроскопических по размерам, не обнаруживает броуновского движения. Этот факт, на который своевременно не обратили достаточного внимания, указывает на громадное трение. И в самом деле, недавние измерения Вейсса, о которых шла речь раньше, показали, что те частички, которые, по Эренгафту, несли на себе очень малые заряды вроде  $1 \cdot 10^{-10}$  или  $2 \cdot 10^{-10}$ , обнаруживали смещения, которые давали для  $Ne$  вполне нормальные числа. Следовательно, эти частицы должны иметь заряд, близкий к  $4,5 \cdot 10^{-10}$ .

Милликэн производил опыты с довольно крупными капельками (полученными распылением жидкости), и поэтому его опыты не вызывают таких возражений. Такие капельки увлекались током воздуха к отверстию, сделанному иглой в верхней обкладке плоского горизонтального конденсатора. Некоторые из них проходили через это отверстие и, попавши внутрь конденсатора, освещались сбоку и могли быть прослежены при помощи микроскопа (как в установке де-Броули), причем они кажутся блестящими звездочками на темном фоне. Затем прикладывалось электрическое поле нередко в  $4.000 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$ , которое действовало в направлении, обратном силе тяжести, и обычно могло уравновесить ее действие. Таким образом в продолжение нескольких часов можно было держать такую капельку в состоянии равновесия в поле зрения, можно было ее двигать вверх под действием поля, опускать вниз, уничтожая поле, и т. д.)<sup>1)</sup>.

Капелька состоит из вещества не летучего, поэтому можно сказать, что она неизменна, а следовательно, и скорость ее падения сохраняет одну и ту же ве-

<sup>1)</sup> За подробностями этих опытов отсылаем к работам Милликэна, Phys. Review, 1911, p. 349—397. [См. также его книгу: The Electron. *Ижевск*.]

личину  $v$ . Равным образом и в случае поднятия скорость имеет одну и ту же величину  $v'$ . Однако при длительных наблюдениях случалось видеть, что скорость поднятия менялась внезапно, прерывным образом от значения  $e'$  к другому значению  $e'_1$ . Это прерывное изменение делается более частым, если подвергнуть газ, в котором движутся капельки, действию ионизирующей радиации. Естественным оказывается приписать такое изменение заряда тому факту, что соседний с капелькой ион был ею притянут, под действием электростатической индукции, именно так, как мы объяснили выше.

Эти прекрасные опыты Милликена дали точный и непосредственный способ для доказательства гипотезы атомной структуры электричества. В самом деле, напишем уравнение Г. А. Вильсона до, а затем и после измерения, и разделим почленно обе части этих уравнений, тогда получим для отношения зарядов  $e'$  и  $e'_1$ :

$$\frac{e'}{e'_1} = \frac{v + v'}{v + v'_1}$$

или

$$\frac{e'}{v + v'} = \frac{e'_1}{v + v'_1} = \frac{e'_2}{v + v'_2} = \dots$$

Таким образом, последовательные заряды капельки будут целыми кратными одного и того же элементарного заряда, если суммы  $(v + v')_1$ ,  $(v + v'_1)$  и т.д. пропорциональны целым числам (т.е. равны произведению различных целых чисел на один и тот же числитель). Сверх того, целые числа, отвечающие двум последовательным зарядам, различаются друг от друга, вообще говоря, на одну единицу, т.е. изменяются вследствие прибавления одного лишь элементарного заряда (может случиться, однако, что здесь образуется многовалентный ион).

Числа, данные Милликемом, подтверждают это<sup>1)</sup>. Например, для определенной масляной капельки последова-

<sup>1)</sup> На самом деле Милликен дает свои результаты в другой форме и дает ряд абсолютных величин зарядов, комбинируя закон Стокса с уравнением Вильсона. Я думаю, что лучше привести результаты в неопровержимой форме, даже если бы и закон Стокса сам по себе оказался мало применимым к случаю падения капли в газе.

тельные значения  $(e + e')$ , а следовательно, и последовательных зарядов, относятся друг к другу, как числа:

2,00; 4,01; 3,01; 2,00; 1,00; 1,99; 2,98; 1,00,

т.-е. с точностью до 1%, как целые числа:

2, 4, 3, 2, 1, 2, 2, 3, 1.

Для другой капельки заряды, вычисленные по скоростям, относятся между собой, как целые числа:

5, 6, 7, 8, 7, 6, 5, 4, 5, 6, 5, 4, 6, 5, 4...

с уклонениями порядка 0,03, т.-е. такой же приблизительно точности, с какой сделаны измерения скорости.

Милликэн заметил, что эта точность сравнима с той, кторому удовлетворяются химики, когда проверяют приложимость законов прерывности, вытекающих из представления об атомной структуре вещества.

Численные примеры, только что приведенные мною, показывают, что можно легко распознать, в какие моменты данная капелька обладает единичным элементарным зарядом. Если же измерить в таком случае, как это делали де-Броль и Вейсс (§ 98), подвижность  $\frac{X^2}{t}$  их броуновского движе-

ния, то из уравнения Тоунсенда можно получить  $N_e$ . Это было сделано в лаборатории Милликэна Флетчером (Fletcher); он произвел 1700 наблюдений над 9 каплями и получил для  $N_e$  значение:

$$28,8 \cdot 10^{13},$$

что согласуется с точностью до 2% с величиной, выводимой из явлений электролиза.

Итак, опыты Милликэна безукоризненно доказывают существование атома электричества <sup>1)</sup>, равного заряду, который в явлении электролиза несет на себе атом водорода.

101.— Величина элементарного заряда. Сопоставления.— Остается теперь точно определить величину элементарного заряда, в существовании которого мы теперь не сомневаемся. Для этого нужно определить массу  $m$  капельки, так как

<sup>1)</sup> А. Ф. Ноффс в своей работе об „Элементарном фотоэлектрическом эффекте“, чрезвычайно излочно изменил опыт Милликэна, пришел к тем же результатам. *Перев.*

уравнение Вильсона дает только отношение  $\frac{e}{m}$ , а до сих пор наилучшим средством для определения  $m$  было уравнение Стокса

$$mg = 6\pi a \eta v,$$

которые пытались видоизменить так, чтобы оно давало бо́льшую точность.

Во-первых, не подлежит сомнению, что произведение  $6\pi a \eta v$  не может выразить точно приложенную к микроскопическому шарiku силу трения при движении его в газе со скоростью  $v$ . Это выражение верно для жидкостей (§ 61), но в этом случае радиус  $a$  весьма велик по сравнению со свободным пробегом  $L$  молекул жидкости, тогда как в газе он оказывается величиной одного с ним порядка. Отсюда следует, что трение в газе должно быть меньше, что легко понять, если принять во внимание, что при  $L$  чрезвычайно большом, т. е., когда в сущности газа практически не существует, нет вовсе и трения, тогда как формула не считается с зависимостью трения от давления <sup>1)</sup>.

По более полной теории, данной Кеннингемом (Cunningham), следует принять за значение силы трения  $6\pi a \eta v$ , деленное на

$$1 + 1.63 \frac{L}{a} \frac{1}{2 - f},$$

где  $f$  отношение числа ударов молекул, испытавших правильное отражение (при упругом ударе) к общему числу столкновений, испытанных шариком.

Милликен ограничился тем, что принял, что сила трения должна быть выражена в виде

$$\frac{6\pi a \eta v}{1 + \alpha \frac{L}{a}},$$

и пытался определить значение константы  $\alpha$  из условия, что все капельки имеют один и тот же заряд  $e$ . Если взять  $\alpha = 0.81$  <sup>2)</sup>, то величины  $e \cdot 10^{10}$ , относящиеся к различ-

<sup>1)</sup> Ср. § 46, прим. 2.

<sup>2)</sup> Эта величина предсказывается теорией Кеннингема для случая  $f = 0$  (т. е. шарик принят абсолютно шероховатым). Едва ли возможно принять, однако, такую абсолютную шероховатость: пуля кос-

ным капелькам, оказываются в интервале между 4,86 и 4,92 (по неисправленной формуле Стокса соответственные значения варьируют между 4,7 и 7). Отсюда Милликэн выводит для  $e$  значение  $4,89 \cdot 10^{-10}$ , а для  $N$  значение  $59 \cdot 10^{23}$ , которое, в общем, довольно близко к среднему значению из моих определений  $66 \cdot 10^{10}$ .

Милликэн полагает, что ошибка его результатов меньше, чем  $\frac{1}{2000}$ ; такая точность кажется мне сомнительной<sup>1)</sup>, вследствие большого значения поправки, вводимой на закон Стокса, которым пользуются для вывода массы шарика по скорости его падения в воздухе.

По моему совету Ру (Roux) предпринял в моей лаборатории опыты, имевшие целью измерить скорость падения одной и той же капельки в воздухе и в жидкости<sup>2)</sup>. Так как в последнем случае закон Стокса безусловно верен, то это измерение дает, без всякой поправки, точный радиус шарика.

Ру изучал главным образом шарики серы, расплавленной в жидком состоянии (при обыкновенной температуре такая сера стеклообразна), и нашел, что формула Кенвингема приложима, но с коэффициентом  $f$ , близким к 1 (т. е. поверхность шарика нужно скорее считать гладкой, чем шероховатой). Он так же, как и Милликэн, следил часами с помощью микроскопа за какой-нибудь капелькой, которая спускалась под действием тяжести, поднималась под действием электрического поля, а затем, на глазах у наблюдателя, теряла или приобретала внезапно электров.

Таким образом найдено, что заряд  $e$  заключается между пределами  $4 \cdot 10^{-10}$  и  $4,4 \cdot 10^{-10}$  или, если угодно,  $N$  имеет значение  $69 \cdot 10^{23}$  с точностью до 5%; это значение

---

венно ударившись о поверхность, состоящую из таких же пуль, почти сплошь связанных между собой, разумеется может отскочить по тому направлению, по которому шла ранее, но такой случай будет исключительным. В среднем же направлении отражения, если и не будет направлением правильного отражения, все же и не будет от него резко уклоняться.

<sup>1)</sup> Тем более, что в недавно появившейся работе сам Милликэн указывает для данной им величины  $N$  ошибку в 2%.

<sup>2)</sup> Подробности этого трудного опыта описаны Ру (Ann. de Chimie et Phys., 1913), и в его докторской диссертации.

$N$  практически тождественно с тем, которое я получил в результате изучения броуновского движения. Поправляя грубые результаты опытов Милликана, согласно данным точной работы Ру, найдем для  $N$  значение  $65 \cdot 10^{23}$ . Разумеется, здесь может оказаться и ошибка в несколько процентов<sup>1)</sup>.

102.— Корпускулы. Исследования сэра Джозефа Томсона.— Из прекрасных работ сэра Дж. Томсона вытекает, что атом электричества, существование которого нами только что установлено, представляет существенную составную часть материи.

После того, как было доказано, что катодные лучи заряжены, следовало подумать о том, как получить решение двух уравнений, которые, на основании общеизвестных законов электродинамики, выражают магнитное и электрическое отклонение быстро несущейся частицы с зарядом  $e$ , массой  $m$  и скоростью  $v$ . Это и было сделано Томсоном вслед затем, как он показал, что катодные лучи несут с собой отрицательный заряд.<sup>2)</sup>

Для скорости Томсон нашел величину порядка 50 000 километров в секунду для частиц, движущихся в обыкновенной Круксовой трубке; впрочем эта скорость зависит от разности потенциалов, употребляемой при разряде совершенно так же, как скорость камня, падающего к земле, зависит от высоты падения.

Что же касается отношения  $\frac{e}{m}$ , то оно не зависит от каких бы то ни было привходящих обстоятельств и, согласно данным лучших измерений, оказывается в 1833 раза большим, чем отношение заряда к массе атома водорода, в случае электролиза. Это отношение сохраняет указанную величину, независимо от природы газа в котором совершается разряд, или от материала электродов трубки; таковой

<sup>1)</sup> Следует заметить, что этот вывод Перрена не разделяется в настоящее время другими видными физиками. Общепринятое значение для заряда электрона  $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ . Отсюда  $N = 6,064 \cdot 10^{23}$ . Перен.

<sup>2)</sup> Главный интерес открытия электризации катодных лучей лежит в том, что таким образом подошли к открытию отрицательного электрона.

же оказывается величина  $\frac{e}{m}$  для медленных лучей Лейнарда (1000 километров в секунду); эти лучи испускаются металлическими поверхностями (цинком, щелочными металлами и т. д.), подвергающимися действию ультрафиолетового света. Для того, чтобы объяснить эту неизменность значения  $\frac{e}{m}$ , Томсон сделал смелое предположение (при чем все последующие факты подтвердили его теорию), что катодные частички тождественны между собой и каждая из них несет один элементарный заряд отрицательного электричества  $e$ , следовательно, такая частица в 1800 раз легче самого легкого из атомов. Такие частички могут появиться на счет какой угодно материи, то-есть появиться в результате распада какого угодно атома. Отсюда следует, что эти элементы являются основной составной частью всех атомов; Томсон предложил их называть корпускулами.

Корпускулу нельзя рассматривать независимо от того отрицательного заряда, который она несет с собой: она неотделима от этого заряда, более того: из этого заряда она именно и состоит.

Далее, высокая проводимость металлов объясняется очень просто (Томсон, Друде [Drude]) допущением наличности в атомах корпускул, которые могут смещаться под действием даже весьма слабого электрического поля, переходя от одного атома к другому, при чем внутри массы металла они могут двигаться так же свободно, как движутся молекулы газа <sup>1)</sup>. Если мы вспомним, насколько, по нашим представлениям, пориста и „пуста“ материя (§ 95), то эта гипотеза не должна нас особенно удивлять. Электрический ток, который в электролитах заключается в движении заряженных атомов, в металлах состоит из потока корпускул; в этом случае он не сопровождается никакими химическими превращениями, так как в прохождении его, например, через сплав меди с цинком, участвуют корпускулы, тождественные как в меди, так и в цинке. Действие магнита на ток по

<sup>1)</sup> Более подробный анализ показывает, что таким же путем можно объяснить существенные свойства металлического состояния: непрозрачность, металлический блеск, теплопроводность.

существо не отличается от действия магнита на катодные лучи, и закон Лапласа в этом смысле нам дает во всякой точке величину и направление магнитной силы, появляющейся вследствие движения электрической частицы<sup>1)</sup>.

Долго не удавалось измерить, хотя бы приблизительно, заряд одной изолированной катодной частицы, и трудно было решиться признать в этих частичках осколки атомов; поэтому можно было бы утверждать, что большая величина отношения  $\frac{e}{m}$  могла зависеть как от большой величины заряда (= числителю), так и от малости массы (= знаменателю дроби). Но мы уже видели (§ 99), что Томсон совершенно точно измерил заряд капелек, получающихся в результате быстрого расширения влажного воздуха, в котором не было других ионов, кроме отрицательных электронов, выбрасываемых металлической поверхностью под действием ультрафиолетового света. Если бы заряд корпускул был в 1800 раз больше заряда электрона, то заряд каждой капли был бы по меньшей мере 1800 раз больше, чем наблюдаемая величина<sup>2)</sup>.

Таким образом все заставляло признать, что корпускула обладает массой гораздо меньшей, чем атом. Выразаясь точнее, масса этого элемента материи, самой маленькой, известной нам до сих пор частицы, в 1833 раза меньше массы атома водорода, т.е. в граммах, равна:

$$8.10^{-28} \text{ г.}$$

Делая еще один шаг дальше, Томсон мог составить представление о размерах корпускулы. Кинетическая энергия  $\frac{1}{2} m v^2$  корпускулы в состоянии движения не может

1) Классическая формула Лапласа --  $\frac{I r \sin \alpha}{r^2}$  даст для поля, производимого одним движущимся зарядом величину  $\frac{e v \sin \alpha}{r^2}$ .

2) Легко доказать, что капельки облачка захватывают весь электрический заряд газа, и убедиться действием на них электрического поля, что они заряжены; те из них, которые были бы многовалентны (Л. А. Вильсон) должны бы нести на себе количество электричества кратное 1800 электронам.

3) Точнее (по современным данным)  $8,996.10^{-28}$ . Перев.

быть меньше, чем магнитная энергия, получаемая в пустоте вследствие движения корпскуллы. Таким образом оказывается<sup>1)</sup>, что диаметр корпскуллы должен быть ниже, чем  $\frac{1}{3} \cdot 10^{-12}$ , т.-е. он в сто тысяч раз меньше, чем диаметр сферы удара самых малых атомов.

Из соображений, которых я не могу здесь развивать, представляется вероятным, что этот верхний предел и соответствует действительности, т.-е. вся инерция корпскуллы обуславливается магнитным полем, которое движется вместе с нею, как система некоторых „силовых“ линий. Может быть, так же обстоит дело со всякой, даже и нейтральной материей, так как эта нейтральность обуславливается, быть может, равенством противоположных зарядов, присутствующих в материи (а, может быть, эти заряды целиком и составляют всю материю). Тогда вся инерция оказывается имеющей электромагнитное происхождение. Равным образом я не могу здесь входить в изложение того, каким образом масса такого быстро движущегося тельца, кажущаяся нам постоянной, пока скорость его не достигает 100 000 километров в секунду, начинает возрастать сначала медленно, а потом все скорее и скорее, соответственно увеличению скорости, и делается бесконечной, когда скорость его делается равной скорости света, а также почему никакая материальная масса не может достигнуть этой предельной скорости (Г. А. Лоренц).

103. — Положительные лучи.—Кроме катодных лучей и X-лучей, в трубке Крукса удалось наблюдать лучи еще третьего сорта, также весьма замечательные.

При еще не особенно сильных разрежениях (около одной десятой доли миллиметра) кругом катода наблюдается светящаяся—в случае воздуха фиолетовым светом—оболочка, которая обволакивает его, не касаясь (как если бы она представлялась эквипотенциальной поверхностью). По мере понижения давления, она удаляется от катода, несколько сплющиваясь; однако, внутренний контур этой оболочки

<sup>1)</sup> Нужно интегрировать выражение  $\frac{H^2}{8\pi} dv$  на все пространство, лежащее вне корпскуллы, радиуса  $a$ , припомнив, что (закон Лапласа) магнитное поле  $H$  во всякой точке равняется  $\frac{ev \sin \alpha}{r^2}$ .

остается довольно резким; он находится на расстоянии 1—2 сантиметров от катода, когда катодные лучи оказываются уже достаточно развившимися.

Тогда можно заметить вблизи самой поверхности катода другое, довольно ясное свечение (в случае воздуха—оранжевое), которое от катода отходит, постепенно бледнея, на несколько миллиметров. Это свечение происходит под действием лучей, исходящих от внутренней поверхности описанной выше оболочки, так как всякое препятствие, поставленное внутри ее, дает тень на поверхности катода—свечение повторяет контуры этого препятствия. Скорость этих лучей, повидимому, возрастает по направлению от светящейся оболочки к катоду, так что именно у его поверхности и может быть вызвана наибольшая яркость свечения.

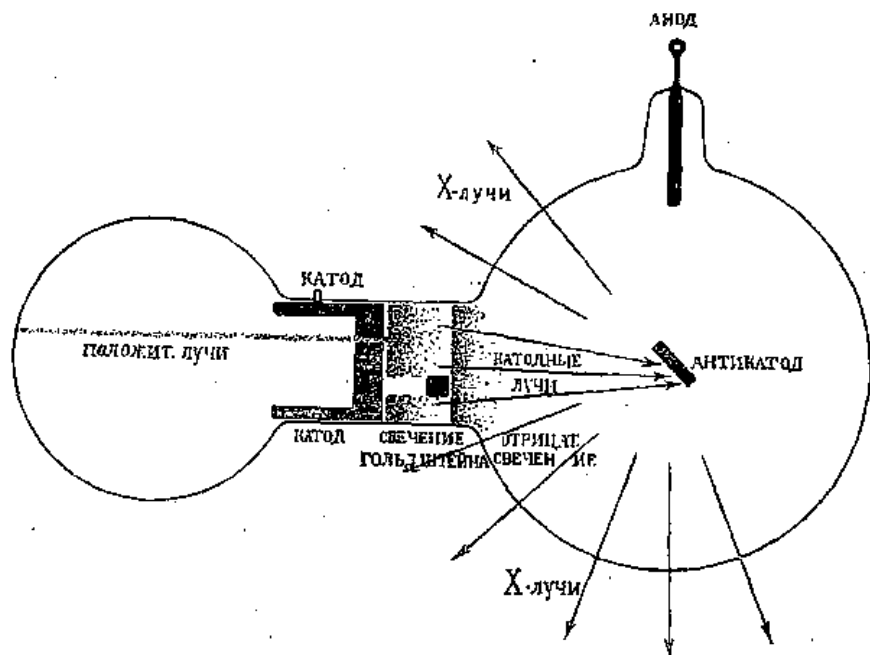


Рис. 13.

Для того, чтобы произвести наблюдение возможно лучше, Гольдштейн (Goldstein, 1886) просверлил катод, на который падают эти лучи. Катод разделяет трубку на две части (пространство позади катода оказывается защищенным от электрических действий), луч проходит через канал и может пройти внутри трубки расстояние в несколько

дециметров, пока не достигнет стенки, что можно заметить на стекле по бледному пятнышку флюоресценции.

На приложенной схеме (рис. 13, стр. 197), я пытался изобразить соотношение между тремя сортами лучей, зарождающимися в трубке Крукса <sup>1)</sup>.

Раз уже было установлено, что катодные лучи заряжены отрицательно, то естественно стремились показать, не будут ли лучи Гольдштейна, направляющиеся к катоду, вместо того, чтобы удаляться от него, заряжены положительно.

Такой заряд, существование которого представлялось весьма вероятным после исследований Виллара (Villard), был доказан опытами Вина (Wien). С полной достоверностью обнаружилось, что эти лучи отклоняются под действием электрического поля (когда их пропускают между двумя обкладками небольшого конденсатора) именно так, как если бы они представляли собою поток положительного электричества; соответственное отклонение наблюдается и под действием магнитного поля (хотя его действие оказывается здесь гораздо слабее, чем в случае катодных лучей). Отсюда оказывается возможным измерить скорость и отношение  $\frac{e}{m}$ . Скорость, меняющаяся в зависимости от условий

опыта, достигает здесь всего нескольких сот километров в секунду. Отношение заряда к массе оказывается того же порядка, как и в электролизе; следовательно, положительные лучи образованы обычными атомами (или их группами).

Измерения эти были довольно грубы, так как пучок отклоненных положительных лучей оказывается весьма размытым. Это обстоятельство легко объяснить (Томеон), допуская, что несущийся с большой скоростью атом может, сталкиваясь с нейтральной молекулой, потерять (а может быть, и приобрести) несколько новых корпускул <sup>2)</sup>. Если это имеет место в то время, когда молекула проходит через отклоняющее поле, отклонение может принять какое угодно

<sup>1)</sup> Нужно прибавить, что катодные лучи исходят только из тех точек катода, которые бомбардируются лучами Гольдштейна (Виллар).

<sup>2)</sup> Таким образом можно объяснить и то, что положительные лучи, оставляя на своем пути ионизованные молекулы, делают проводящим разреженный газ, через который они проходят.

значение. Далее, Томсон герметически вмазал катод в шейку трубки, при чем область, в которой изучались положительные лучи, сообщалась с областью, в которой они зарождались, только весьма узким каналом,—узким и длинным настолько, что в области изучения можно было поддерживать пустоту более совершенную, чем в области, где лучи зарождались. В таком случае возможность встречи положительной частицы с атомом практически исключается и в случае, если направления магнитного и электрического поля, совпадающие между собой, оба перпендикулярны к пучку лучей, частицы одного и того же сорта (т.-е. имеющие одно и то же значение  $\frac{e}{m}$  и различные скорости) должны встретить пластинку, поставленную на пути луча в различных точках одной и той же параболы. Обратно, всякая парабола, показываемая на этой пластинке, дает возможность определить (с точностью до 1%) значение  $\frac{e}{m}$  для определенного сорта частиц.

Таким образом делается известной и масса частицы  $m$ ; иногда частица оказывается составленной из целого числа более мелких частиц (в чем, вообще говоря, легко разобратся); вообще здесь можно встретиться с частицами, совершенно непредвиденными ранее—здесь перед нами, по словам Томсона, новая химия. В этом направлении интересные исследования сделал Астон, который, исследуя положительные лучи в хлоре, обнаружил частицы с массой 35 и 37 (по отношению к водороду), но не нашел частиц с массой 35,5. Астону удалось осуществить, в согласии с законом Прюта, разложение на изотопы элементов: лития, бора, магния, кремния, брома, ртути, неона, аргона, криптона и ксенона и др. элементов.

Никогда, однако, не удавалось констатировать присутствия атомов более легких, чем атом водорода: всякая ионизация делит атом, с одной стороны, на часть, представляющую одну или несколько корпускул, а с другой—на положительный ион, который имеет сравнительно очень тяжелую массу, являющуюся „остатком“ от распада атома.

Таким образом атом не есть в строгом смысле нечто неделимое; вероятно, он состоит из своего рода центрального положительного солнца, т.-е. ядра с положительным зарядом (нуклеарный заряд), вокруг которого кружится рой отрицательных планет, тождественных для всех атомов<sup>1)</sup>. Число этих „планет“ можно вычислить, рассчитав, какое рассеивающее влияние они оказывают на пучок X-лучей, падающих на известное число атомов (Баркла). Весьма замечательным результатом такого вычисления является то, что это число оказывается равным порядковому номеру  $P$  атома (ср. § 17). Таким образом атом водорода должен быть составлен из положительного ядра (протоатом Прота), вокруг которого вертится только один отрицательный электрон. Ядра двух изотопов, одинаково заряженные, но имеющие разную массу, окружены таким образом тождественными планетными роями.

104.—Магнетоны.—Таким образом внутри атома происходит вращение электронов, эквивалентное круговым электрическим токам. Но, как известно, такой ток имеет все свойства магнитного листка. Мы возвращаемся таким образом к известной гипотезе, которая объясняет явления намагничивания тем, что молекулы магнитного тела подобны маленьким магнетикам (Вебер и Ампер).

Ланжевен усматривает в тепловом движении молекул ту причину, которая мешает этим „магнетикам“ (magnéticules) стать всем параллельно друг другу под действием даже весьма слабого магнитного поля, в каковом случае тело должно было бы достичь сразу наивысшей степени намагничивания (момент которого  $M_0$ , рассчитанный на грамм-молекулу, дал бы величину в  $N$  раз большую, чем момент одной молекулы). Написав уравнение, устанавливающее статистическое равновесие<sup>2)</sup> между расстраивающим порядок молекул тепловым движением и устанавливающим этот порядок полем силы  $H$ , Ланжевен мог вычислить максимальное намагни-

<sup>1)</sup> Мне кажется, что я едва ли не первый указал эту модель атома (Les Hypothèses moléculaires, Revue Scientifique, 1901), правда, ничем серьезно ее не обосновав.

<sup>2)</sup> Аналогичная теория дает объяснение двойному преломлению в электрическом поле (Керр) и магнитному двойному преломлению, недавно открытому Коттоном и Муттоном.

чивание  $M_0$ , исходя из наблюдаемого под действием данного поля, действительного намагничивания  $M$  (1905) <sup>1)</sup>.

Эта интересная теория была развита сначала для случая мало магнитной жидкости. Пьер Вейсс (P. Weiss) распространил ее на случай твердого тела; далее он объяснил и ферромагнитные явления (допуская действие весьма сильного внутреннего поля, происходящего от взаимодействия молекул). Ему удалось также вычислить из данных опыта величину максимального момента грамм-атома  $M_0$ . Тогда же ему удалось подметить, что значения  $M_0$  представляют из себя целое кратное одного и того же числа (1123 единиц *C.G.S.*).

Несколько ранее Ритц (Ritz) предположил для объяснения спектров испускания существование в атоме нескольких располагающихся вплотную друг к другу малых тождественных между собою магнитов. <sup>2)</sup> Вейссу также пришлось допустить, что не только в определенном сорте атомов, но и во всякого рода атомах вообще находятся маленькие тождественные между собою магнитики, представляющие собою новые универсальные элементы вещества. Вейсс предложил называть их магнетонами.

Такие магнетоны могут располагаться друг за другом нитью, могут располагаться параллельно, тогда их моменты будут складываться, но влияние их может и взаимно уничтожаться, когда они расположатся друг около друга так, что образуют астатическую систему, эффект которой на внешнюю точку будет равняться нулю. Пока это единственная модель, которая одновременно может удовлетворить и закону Пьера Вейсса и результатам исследований Бальме-

<sup>1)</sup> Этот наблюдаемый момент  $M$  для малых значений  $\frac{H}{RT}$  равен  $\frac{M_0 H}{3RT}$  (нетрудно здесь видеть указание на закон Кюри, устанавливающий зависимость намагничивания от температуры).

<sup>2)</sup> Пусть друг за другом положены вплотную  $p$  магнитов, каждый длиной  $a$ . Пусть на расстоянии, равном  $2a$  будет находиться электрон, который может двигаться лишь в плоскости, перпендикулярной к магнитам; подчиняясь действию центральной силы, исходящей от двух противоположных полюсов, он будет обращаться с периодом  $4 \left[ \frac{1}{4} - \frac{1}{(2+p^2)} \right]$ . Задаваясь разными значениями  $p$ , мы можем получить серию Бальмера для водорода.

ра, Рибдерга (Rydberg) и Ридца относительно спектральных линий. Длина такого элементарного магнита <sup>1)</sup> будет приблизительно  $\frac{1}{10\,000\,000\,000}$ , т.-е. одна десятимиллиардная доля сантиметра, длина в сто раз меньшая, чем расстояние между сталкивающимися молекулами.

Но эти магниты располагаются периферически: измерения намагничивания показывают, что слабые химические или физические изменения могут изменить число магнетонов атома, расположенных в одном и том же направлении.

Теперь мы перейдем к изучению более глубоко заложённых составных элементов вещества.

---

<sup>1)</sup> Определяемая из двух условий: во-первых, из соответствия частотам, водородных линий в модели Ридца, и, во-вторых, из необходимости дать для момента магнетона величину  $\frac{1123}{N}$  ( $\approx 16'5.10^{-22}$ ).

Я должен прибавить, что теория Ридца потеряла в большой степени свое значение, с тех пор, как теория Бора (см. прибавление) значительно совершеннее объяснила линейчатые спектры, не касаясь вопроса о магнитных действиях.

(С этой точки зрения теория магнетизма представляет еще загадку.

## ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

# Рождение и смерть атомов.

### Превращения.

105. — Радиоактивность. — Разряд в разреженных газах познакомил с тремя сортами излучения, между которыми общее то, что они действуют на фотографическую пластинку, возбуждают флюоресценцию различного вида и делают проводниками тот газ, через который они проходят.

Оказывается, что существуют вещества, которые испускают аналогичные излучения, без всякого возбуждения извне. Это чрезвычайно важное открытие было сделано в 1896 г. Анри Бекерелем (Henri Becquerel) при исследовании свойств соединений урана и самого металлического урана.

Урановые излучения имеют малую, хотя и постоянную интенсивность; она не меняется ни на свету, ни в темноте, ни под действием тепла или холода; она одна и та же в полдень и в полночь <sup>1)</sup>. Интенсивность излучения зависит от массы урана, находящейся на-лицо, и не зависит от того, в каком соединении он взят; таким образом два вещества, содержащие уран, будучи нанесены весьма тонким слоем (для того, чтобы избежать поглощения в самом слое) так, что пропорция урана, приходящегося на 1 см<sup>2</sup>, оказывается одной и той же, дают излучение равной интенсивно-

---

<sup>1)</sup> Это обстоятельство, установленное Кюри, исключает гипотезу о возбуждающем радиацию действии солнечных невидимых лучей.

сти. Таким образом, здесь дело идет об атомном свойстве: там, где находятся атомы урана, они непрерывно испускают энергию. Сейчас же приходит в голову мысль, что внутри атома что-то происходит, что атомы не остаются неизменными (Пьер и Мария Кюри). Это атомное свойство и есть радиоактивность <sup>1)</sup>.

Представлялось весьма мало вероятным, чтобы такое свойство имело место лишь для урана. Повсюду стали изучать систематически с этой точки зрения различные известные элементы. Шмидту (Schmidt) первому удалось подметить радиоактивность тория, сравнимую с радиоактивностью урана. Сравнительно недавно удалось подметить, пользуясь большими усовершенствованиями в методах исследования, слабую радиоактивность, — в тысячу раз меньшую, чем наблюдаемая ранее, — у металлов калия и рубидия. Можно думать, что всякое вещество радиоактивно, только степень этого свойства весьма различна у различных атомов.

М. Кюри излучала не чистые тела, а обращенные в порошок натуральные минералы. Она убедилась, что некоторые горные породы (а именно смоляная обманка) в восемь раз активнее, чем следовало бы из содержания в ней урана или тория, и заподозрела, что это зависело от присутствия неизвестных еще до того времени, но сильно радиоактивных элементов. Всем известно, каким блестящим образом подтвердилась эта гипотеза, и каким образом П. и М. Кюри последовательным растворением и осаждением выделили из различных, содержащих уран минералов, постепенно ряд увеличивавшихся в отношении радиоактивности продуктов (испытывая это свойство показаниями чувствительных электрометров); вещества эти светились собственным светом флюоресценции. Наконец, удалось получить чистые соли неизвестного до тех пор щелочно-земельного металла—

---

<sup>1)</sup> Это слово введено в науку М. Кюри. Нельзя, разумеется, прилагать это название к веществам, которые оказывают копизпругующее действие на газ, т.-е. как будто бы дают какое-то излучение, например, под действием химической реакции, вроде окисления фосфора, как мы не можем назвать радиоактивной трубку Крукса или освещенный металл.

радия, с атомным весом 226,5, аналогичного бария по спектру и свойствам (кроме радиоактивности); этот элемент оказался, по крайней мере, в миллион раз активнее урана (1898 — 1902). Попутно, М. Кюри указала на присутствие в обрабатываемых ею веществах элемента полония (которого ей не удалось изолировать), также сильно активного и по своим химическим свойствам аналогичного висмуту; затем Дебьерн (Debiere) открыл в тех же минералах элемент, который сопутствует редким землям при фракционировании, а именно актиний.

С наиболее активными из препаратов, какие удалось получить, оказалось возможным анализировать излучение; скоро удалось открыть и изучить соответственными приемами все три сорта излучения, открытых в Круксовой трубке, а именно лучи  $\alpha$ , или положительные лучи [Резерфорд (Rutherford)], состоящие из положительно заряженных частиц, масса которых имеет порядок массы атомов материи, а скорость подчас превышает 20 000 километров в секунду; следовательно, они обладают большею проникающею способностью, чем лучи Гольдштейна, но тем не менее могут быть вполне остановлены в своем движении, пройдя слой воздуха в несколько сантиметров толщины.

Лучи  $\beta$  или отрицательные лучи [Гизель (Giesel), Мейер и Швейдлер (Meyer und Schweidler), Беккерель], состоящие из корпускул, скорость которых может быть больше, чем 0,9 скорости света, катодные лучи, весьма большой проникающей способности, которая падает всего на половину при пробеге воздушного слоя, толщиной в метр.

Неотклоняемые лучи  $\gamma$  (Виллар), сильно проникают сквозь материю и ослабляются меньше, чем на половину, после прохождения через слой свинца толщиной в 1 см.; по своим свойствам они весьма сходны с X-лучами, от которых они отличаются по своей природе, не больше, чем голубой свет от красного.

Эти три излучения меняются в своих свойствах, смотря по источнику радиоактивности, и находятся между собой в переменных отношениях; даже данным элементом излучаются не обязательно все три сорта лучей (например, полоний испускает заметным образом лишь  $\alpha$ -лучи).

Пьер Кюри обнаружил, что вся получаемая энергия, измеряемая калориметром с поглощающими стенками, имеет громадную величину, не зависящую от температуры. Запаянная трубочка с радием развивает в стационарном состоянии 130 калорий в час на грамм радия. Можно сказать, что она дает в течение двух дней, не испытывая никаких ощутительных изменений, количество тепла такое, какое дало бы сожженное без остатка количество угля, равное взятой массе радия. После этого является понятной мысль искать в явлениях радиоактивности подлинного источника тепла, излучаемого солнцем и звездами.

106.—Радиоактивность указывает на распад атома.— Пьер и Мария Кюри заметили (1899), что пластинка из какого-нибудь твердого вещества, помещенная в тот же сосуд, где находится содержащая радий соль (при чем между пластинкой и солью может быть воздушный промежуток), делается сама радиоактивной: такая наведенная радиоактивность, не зависящая от вещества пластинки, постепенно спадает, когда пластинка перестает подвергаться действию радия и практически делается равной нулю, спустя уже день. Резерфорд обнаружил такое же свойство у тория, который вызывает несколько более стойкую наведенную активность.

Наведенную радиоактивность можно получить во всех случаях, когда твердая стенка омывается газом, выделяющимся из радиоактивного препарата. Резерфорд заподозрил, что радий и торий непрерывно выделяют из себя настоящие газовые эманации. Высасывая воздух из сосуда, где он несколько дней соприкасался с солью тория, Резерфорд убедился, что воздух остается проводящим, как будто бы в нем самом сохранилась причина, могущая производить ионизацию. Такая временная ионизация постепенно убывает в геометрической прогрессии, уменьшаясь приблизительно на половину в течение одной минуты. То же самое наблюдается у воздуха, находившегося над солью радия, только спадание активности оказывается более медленным—на половину активность уменьшается в промежуток времени, равный 4 дням.

Резерфорд предположил, что радиоактивность какого-нибудь вещества указывает не только присутствие

атомов этого элемента, но также и то, что они исчезают, преобразуются в атомы другого рода. Например, радиоактивность радия указывает на разрушение атомов радия, одновременно обнаруживая нарожение атомов эманации, и если данная масса радия нам кажется неизменной, то это только потому, что наблюдения наши не захватывают достаточного промежутка времени. Радиоактивность эманации указывает на разрушение атомов этого газа, приблизительно одного из двух в продолжение 4 дней, при чем нарождаются атомы нового вещества, которое появляется в виде твердого остатка на предметах, бывших в соприкосновении с эманацией. Атомы этого осадка умирают в свою очередь, в пропорции 1 на 2 приблизительно в течение получаса, и это объясняет упомянутые явления наведенной радиоактивности, и т. д.

Гениальные предвидения Резерфорда оправдались. Сумели получить газ—эманацию радия, выделяемую в количестве 0,1 кубического миллиметра в течение дня одним граммом радия. Этот газ сжижается при  $-65^{\circ}$  и затвердевает при  $-71^{\circ}$  (давая люминесцирующее твердое тело). Химически он инертен, подобно аргону, и, следовательно, одноатомен; его плотность (Рамзай) и скорость его истечения из маленького отверстия (Дебьерн) позволяют приписать ему атомный вес 222; эманация имеет своеобразный линейчатый спектр (Резерфорд). Одним словом, это подлинный элемент, принадлежащий к группе аргона; если угодно, его можно было бы назвать радон<sup>1)</sup>. Но это опять-таки своеобразный элемент, из атомов которого как будто бы самопроизвольно распадается в течение 4 дней (точнее, 3,84) половина. В первый раз здесь мы натолкнулись на элемент, точнее на атом, который может рождаться и умирать.

<sup>1)</sup> Эманации тория и актиния также суть инертные газы, подобные аргону; их можно было бы назвать торон и актион (названия эти были предложены М. Кюри и Резерфордом). (Рамзай предложил называть эманацию радия иттоном с химическим знаком *Nt*. Перев.)

Трудно себе представить, чтобы сам радий не подвергался бы такому же распадению, по мере того, как из него рождается радон, а именно в количестве 0,001 доли миллиграмма на грамм в течение суток. Короче говоря, мы принуждены представлять, что радиоактивность указывает на превращение атома в другой атом, или в несколько других атомов.

Превращения эти происходят прерывно. Мы не видим ничего промежуточного, переходного между радием и радоном; перед нами атомы радия и атомы радона, но нельзя указать никакого вещества, которое уже перестало быть радием и еще не стало радоном. Равным образом, пока мы можем обнаруживать присутствие радона, он сохраняет свои свойства, каков бы ни был его „возраст“; в частности он продолжает распадаться наполовину в течение 4 дней. Превращения должны случаться, то с одним атомом, то с другим, внезапно, как бы в результате какого-то взрыва; во время таких взрывов, очевидно, атомы и дают излучения.

Когда мы говорим, например, что радиоактивность урана есть его атомное свойство, мы должны помнить, что радиоактивность обнаруживают атомы распадающиеся, а не атомы урана, продолжающие существовать, как таковые (число распадающихся атомов, конечно, пропорционально массе урана, имеющейся налицо в данный момент). Атом радиоактивен только в момент своего разрушения.

107.—Происхождение гелия.—Не так легко было бы принять воззрения Резерфорда, если бы в результате превращений не оказалось никакого известного нам химического элемента. Но как раз Рамзаю и Содди удалось доказать, что в запаянном сосуде, содержащем радий, непрерывно образуется в возрастающем количестве гелий <sup>1)</sup> (что предвидели Резерфорд и Содди). Это опытное подтверждение сделало несомненной возможность превращений атомов, происходящих сами собой (1903).

---

<sup>1)</sup> Лучше было бы назвать его гелионом по аналогии с созвучными названиями газов группы аргона.

Известно, что  $\alpha$ -частицы имеют массу порядка массы атомов. Говоря точнее, отношение  $\frac{e}{m}$  остается для них постоянным, каков бы ни был элемент, дающий  $\alpha$ -лучи, и оказывается всегда приблизительно в два раза меньшим, чем то же отношение для ионов водорода в явлении электролиза. Следовательно, атомы эти могли бы принадлежать элементу с атомным весом 2; но они могут оказаться (Резерфорд) также и атомами гелия, несущими двойной элементарный заряд. Резерфорду и Ройсу (Roxds) удалось доказать последнее непосредственно: они запаивали некоторое количество радона в весьма тонкой трубочке (толщина была порядка в 0,001 миллиметра; сквозь стенки этой трубочки не могли проходить при обыкновенной температуре молекулы газа (что было проверено специально для гелия), но через них легко проходили  $\alpha$ -лучи, испускаемые радонам. В этих условиях как раз и обнаружили присутствие гелия во внешнем сосуде, в который проникали эти лучи. Таким образом:  $\alpha$ -частицы суть атомы гелия, выбрасываемые со скоростью от десяти до двадцати тысяч километров в секунду.

108.  $\alpha$ -лучи. Атомный вес радия почти в точности равняется сумме весов радона и гелия. Следовательно, в своем превращении атом радия распадается на-двое: на атом гелия и на атом радона; причем в момент взрыва отбрасывается в сторону с громадной скоростью атом гелия; а, следовательно, в противоположную сторону должен отлететь с тем же количеством движения атом радона (явление, аналогичное отдаче орудия при выстреле). Отсюда легко вычислить наибольшую скорость частицы радона, которая будет несколько сот километров в секунду.

Я не вижу какого-либо принципиального различия между этими частицами: можно рассматривать медленные  $\alpha$ -лучи, образованные атомами радона (аналогичные лучам Гольдштейна) и  $\alpha$ -лучи, образованные атомами гелия. Я еще возвращусь к этому вопросу.

109. — Превращение не есть химическая реакция.—Когда впервые зашла речь о распадении радия на гелий и радон, то встал естественный вопрос, почему нельзя видеть в этом явлении химической реакции, развивающей, правда, гро-

мадное количество тепла, но не отличающейся принципиально ничем от реакций в собственном смысле. Нельзя ли рассматривать радий, как соединение, диссоциирующее на радон и гелий?

От такого взгляда пришлось отрешиться, когда вспомнили, что на распадение радия не влияют никакие факторы, ускоряющие течение химических реакций. В большинстве случаев достаточно повысить температуру на десяток градусов, чтобы удвоить скорость реакции. Продолжая этот расчет, мы могли бы сказать, что повышение температуры на  $300^{\circ}$  ускорит реакцию в миллиард раз. Но ни теплота, развиваемая радием, ни скорость распада радона несколько не меняются при воздействии температур значительно более высоких.

Этот результат можно обобщить. Нет никакого средства изменить неуклонное течение радиоактивных превращений. Бессильными оказались тепло, свет, магнитное поле, конденсация или крайнее разведение радиоактивного вещества (что означало бы или интенсивную или очень слабую бомбардировку  $\alpha$ -и  $\beta$ -частицами). Распадение имеет место в самой глубине атома, в его ядре, месте чрезвычайного сгущения материи, существование которого мы установили выше (§ 95), и все наши попытки воздействовать на эти превращения влияют на них не больше, чем процессы эволюции, совершающейся на отдаленной звезде. Прибавим еще, что, повидимому, взрывы всех атомов одного и того же сорта происходят тождественно, так что вылетающим  $\alpha$  (или  $\beta$ ) частицам сообщается одна и та же скорость.

110. — Атомы не стареют. — Можно идти далее и утверждать, что в невообразимо малом атомном ядре можно предугадать существование чрезвычайно сложной системы.

Мы сказали, что каков бы ни был возраст данной массы нитона, половина ее исчезнет через четыре дня. Следовательно атомы не стареют, так как всякий из них, избежавший превращения, сохраняет 1 шанс против двух, что он проживет еще и следующие 4 дня.

Подобным образом, может оказаться, что в случае, когда мы имеем соединенные между собою трубкой с краном два баллона, наполненные смесью кислорода и азота, находящейся в состоянии статистического равновесия, молекулярное

движение отведет в одну сторону все молекулы кислорода, а в другую молекулы азота, и нужно было бы только повернуть кран, чтобы получить два газа отдельно друг от друга. Кинетическая теория позволяет вычислить то время  $T$  (весьма значительное, если велико число молекул газа), по истечении которого шанс за такое разделение будет 1 против двух. Рассмотрим теперь громадное число таких пар баллонов. В течение промежутка времени  $T$ , сколько бы времени ни протекло с начала нашего наблюдения <sup>1)</sup>, самопроизвольное разделение газа будет иметь место в половине имеющихся на-лицо баллонов: закон явления такой же, как в случае радиоактивных элементов.

Эта модель имеет своей целью пояснить, что и в атомном ядре (сравниваемом нами с газовой смесью, наполняющей пару наших сосудов) может существовать состояние статистического равновесия, определяемого большим числом неправильно меняющихся параметров, как то имеет место для массы газа в состоянии равновесия, или для излучения, наполняющего изотермическую оболочку.

Когда же случайно в ядре получатся неустойчивые конфигурации, происходит катастрофа, атом взрывается, как взлетает на воздух склад динамита от действия малой искры.

Мне не нужно говорить, что законы случая, найденные для эманаций радия или тория, суть законы, общие для всех атомных превращений<sup>2)</sup>. Всякий радиоактивный элемент имеет соответственный период, или время, в течение которого половина данной массы элемента подвергается превращению. Период этот для радия равняется приблизительно 1800 годам [Болтвуд (Boltwood)], так что, если предположить, что в 1900 году мы запаляли трубочку с 2 гр. радия, то, вскрыв ее в 3700 году, мы найдем в ней всего только

<sup>1)</sup> Не имеет значения, например, то обстоятельство, что в данный момент, в одной паре сосудов почти произошло разделение газов; в следующий момент оно может нарушиться, так как возвращение к состоянию смеси является, разумеется, более вероятным для системы, частично разделившейся на составные части (Ср. Борель. Случай 174—182).

<sup>2)</sup> Но случайные обстоятельства, находящиеся и во-вне, могут доставить энергию, достаточную для разрушения системы, довольно устойчивой: например, проникающая радиация (ультра X), исходящая от земли. Недавно я развивал эту теорию в *Ann. de Phys.* 1919.

1 гр. радия, (а кроме него 3 дециграмма гелия и 7 дециграммов свинца). То, что мы сказали, можно выразить и иначе; а именно, как показывает нетрудный подсчет, в одну секунду исчезает около  $\frac{1}{100\,000\,000\,000}$  доли (точнее  $1,2 \cdot 10^{-11}$ ) данной массы радия.

111. — Радиоактивные ряды.—Удалось определить периоды (для радона, даже раньше, чем сумели его изолировать) около тридцати новых элементов, получающихся в результате последовательных превращений урана или тория. Есть период, который меньше  $\frac{1}{500}$  доли секунды (вероятно, возможны и еще более короткие периоды); другие исчисляются миллиардами лет.

Элементы, жизнь которых продолжительна, встречаются на земле в большом количестве, и такой обыденный элемент, как железо, будь он радиоактивным, имел бы колоссальный период, даже по сравнению с миллиардом лет. Ниже приводится таблица периодов  $T$  для элементов, происходящих от урана.

Уран..... $5 \cdot 10^9$  лет.

↓

Уран  $X_1$  + гелий.....24 дня.

↓

Уран  $X_2$  +  $\beta$ .....1,5 мин.

↓

Уран II +  $\beta$ ..... $2 \cdot 10^6$  лет.

↓

Ионий + гелий..... $10^5$  лет.

↓

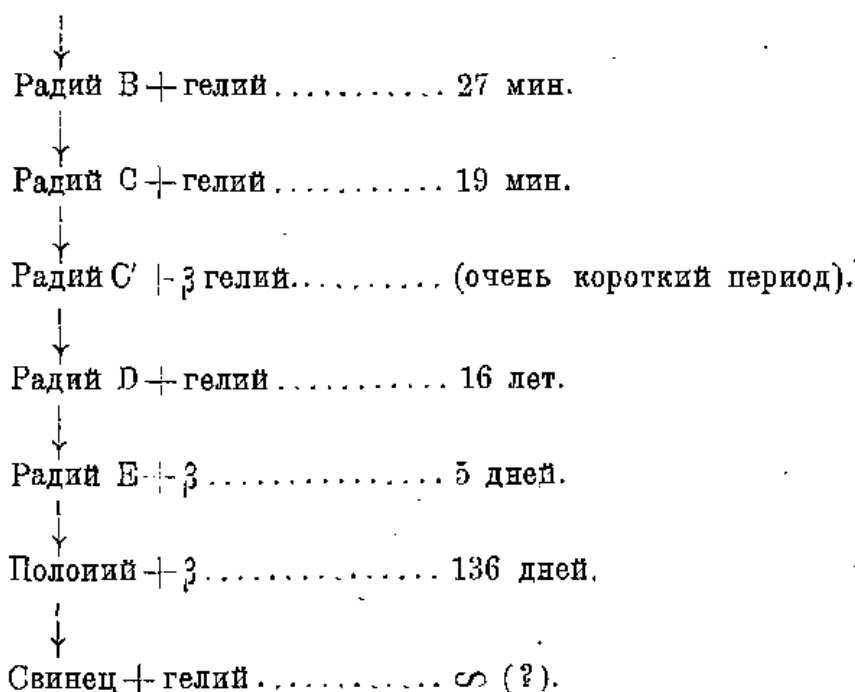
Радий + гелий.....1800 лет.

↓

Радон + гелий.....3,85 дня.

↓

Радий A + гелий.....3 мин.



Возможны и разветвления, ведущие к образованию побочных серий <sup>1)</sup>. Другими словами, один и тот же атом может испытать, вследствие каких то случайностей, обусловленных процессами внутри его, то или иное превращение.

Мы знаем, например, что в один и тот же момент атом урана имеет 9 шансов из 10 испытать катастрофу, ведущую к образованию иония и 1 шанс из 10 испытать катастрофу, влекущую за собой образование актиния; следовательно, данная масса урана преобразуется на 0,9 в ионий и на 0,1 в актиний.

Весьма часто продуктом атомного распада является гелий <sup>2)</sup> (ядро которого, повидимому, чрезвычайно устой-

<sup>1)</sup> Вероятно, от урана III ответвляется ряд, заканчивающийся актинием.

<sup>2)</sup> Припомнив закон Прюта, мы должны предположить, что ядро гелия состоит из 4 ядер водорода, соединенных между собою при помощи 2 корпускул, так, что общий заряд  $\alpha$ -частицы оказывается равным 2 единицам (Резерфорд). Тогда несколько объясняется и устойчивость такой конфигурации. (См. прибавление).

чиво). Это обстоятельство, быть может, несколько объясняет, почему разности между двумя следующими друг за другом элементами (литием и бором, углеродом и кислородом, фтором и натрием и т. д.) в точности равняются величине атомного веса гелия, т. е. 4.

Но я не думаю, чтобы гелий был элементом, единственным в своем роде. Другие ряды превращений дают меньшие разности, равные атомному весу водорода или небулия. С другой стороны, возможно, что радиоактивный элемент, испускающий лишь  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи, выбрасывает из себя атомы более тяжелые, чем атомы гелия, может быть принадлежащие к знакомым вам, вроде, например, атомов меди, но только мы не можем узнать об этом, по причине, которая для нас вскоре будет понятна.

112.—Космогония.—Когда тяжелые атомы распадаются, то продуктами их распада являются легкие атомы. Если возможно и обратное превращение, если образуются тяжелые атомы, то это должно иметь место в центре небесных тел, где колоссальные температуры и давления благоприятствуют проникновению новых атомных ядер в образования, уже соединенные ранее из первичных ядер <sup>1)</sup>.

Я усматриваю веский довод в подтверждение этой гипотезы в том, что анализ горных пород, составляющих земную кору в среднем дает высокое значение для их радиоактивности. Если бы радиоактивные атомы так же часто встречались и на пути к земному центру, сохраняя ту же продолжительность жизни, как и вблизи земной поверхности, земля должна была бы быть в 100 раз более радиоактивной, чем это нужно для объяснения внутренней теплоты земли. Поэтому предполагают, что радиоактивные атомы находятся лишь в поверхностных слоях. Мне это представляется странным, так как более естественным было бы ожидать, что радиоактивные атомы, как более тяжелые, должны собираться в громадном количестве, именно в центре земли. Таким образом, пришлось бы принять, что земля должна весьма быстро нагреваться, или же сделать

<sup>1)</sup> Такую гипотезу высказала одновременно со мною М. Кюри (1912), но несомненно, что она приходила в голову и многим другим физикам.

предположение, что в глубоких слоях идет образование тяжелых атомов, или что средняя продолжительность жизни атомов там возрастает.

Быть может, процесс медленной конвекции переносит тяжелые атомы к поверхности, где они подвергаются распаду; при этом излучается тепло, а потери светила (через испускание положительных лучей, корпускул, мельчайших частиц пыли, отталкиваемых лучами света, наконец потеря через самое лучеиспускание) непрестанно компенсируются как со стороны потери материи, так и энергии падением на него большого количества пыли, ниспадающей в мировом пространстве, образовавшейся в результате распада атомов и состоящей из корпускул и остатков атомов. Вселенная проходит тот же бесконечный цикл и остается, как то полагает Аррениус, статистически идентичной самой себе <sup>1)</sup>.

113.—Бомбардировка атомов.—Проникновение  $\alpha$ -лучей в материю дает нам важные сведения об атомах и об особенных свойствах, которыми обладают частички, несущиеся с громадными скоростями, свойственными этим лучам.

Важно то, что  $\alpha$ -лучи могут пройти по прямой линии, без отклонения в сторону, слои воздуха толщиной в несколько сантиметров, или сплошные металлические пленки, например, из алюминия или слюды, толщиной в 0,01—0,05 миллиметров.

Если мы будем понимать величину атомного диаметра в смысле кинетической теории (= диаметр сферы удара), то в твердом теле—в алюминии или слюде—атомы должны быть прижаты друг к другу не менее, чем отдельные ядра в кучке дроби. Нельзя представить себе, что частички гелия пробираются через промежутки между атомами, а тогда мы должны допустить, что они проходят сквозь атомы или, точнее, через пространства, занятые кружающимися около ядра

---

<sup>1)</sup> После того, как я написал эти строки, я заметил, что может быть высказана теория совсем другая. Наши радиоактивные элементы распадаются не от внутренних причин, а вследствие поглощения атомом ультра X-лучей, испускаемых землей. Энергия выделяется при образовании тяжелых атомов, вследствие сгущения легких атомов. Этот процесс имеет место на небесных телах, и этим объясняется лучеиспускание звезд (Ann. de Phys. 1919 и Revue du Mois 1920).

корпускулами (103), которые и не позволяют атомам сблизиться на расстояние меньшее диаметра сферы удара. Рассчитывая на основании плотности алюминия, можно сказать, что  $\alpha$ -частица до своей остановки пройдет сквозь тысячи атомов алюминия. Не следует особенно удивляться этой цифре; нужно только вспомнить, что начальная энергия такого атомного „снаряда“ в 100 миллионов раз больше, чем энергия молекулы, находящейся в обычном тепловом движении. Тем не менее металлические пленки представляются в результате этой бомбардировки неизменными.

Позволительно распространить этот вывод на отдельные атомы, и возможно представить себе, что два атома, сталкивающиеся между собой с достаточной скоростью, пронизывают друг друга, при чем в структуре их не происходит никаких разрушений <sup>1)</sup>. Это допущение представляется совершенно понятным, если мы припомним, как мал объем, занимаемый на самом деле материей атома (§ 94); если бы какое-нибудь небесное тело вошло с громадной скоростью в пределы солнечной системы, ограниченные, допустим, орбитой Нептуна, то невелики шансы того, что оно непременно встретится с солнцем; если скорость относительного движения будет чрезвычайно велика, то сила притяжения не произведет заметного действия, и в конечном счете ни звезда, ни солнце не будут практически отклонены с своего пути. Равным образом крайняя малость атомного ядра делает крайне малой вероятность столкновения ядер. Однако могут быть сдвинуты с своего места несколько периферических корпускул, так что в результате несущееся тело оставит за собою след из ионов.

В результате такой ионизации  $\alpha$ -лучи при проходе через материю постепенно теряют свою скорость. Представляется неожиданным, что свойства частиц перестают проявляться в тот момент, когда скорость еще будет очень велика (более 6000 километров в секунду).

Представим себе в воздухе крохотное зернышко полония; испускаемые им  $\alpha$ -лучи резко перестают действовать в тот момент, когда они достигают поверхности сферы,

---

<sup>1)</sup> Пуля, выпущенная из ружья с достаточно большой скоростью, пронизывает человека, не причиняя ему особенного вреда.

описанной из центра зернышка, и имеющей радиус в 3,86 см. Вокруг зернышка радия, находящегося в стационарном состоянии (т.-е. содержащего в предельных пропорциях последовательные продукты его распада) можно определить границы пяти концентрических сфер, радиусы которых заключаются между 3 и 7 сантиметрами <sup>1)</sup>).

Сначала думали, что этот факт указывает на существенное различие между  $\alpha$ -лучами и положительными лучами в трубках Крукса, скорость которых равняется всего нескольким сотням километров, но которые тем не менее летят на расстояние в несколько дециметров длины. Но, ведь, несколько дециметров длины в трубке Крукса эквивалентны нескольким тысячным миллиметра в обыкновенном воздухе. В настоящее время полагают, что проионизирующая способность, являющаяся функцией скорости, весьма быстро убывает, когда скорость приобретает значение меньшее, чем некоторая величина (еще не вполне точно определяемая в различных случаях); эта величина называется критическим значением скорости; например, частица, летящая со скоростью около 5000 километров в секунду, не может прорезать слой воздуха толщиной более, чем  $\frac{1}{4}$  миллиметра.

Однако, на конце своего пробега, частица производит сильную ионизацию, замечается и сильное рассеяние частиц; наконец, медленно движущаяся частица оказывается не в состоянии пробить „броню“ атома и тогда отталкивается от него, как обыкновенная молекула газа. По этим соображениям, я утверждал, что в случае, когда атомный взрыв выбросил бы из недр атома атом какого-нибудь обычного тяжелого элемента, мы могли бы этого не заметить. Перед нами был бы случай скрытого превращения. По тем величинам энергии, которые определены до сих пор, пред-

---

<sup>1)</sup> В горных породах величина пробега делается микроскопической, но тем не менее, разумеется, атомной бомбардировке обязаны своим происхождением маленькие круглые пятнышки („дворики“), наблюдаемые вокруг маленьких слабо радиоактивных кристалликов, включенных в некоторые породы слюды. По степени почернения породы в местах этих пятнышек Джолли и Резерфорд вычислили, что на образование таких „двориков“ нужно несколько сотен миллионов лет.

ставляется ясным, что в результате распада лишь легкие атомы могут получить достаточную скорость и энергию, чтобы иметь заметную величину пробега в воздухе; например, мы не могли бы открыть вылетевшего в результате распада атома меди.

### Счет атомов.

114. — Сцинтилляции. — Заряд  $\alpha$ -частиц. Сэр В. Крукс обнаружил, что флюоресценция, вызываемая  $\alpha$ -лучами в веществах, на которые они падают, разрешается, при наблюдении в лупу, в свечение, состоящее из отдельных звездочек, внезапно вспыхивающих и тотчас гаснущих, которые появляются то в одной точке экрана, то в другой, очевидно, там, где на экран попадает дождь быстро несущихся атомов; одним словом это явление обозначается, как сцинтилляция (от *scintilla* — искра). Крукс тотчас же предположил, что каждая отдельная искорка обозначает то место, где в экран ударяется один из летящих атомов, и, таким образом, здесь перед нами впервые явилась возможность воспринимать эффект единичного атома. Другими словами, не видя снаряда, мы видим пожар в том месте, куда он попал.

С другой стороны, Резерфорд измерял при помощи Фарадеева цилиндра, положительный заряд  $q$ , который выбрасывается вместе с  $\alpha$ -частицами, исходящими от данной массы полония, а затем (измеряя проводимость газа) определил положительные и отрицательные заряды  $-\frac{1}{2}Q$  и  $-Q$ , происходящие вследствие ионизации атомов воздуха, подвергающихся бомбардировке  $\alpha$ -лучей. Таким образом он нашел, что получаемая величина  $Q$  свободных зарядов почти в 100000 раз (94000) больше заряда  $\alpha$ -частицы.

Комбинируя оба способа, Регенер попробовал снова определить молекулярные величины. Он считал сцинтилляции, получающиеся внутри некоторого телесного угла от воздействия данного препарата полония, а отсюда высчитал полное число частиц, выпускаемых в секунду этим препаратом (именно около 1800). С другой стороны, он нашел, что в секунду эти частицы освобождают в воздухе 0,136 электростатических единиц того и другого знака. Таким образом, для за-

ряда одной  $\alpha$ -частицы мы получаем  $\frac{0.136}{1800.94000}$ , то-есть  $8.10 \cdot 10^{-10}$ . Так как каждая частица несет два элементарных заряда, то величина одного из них должна быть равна  $4.10 \cdot 10^{-10}$ , что хорошо совпадает с данными, полученными другими способами.

115.—Электрометрический счет.—Несмотря на такое согласие, можно было еще сомневаться в том, равняется ли число сцинтилляций в точности числу частиц, выброшенных в результате атомных взрывов. Резерфорд и Гейгер расширили и углубили работы Регенера, найдя еще одно, весьма остроумное, средство для счета атомов.

В их опытах,  $\alpha$ -частицы исходят от тонкого радиоактивного слоя, нанесенного на поверхность пластинки (радий С), фильтруются диафрагмой из слюды (достаточно тонкой, так, чтобы они могли через нее пройти), а затем проходят в газ, заключенный (под малым давлением) между двумя обкладками конденсатора, поддерживаемыми при различных потенциалах, одна из которых соединена с чувствительным гальванометром. Каждая из летящих  $\alpha$ -частиц производит в газе вереницу ионов, которые движутся, сообразно своему знаку, к одному или к другому из электродов.

Если давление достаточно низко, а разность потенциалов достаточно велика, то каждый из ионов может получить в промежутке между двумя молекулярными столкновениями, скорость, необходимую для того, чтобы разбить молекулы, попадающиеся ему на пути, на ионы, которые, в свою очередь, могут производить ионизацию <sup>1)</sup>; это обстоятельство легко увеличивает в 1000 раз интенсивность разряда, какая была бы при наличии ионов, образованных лишь действием самой  $\alpha$ -частицы, а такой разряд уже может быть обнаружен движением стрелки электрометра <sup>2)</sup>. В таких условиях, удаляя на достаточное расстояние источник  $\alpha$ -частиц и ограничивая пучек, направляемый в конденсатор, диафрагмой с малым отверстием, можно обнаружить, что воздействие

1) Это явление было открыто Тоунсендом; им в настоящее время объясняют механизм искрового разряда.

2) Намеренно делая изоляцию несовершенной, можно быстро вернуть стрелку на нуль.

потока  $\alpha$ -частиц на электрометр разрешается в отдельные импульсы, повторяющиеся через неравные промежутки времени (от 2 до 5 в минуту), что опять таки с очевидностью указывает на атомную структуру  $\alpha$ -лучей.

Счет отдельных частиц этим методом производится еще с большей точностью, чем по методу едипцилляции, и числа, получаемые этими двумя способами, сходятся. Производя расчет на 1 гр. радия, Резерфорд нашел, что 1 гр. радия в стационарном состоянии (вместе с продуктами своего распада) испускает в секунду 136 миллиардов атомов гелия, что дает на долю самого радия 34 миллиарда  $3,4 \cdot 10^{10}$  частиц.

Устранив промежуточные приспособления Регенера, Резерфорд и Гейгер (H. Geiger) принимали поток  $\alpha$ -частиц исходивший от тонкого слоя радиоактивного вещества внутрь фарадеева цилиндра, при чем число частиц  $n$  было им с достаточной точностью известно (отрицательные  $\beta$ -частицы, будучи более подвержены действию магнитного поля, отклонялись в сторону и не попадали в цилиндр, вследствие наличия в надлежащем месте сильного поля).

Можно было определить величину  $\frac{q}{n}$  частного, полученного от деления положительного заряда  $q$ , обнаруженного при помощи фарадеева цилиндра, на число  $n\alpha$  — частиц; эта дробь оказалась равной  $9,3 \cdot 10^{-10}$  — таков оказался заряд одной  $\alpha$ -частицы. Отсюда получается величина электронного заряда  $4,65 \cdot 10^{-10}$ , а для числа Авогадро значение  $62 \cdot 10^{23}$

причем ошибка не превосходит 10 процентов <sup>1)</sup>.

---

1) Регенер недавно повторил эти опыты с  $\alpha$ -лучами, испускаемыми полонием, при чем он считал едипцилляции, получавшиеся на тонкой алмазной пластинке. Однако, его измерения величины заряда  $q$  представляются мне не вполне точными, причем не безынтересно отметить и причину этой неточности.

Именно, в методе Регенера предполагается неявно, что весь заряд, регистрируемый приемником, переносится  $\alpha$ -частицами. Но взрыв, который бросает  $\alpha$ -частицу в одну сторону, заставляет лететь в другую сторону остаток атома —  $\alpha$ -частицу. Мало-проникающие  $\alpha$ -лучи не будут оказывать влияния в установке Резерфорда (где между препаратом и

116.—Число атомов, составляющих определенную массу гелия.—Если мы знаем, как сосчитать  $\alpha$ -частицы, вылетающие в течение одной секунды из радиоактивного тела, то мы тем самым знаем, сколько атомов содержится в получившейся таким образом массе гелия. Мы можем определить эту массу, или ее объем, при данном давлении и температуре, а таким образом непосредственно определим и массу одного атома гелия. Главная трудность такого исследования состоит в том, чтобы собрать весь гелий и не примешать к нему никакого другого газа.

Измерения, произведенные сэром Дж. Дьюаром (Sir J. Dewar), а затем, в лучшей постановке, Болтвудом и Резерфордом, показали, что грамм радия в год производит  $156 \text{ мм}^3$  гелия. Учитывая количество продуктов распада, для одного радия мы получим величину  $39 \text{ мм}^3$ . Так как в секунду грамм радия выбрасывает 34 миллиарда атомов гелия, то для числа молекул гелия, содержащихся в этом объеме, мы имеем выражение  $34 \times 86400 \times 365$  миллиардов.

Число  $N$  одноатомных молекул гелия, составляя грамм-молекулу гелия, займет объем в 22400 кубнческ. сантиметра, откуда

$$N = \frac{34.86400.365.22400}{0,039} \cdot 10^9 = 62.10^{22}$$

М. Кюри и Дебьерн определили массу гелия, получающуюся от распада полония <sup>1)</sup>.

приемником есть тонкая пленка). Но действие их может сказаться в установке Регенсра (при крайней степени разрежения и при отсутствии экранчика). Возможно, что  $\alpha$ -частицы не производят свечения: может быть, они заряжены положительно (как и всякий быстро летящий атом), хотя заряд такой частицы может и не равняться двум единицам, как у гелия. В конечном счете, не представляется возможным считать величину  $4,8 \cdot 10^{-16}$ , полученную Регенером абсолютно верной.

<sup>1)</sup> Выбор этот нужно признать удачным, так как здесь явления представляются более простыми:—во-первых, полоний является конечным членом радиоактивного ряда (он испытывает одно только превращение), а во-вторых, вследствие отсутствия газообразной эманации в пространстве, где происходит радиоактивное разложение (в этом пространстве  $\alpha$ -частицы останавливаются только стенками), можно пренебречь  $\alpha$ -частицами, поглощенными стеклом; таким образом, не приходится тратить труда на извлечение гелия, окклюдированного стеклом.

Счет  $\alpha$  частичек, как и в серии опытов Резерфорда и Гейгера, производился по наблюдению сцинтилляций и отклонений электрометра. Эти отклонения записывались на ленте, при чем были приняты меры к тому, чтобы импульсы отделялись друг от друга промежутком времени достаточным, чтобы не налагаться друг на друга. На ленте в момент движения электрометра получались зубчики, которые и можно было считать,—приложенный рисунок вполне объясняет дело <sup>1)</sup>. Объем выделившегося гелия был



Рис. 14.

0,58 мм<sup>3</sup>. Из этой первой серии наблюдений получается для  $N$  значение  $70 \cdot 10^{22}$ . Среднее из двух наблюдений:

$$66 \cdot 10^{22}$$

хорошо согласуется с значением, полученным другими способами.

117.—Число атомов, составляющих данную массу радия.—Число выпущенных частиц указывает как число появившихся атомов гелия, так и число исчезнувших атомов начальной субстанции. Если бы мы сумели определить, какая доля грамм-атома начального вещества исчезла, мы могли бы определить массу одного атома этого тела, а следовательно, и другие молекулярные величины.

В случае радия мы имеем все необходимые для вычисления данные; мы знаем величину грамм-атома 226,5 и расход  $\alpha$ -частиц в секунду  $3,4 \cdot 10^{10}$  на грамм. Таким образом грамм-атом радия испускает в секунду  $226,5 \cdot 3,4 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -частиц. С другой стороны, мы знаем (§ 110), что из  $N$  атомов радия в секунду исчезает  $N \cdot 1,2 \cdot 10^{-11}$ , откуда имеем уравнение

$$N \cdot 1,2 \cdot 10^{-11} = 226,5 \times 3,4 \cdot 10^{10}$$

откуда

$$N = 64 \cdot 10^{22}.$$

<sup>1)</sup> Рисунок взят из позднейшей работы Резерфорда и Гейгера, где содержится описание весьма точного счета радионных частиц.

118.—Кинетическая энергия  $\alpha$ -частицы.—Если, как то имеет место в случае радия, известна кинетическая энергия и скорость  $\alpha$ -частицы, то мы можем определить новым способом массу атома гелия, а отсюда и другие молекулярные величины.

Кинетическую энергию можно с точностью до нескольких процентов (относящихся на счет проникающих частиц  $\alpha$  и  $\beta$ ) вычислить из непрерывно выделяющейся теплоты (Кюри). Пусть  $u_1, u_2, u_3, u_4$ —начальные скорости (по определению Резерфорда) для четырех серий  $\alpha$ -частиц, испускаемых радием, в условиях стационарного режима.

Тогда, приблизительно, считая, что радий развивает в час (3600 сек.) 130 калорий на грамм и что масса 1 атома гелия  $= \frac{4}{N}$ , будем иметь:

$$\frac{1}{2} - \frac{4}{N} \cdot 3,4 \cdot 10^{10} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2) = \frac{120,4 \cdot 18 \cdot 10^7}{3600}$$

т.е. для  $N$  получится значение, близкое к  $60 \cdot 10^{22}$ .

Что касается индивидуальной энергии  $\alpha$ -частицы, то она, оказывается, порядка  $\frac{1}{100\,000}$  эрга.

119.—Можно сделать видимым путь всякой  $\alpha$ -частицы.—Наблюдение спинцилляций позволяет нам обнаруживать эффект, произведенный каждым из атомов гелия, образующих  $\alpha$ -частицы. Однако, мы пока не знаем, как этот атом летел; можно предполагать только, что траектория его приблизительно прямолинейна (известно, что  $\alpha$ -лучи рассеиваются весьма мало); мы знаем, что этот путь отмечен цепью ионов, получаемых вследствие разбивания попутных атомов. Вместе с тем нам известно, что в атмосфере, пересыщенной водяными парами, всякий ион оказывается зародышем, на котором осаждается капелька видимых размеров (§ 99). Ч. Т. Р. Вильсон, который открыл это явление, сумел извлечь из него весьма остроумный способ сделать видимым путь несущейся  $\alpha$ -частицы.

Маленькое зернышко радия, расположенное на кончике тонкой проволоки, помещается в сосуд, наполненный насыщенным водяным паром; этот пар можно подвергнуть расширению, которое, вследствие охлаждения, повлечет за собой конденсацию. Почти в этот же момент производится искра, которая освещает внутренность сосуда. В таком слу-

чае виден ряд белых прямолинейных следов, расходящихся от радиоактивного зернышка, которые можно сфотографировать. Эти следы представляют собой цепи маленьких капелек, сконденсировавшихся на ионах, образовавшихся на пути  $\alpha$ -частиц, в промежуток времени от расширения до искрового разряда (Рис. 15).

Если мы посмотрим на эту фотографию несколько внимательнее, то увидим, что траектории  $\alpha$ -частиц не представляют в точности прямых линий; они заметно искривляются

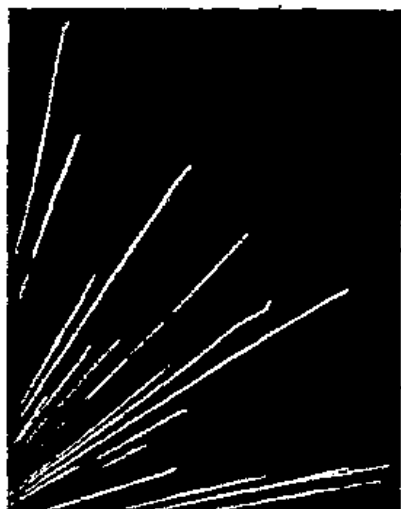


Рис. 15.

на последних миллиметрах пробега  $\alpha$ -частицы, а иногда дают резкие изломы (несколько изломов видно на нашем рисунке). Это происходит от того, что  $\alpha$ -частица испытывает при прохождении через атом отклонение, хотя и незначительное, но все-таки не равное нулю; эти отклонения, складываясь или вычитаясь иррегулярно, обуславливают собой изгибы траектории. Наконец, в редких случаях (в редких—вследствие крайней малости ядра) случается, что ядро, в котором сконцентрирована вся масса  $\alpha$ -частицы, почти сталки-

вается с ядром атома; тогда внезапно и обнаруживается значительное отклонение. Тогда и ядро, испытывшее удар, делается в свою очередь ионизующим снарядом, траектория которого, очень короткая, видна на фотографии, в виде отрезка или шпоры <sup>1)</sup>.

Ч. Т. Р. Вильсон, совершенствуя свой метод сгущения капелек, мог сделать видимым и путь, по которому идут ионизующие корпускулы ( $\beta$  лучи и катодные лучи).

<sup>1)</sup> Отсюда можно извлечь метод, позволяющий установить довольно точно соотношение между размерами атома и его ядра. Нужно для этого знать, сколько в среднем могло быть отдельных ударов на данной траектории  $\alpha$ -частицы, которая пронизывает приблизительно известное число атомов. Исследование фотографий Вильсона указывает, повидному, что столкновение ядер происходит приблизительно в одном

Явление делается весьма интересным, когда мы наблюдаем вторичные лучи (мало проникающие и сильно рассеиваемые), происходящие от испускания корпускул атомами, подвергаемыми действию  $\gamma$ -лучей или X-лучей. Искривление траекторий делается тогда весьма заметным; кроме того, — ионизирующая способность этих агентов значительно меньше, чем для  $\alpha$ -лучей, а поэтому можно разглядеть образующиеся на ионах капельки в отдельности и таким образом видеть след каждого отдельного ионизирующего удара. Фиг. 16,

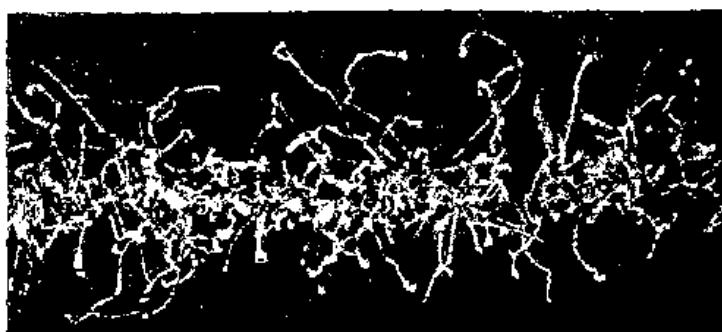


Рис. 16.

представляющая фотографию проходящего в воздухе пучка X-лучей, показывает, что первоначальная ионизация производит весьма малое действие, и что почти все ионы образуются на искривленных траекториях различных вторичных лучей, которые получаются в результате этой первичной ионизации.

Изящество этих опытов Вильсона не нуждается, конечно, в комментариях.

---

случае на миллион прохождений  $\alpha$ -частиц сквозь атомы, а отсюда можно заключить, что диаметр атомного ядра значительно меньше, чем тысячная доля диаметра атома. Повидимому этот диаметр меньше, чем даже 0,0001 диаметра атома (меньше  $10^{-12}$  см.), как это следует из важных работ Резерфорда, который считал сцинтилляции, получающиеся на экране в результате удара сильно отклоненных  $\alpha$ -частиц (вследствие столкновения с ядром).

## В Ы В О Д Ы.

120. — Совпадение результатов.—Подойдя к концу нашей работы, вспомним те явления, которые позволили нам определять величины, важные в учении о молекулах; в итоге мы можем составить такую таблицу:

Я в л е н и я <sup>1)</sup> .	$\frac{N}{10^{21}}$
Внутреннее трение газов (по кинетической теории) .....	62 (?)
Распределение зерен разжиженной эмульсии по высоте .....	68
Распределение по высоте густых эмульсий .....	60
Броуновское движение: { Величина перемещений... ..	64
{ Вращение..... ..	65
{ Диффузия..... ..	69
Флюктуации плотности в густых эмульсиях..... ..	60
Критическая опалесценция..... ..	75
Голубой цвет неба..... ..	65
Рассеяние света в аргоне..... ..	69
Спектр черного тела..... ..	61
Заряд микроскопических частиц..... ..	61 (?)
Радиоактивные явления: { Заряд $\alpha$ -частиц..... ..	62
{ Образование геля..... ..	66
{ Исчезновение радия..... ..	64
{ Излучение энергии..... ..	60

Нельзя не удивляться, видя, как согласуются между собой результаты исследования столь различных явлений. Если мы вспомним, что одна и та же величина получается в результате варьирования условий и явлений, к которым прилагаются эти методы,—мы придем к заключению, что реальность молекул имеет вероятность, весьма близкую к достоверности.

<sup>1)</sup> В разрядку напечатаны явления, на основании которых, нужно надеяться, в будущем  $N$  может быть определено особенно точно.

Однако, хотя мы и убеждены в реальности молекул и атомов, все же мы должны быть в состоянии выразить данные видимой реальности, не прибегая к элементам, недоступным нашему зрению. Это мы можем сделать. Мы можем исключить величину  $N$  из тех 13 уравнений, которые служили для ее определения, и мы получим 12 уравнений, в которые входят только доступные чувствам данные; эти уравнения будут выражать связи, существующие между явлениями, на первый взгляд, совершенно между собой не связанными, как броуновское движение и голубой цвет неба, вязкость газов и спектр черного тела или радиоактивность.

Например, исключая молекулярные данные из уравнений черного излучения и из уравнения диффузии броуновского движения, мы получим соотношение, позволяющее сказать, как велика будет скорость диффузии зернышка, радиусом в 1 микрон, в воде, взятой при обыкновенной температуре, если известна интенсивность желтого луча в спектре излучения железа, исходящего из устья плавильной печи. Физик, стоящий с болометром перед печью в состоянии исправить ошибку другого физика, которая вкралась в его отчеты, когда он, глядя в микроскоп, отмечал движение зернышек эмульсии! И при этом ни слова не будет сказано о молекулах.

Однако, под предлогом научного пурнума, не следует избегать говорить о молекулах, при формулировке законов, которые никогда не могли бы быть получены без помощи представления о них. Такой прием был бы хуже, чем выдернуть подпорку у растущего растения; выражаясь образно, мы обрубили бы корни, которые питают растение и заставляют его расти.

Атомная теория торжествует. Многочисленные ее противники признают себя побежденными и одни за другими отрекаются от того недоверия, которое представлялось им долгие годы законным, без сомнения, было полезно для науки. Конфликты между благоразумием и смелостью, равновесие между которыми необходимо для медленного, но неуклонного научного прогресса, отныне будут разыгрываться в других идейных областях.

Но, видя самый триумф, мы замечаем, что из первоначальной формы этой теории исчезло то, что казалось в ней вполне определенным и абсолютным. Атомы уже не те извечно

существующие и неделимые элементы, чья окончательная простота когда-то ставила пределы возможностям. Теперь, представляя себе вполне отчетливо малость их размеров, мы чувствуем, как из этих атомов, полных внутренних движений, могут слагаться новые миры. Мы чувствуем себя в положении астрономов, охваченных волнением при созерцании в небесных пространствах, откуда луч света бежит до нас в течение тысяч лет, бледных туманностей, неизмеримо далеких млечных путей, которые своим слабым светом говорят, однако, о трепете жизни на звездах-гигантах. Природа великолепна и внутри атома и внутри туманности, и всякое новое средство к ее познанию показывает ее нам более широкой, более разнообразной, безгранично плодотворной, полной неожиданностей, прекрасной в ее непостижимом многообразии.

---

## П Р И Б А В Л Е Н И Е

(1921 г.)

Рои корпускул.—Мы знаем, что всякий атом, повидимому, состоит из ядра колоссальной плотности—положительного солнца, вокруг которого кружится рой малых отрицательных планет, тождественных между собой и тождественных с отрицательными электронами или корпускулами, которые, освобождаясь из атомов, образуют катодный поток или  $\beta$ -лучи. Однако, для того, чтобы такая система была устойчивой, необходимо, чтобы при ее движении не излучалась энергия; иначе атом будет менять свои свойства, сжиматься в своих размерах, корпускулы будут тесниться к ядру.

Мы знаем, что атом нейтрален; поэтому его ядро должно иметь столько же положительных единиц заряда, сколько в атоме отрицательных корпускул. Заряд положительного ядра, определяющий число планет, должен определять также конфигурацию атома, его стационарное состояние и все характерные свойства электронного роя. Если, таким образом, два различных атомных ядра имеют один и тот же заряд, их электронные рои будут тождественны и будут проявлять одни и те же свойства (одинаковые спектральные линии, сцепление, химическое родство). Хотя их массы могут быть различны, такие атомы будут занимать одно и то же место в системе классификации элементов; поэтому они и называются изотопами (Содди). Напротив, если атомы имеют разные заряды ядер, то они будут различны и в химическом отношении, хотя бы они имели и один и тот же вес (вспомут и свинец из тория, оба с атомным весом 208). Следовательно, не атомный вес, а заряд ядра характеризует атом, элемент в химическом смысле.

Можно определить этот заряд ядра или, что то же самое, число корпускул в рое. Для этого существуют два совершенно отличных друг от друга способа. Можно, во-первых, измерять степень рассеяния X-лучей, которая, очевидно, представляет собой суммарный эффект рассеяний, производимых в отдельности каждым электроном, возмущающим волну, которая проходит через него (Баркла). С другой стороны, можно измерять степень отклонения в сторону тех из  $\alpha$ -частиц, которые, проходя через тонкий металлический листочек, резко изламывают свою прямолинейную траекторию (это осуществлено в опытах Вильсона). Измеряемое в этих опытах рассеяние объясняется количественно, если представить себе, что центры встреченных  $\alpha$ -частиц на ее пути атомов суть точечные положительные заряды, при условии, что эти точечные заряды имеют определенную величину, которую также можно вычислить и притом с точностью, достигающей 1% (Резерфорд).

И тем и другим способом нашли, что число корпускул в рое приблизительно равно половине атомного веса, а при более внимательном изучении пришли к выводу, что число их равно номеру того места (не всегда вполне определенного), какое этому элементу указывает Менделеевская система. Становится вполне вероятным, что величина атомного заряда может увеличиваться на единицу, при чем не должно быть никаких пропусков; это значит, что рой при переходе от одного элемента к другому имеет одной корпускулой больше. Порядковый номер элемента получаемой таким образом серии равен числу корпускул, кружащихся вокруг ядра [ван-ден-Брак (Van-den-Broek)].

Закон Мозелея (Moseley) <sup>1)</sup> однозначно определяет для каждого элемента этот порядковый номер, глубокий смысл которого теперь для нас ясен.

Как известно, всякий элемент, подвергаемый бомбардировке катодными частицами, испускает X-лучи. Можно анализировать эти лучи спектроскопически, заставляя их

---

<sup>1)</sup> Убитого у Дарланелл.

„отражаться“ от плоскостей кристалла, которые представляют из себя сетку атомов (метод Брэгга); тогда оказывается, что кроме непрерывного спектра X-лучи дают указание на приблизительно монохроматическое излучение, которое называется „характеристическим“ для данного элемента. Наиболее проникающей из этих радиаций оказывается „радиация“  $K$ , она имеет длины волн самые мелкие из тех, которые испускаются атомами <sup>1)</sup> и может быть разложена на группу нескольких весьма тонких полос, при чем длина волны для различных элементов тем меньше, чем номер элемента выше.

Если мы выберем для каждого элемента определенную составляющую излучения  $K$  и корень квадратный из частоты ее колебаний отложим по оси абсцисс, а по оси ординат будем откладывать порядковые числа элементов, то обнаружим, что наносимые таким образом точки улягутся в точности на одной прямой <sup>2)</sup>; в этом состоит так называемый закон Мозелея. При этом приходится, в отношении атомных весов, считаться с теми отступлениями от периодического закона, которые указаны выше (напр. теллур и иод), а также считаться с тем, что в Менделеевской таблице до сих пор еще 5 клеток остаются пустыми 43, 61, 75, 85, 87) между водородом (№ 1) и ураном (92). Таким образом нужно открыть в этом интервале всего 5 элементов (каждый из которых может иметь еще и изотопы) <sup>3)</sup>.

Напишем в таком порядке, установленном вполне точно, серию элементов. Мы знаем, что мы найдем в определенной последовательности элементы, аналогичные ранее уже поставленным в списке. Повидимому, это объясняется тем, что периферическая конфигурация корпускулярных рядов ока-

<sup>1)</sup> До  $\frac{1}{50000}$  длины волны видимого света.

<sup>2)</sup> Прямая эта проходит несколько выше начала координат; можно сказать, что частота приблизительно пропорциональна квадрату порядкового номера.

<sup>3)</sup> Более точные исследования последнего времени (главным образом Костера) обнаружили несомненные отклонения от указанной в тексте прямолинейности. Эти отклонения удовлетворительно истолковываются в теории строения атомов Бора.

зывается приблизительно одной и той же, так что присоединение одной новой корпускулы, если она остается на поверхности, производит всякий раз аналогичное изменение в расположении прежних периферических корпускул. Но, быть может, прибавочный электрон под влиянием более глубоких слоев атома внедряется в глубь роя, вместо того, чтобы оставаться на внешней его части; тогда периферия, а следовательно и свойства атома изменятся мало (элементы редких земель?). В таблице, помещенной в конце книги, представлена система классификации и указаны аналогии элементов, расположенных по порядку, и таким образом резюмирована точная форма, в которой можно выразить теперь Менделеевский закон.

Теория Бора. — Мы понимаем теперь, что постольку, поскольку атом сохраняет определенные свойства, корпускулярный рой должен представлять из себя стационарную систему.

Но, допуская взаимодействие электрических масс по закону Кулона, классическая механика позволяет установить бесчисленное множество состояний, включая сюда в качестве предельного состояния, соединение планет с центральным ядром.

Если ограничиться рассмотрением водородного атома, то можно установить для корпускулы бесконечное число эллиптических орбит, все более и более сгущающихся по мере приближения к ядру.

Нужно, чтобы в действие вступили какие-то новые законы, которые позволили бы в атомной системе сделать какой-то отбор возможных состояний. На этот вопрос пролила много света теория Бора, получившая блестящие подтверждения на опыте.

Во-первых, Бор допускает, что из бесконечного ряда состояний, допускаемых законом Кулона и классической механикой, можно выбрать прерывный ряд режимов, при которых атом не излучает.

Эта серия состояний была вычислена только для атома с одной корпускулой (т.-е. для водорода или ионизованного гелия).

По Бору, возможны только такие орбиты, для которых постоянная площадей, умноженная на массу планеты <sup>1)</sup>, дает целое кратное от  $\frac{h}{2\pi}$  (где  $h$ —константа Планка). Если считать, что орбиты должны быть круговыми, то диаметры их окажутся пропорциональными квадратам ряда натуральных чисел. Наиболее устойчивой,—точнее говоря, единственно устойчивой,—из всех этих стационарных орбит, является самая малая из них, для которой внутренняя энергия атома оказывается наименьшей. Сам читатель мог бы вычислить без труда диаметр орбиты-минимум для водорода; он равен  $\frac{1}{10\,000\,000}$  мм. Это как раз та величина, которую мы предполагали ранее (§ 95).

Далее, Бор предполагает, что, в том случае, когда атом еще не находится в самом устойчивом состоянии, он может переходить внезапно в более устойчивое состояние, испуская в пространство количество энергии, равное разности энергий  $\Delta E$  в этих двух состояниях. Бор предполагает, что это излучение происходит в форме монохроматического света, частота которого равна дроби  $\frac{\Delta E}{h}$ . Оказалось, что таким образом можно вычислить, с большой точностью, серию частот водородных линий, притом не только для известной серии Бальмера, но и для инфракрасной серии Пашена, и для ультрафиолетовой серии, открытой Лиманом (Lyman), уже после появления работ Бора. Еще более поразительные подтверждения теории были получены для гелия, который, теряя одну корпускулу, путем ионизации, делается как бы водородом, т.-е. представляет из себя систему, в которой, как в водороде, одна корпускула вращается вокруг ядра, имеющего 2 единицы положительного заряда.

Эти замечания, весьма краткие, должны нам дать понять, что рой корпускул, в его наиболее устойчивом состоянии, находится на определенном расстоянии от ядра, причем размеры системы являются предопределенными: даль-

<sup>1)</sup> Или момент количества движения по отношению к притягивающему центру.

нейшее сближение ядра и корпускул, при котором атом был бы в стационарном состоянии, оказывается невозможным. Теперь мы познакомимся с системами, как бы обращенными, по отношению к только что рассмотренным, где тяготеют друг к другу относительно большие массы, геометрические размеры которых оказываются, однако, неожиданно величинами значительно меньшего порядка.

Ядра.—Давно подозревали (§ 94), а теперь обнаружили со всей точностью, после определения массы корпускулы и числа корпускул в разных рядах, что такие планетные рои, столь важные для свойств элемента (ибо они определяют притяжение и отталкивание атомов одного элемента атомами других—химическое сродство), имеют массу, по величине своей пренебрежимую, по сравнению с массой ядра, где сконцентрирована почти вся материя атома, за исключением какой-нибудь тысячной ее доли.

Обратим теперь внимание на ядро, обладающее значительной массой, но невообразимо малое по размерам. Факт громадной важности объясняет нам его структуру: здесь оправдывается закон Прюта. Каждый атом, точнее, каждое ядро, содержит целое число раз атом или, точнее, ядро водорода. Обозначим это водородное ядро, этот положительный протоатом через  $h$ , а через  $\beta$  корпускулу или отрицательный протоатом. Мы теперь знаем, что всю материю можно построить из протоатомов  $h$  и  $\beta$ .

Нужно дать название этим двум субстанциальным слагаемым. За отрицательным протоатомом можно оставить название корпускулы <sup>1)</sup>; положительный протоатом можно назвать нуклеон <sup>2)</sup>.

Ядро гелия —  $\alpha$ -частица, — которому можно дать формулу  $h_4\beta_2$ , — состоит из 4 нуклеонов  $h$ , связанных между собой двумя  $\beta$ -корпускулами, так что величина заряда ядра выходит в общей сложности равной двум единицам. Легко себе представить, что две корпускулы, помещенные в двух противоположных вершинах октаэдра, могли бы удерживать в

<sup>1)</sup> Название, предложенное Милликеном и, может быть, более удачное, чем отрицательный электрон.

<sup>2)</sup> Название, предложенное Ожером (Auger). Предлагалось также название протон.

остальных четырех вершинах 4 нуклеона  $h$ , которые могли бы обращаться около оси, проходящей через корпускулы; такая система была бы в стационарном состоянии; в ней силы инерции уравниваются силами электростатическими. Здесь более тяжелые массы вращались бы около более легких, а если условие Бора сохраняет свою силу, то диаметр такой системы должен быть в тысячу раз меньше, чем диаметр атома водорода. Быть может, этого недостаточно, так как по рассеянию  $\alpha$ -частиц Резерфорд вычисляет диаметр приблизительно еще в двадцать раз меньший. Во всяком случае объяснения, предлагаемые для структуры ядра, позволяют нам думать, что законы квантов действуют и внутри ядра <sup>1)</sup>.

Потеря энергии  $\Delta mc^2$ , наблюдаемая в том случае, когда 4 нуклеона и 2 корпускулы объединяются в ядро гелия, должна обнаружиться в форме излучения, а, с другой стороны, по идеям Эйнштейна, такая потеря энергии должна вызвать и потерю инертной массы, равную  $\frac{\Delta mc^2}{c^2}$  ( $c^2$  — квадрат скорости света). Мы знаем, что вес 4 грамм-атомов водорода на 3 сантиграмма больше, чем вес одного грамм-атома гелия. По приведенной формуле Эйнштейна, это соответствует потере невероятного количества  $7 \cdot 10^{12}$  калорий. Принимая это во внимание и предполагая, что изначальная туманность состояла из водорода, легко видеть, что такое количество энергии покрыло бы в течение, по крайней мере, 100 миллиардов лет, потерю солнечного тепла лучеиспусканием, в том размере, как она происходит теперь <sup>2)</sup>.

Таким образом, ядро гелия образуется с громадным выделением энергии; такое же количество ее следовало бы

<sup>1)</sup> Теория атомного строения, данная Бором, развита и усовершенствована Зоммерфельдом. Его книга *Atombau und Spektrallinien* (Строение атома и спектральные линии) читается с большим интересом, при чем приходится удивляться остроумию, с каким автор избегает цитировать французов. Например, он резюмирует наши сведения по радиоактивности, не упоминая ни Беккереля, ни Кюри, которые были творцами этой ветви наших знаний.

<sup>2)</sup> Это одно из возможных решений задачи о происхождении солнечного тепла (J. Perrin, *Matière et Lumière. Ann. de Phys.*, 1919, и *Revue du Mois*, 1920).

затратить, чтобы его разрушить; отсюда следует, что ядро гелия является весьма устойчивым образованием; оно поэтому и оказывается как бы вторичным ядром, часто встречающимся в составе других атомов, более тяжелых, доказательством чему является радиоактивный распад с выделением  $\alpha$ -лучей. Повидимому, то же подтверждается тем фактом, что в таблице атомных весов разность весов очень часто равняется 4 там, где разница их номеров (т. е. числа атомных элементарных зарядов) равна 2.

Можно предположить, что в том случае, когда вес атома есть кратное 4 (как, например, аргона с атомным весом 40), ядро его состоит исключительно из сочетания ядер гелия. Что касается аргона, то ответ ясен—это не так, ибо порядковый номер его 18, тогда как заряд 10 гелиевых ядер был бы 20. Но дело становится сложнее, когда одновременно вес есть  $4n$ , а порядковый номер  $2n$ . Это наблюдается только для элементов, порядковый номер которых ниже 20, но зато почти для трети всего числа находящихся там элементов (например, для углерода или серы) и этот процент слишком высок для простой случайности.

Следовательно, приходится допустить, что ядра  $\alpha$  могут группироваться, не взирая на отталкивание их зарядов. Для объяснения этого допускают, что на весьма малых расстояниях возможно электрическое „сцепление“, так как нас не удивляет, ведь, тот факт, что электрон, конечно, являющийся малым телом, а не математической точкой, не распадается на более малые части, хотя между такими частями и должно было бы существовать взаимное отталкивание.

Возможно допустить в качестве устойчивого компонента более тяжелых ядер существование небулия, с атомным весом 3, открытого Бюиссоном и Фабри в туманности Ориона. Я склоняюсь к той мысли, что небулий, сложенный из 3-х нуклеонов, связанных с 2-мя корпускулами, является изотопом водорода <sup>1)</sup> (а не гелия). Основанием для этого является то, что нередко, при повышении порядкового номера на единицу (или, что то же, при увеличении на единицу

<sup>1)</sup> По формуле  $h_3\beta_2$ , ядро будет иметь один положительный заряд, как у водорода.

числа элементарных зарядов) атомный вес повышается на 3. Говоря точнее, принимая в расчет все элементы и известные до сих пор изотопы их, я нашел около 30 элементов, атомный вес которых выражается через  $(4n + 3m)$ , а порядковый номер через  $(2n + m)$ , где  $n$  и  $m$  целые числа, не равные нулю.

Остается сконструировать ядра для нескольких легких элементов, например, азота, где нуклеон, как таковой, является, повидимому, составной частью ядра. С другой стороны, испускание  $\beta$ -лучей радиоактивными телами заставляет думать, что в глубине некоторых тяжелых ядер, в качестве элемента ядра, находятся корпскуллы.

При возмущении надлежащей интенсивности, нуклеоны могут быть выброшены из ядра, где они существуют независимо друг от друга или скрываются в ядерных элементах. Так, Резерфорд заставил атомы  $B$ ,  $N$ ,  $F$ ,  $Na$ ,  $Al$ ,  $P$  испускать атомы водорода, или, точнее, нуклеоны, бомбардируя их  $\alpha$ -частицами, вылетающими из радия  $C$ . Нуклеоны обнаруживались спинцилляциями на экране из сернистого цинка на расстояниях, значительно превышающих те, до которых могли бы долететь ядра, отброшенные, например, по законам упругого удара. Нуклеоны могут лететь как по направлению полета  $\alpha$ -частицы, так и в противоположном, при чем энергия их, в случае  $Al$  или  $P$ , оказывается в 1,3 раза больше, чем выброшенной их  $\alpha$ -частицы (откуда я заключаю, что  $\alpha$ -частицы входят в какое-то „соединение“ с разбиваемым ядром, в результате которого происходит выталкивание одного нуклеона и излучение энергии).

Нужно заметить, что эти эскизы структуры ядра и внутренних его свойств не дают никакого объяснения внезапным взрывам, которые допускаются теперь всеми для объяснения радиоактивности (§ 110). Я думаю, что атом радия вовсе не является каким-то магазином динамита, который случайно взрывается, а, наоборот, представляет из себя весьма прочную систему, которая может распасться только при доставлении ей извне значительного количества энергии. Такое количество энергии может быть доставлено ядру излучением, согласно с обычными законами квантов, которые позволяют вычислить и частоту такой радиации. Вычислив это, я нашел значения для частоты этой радиации

такого порядка, что отношение ее к  $X$  лучам приблизительно такое же, как отношение  $X$ -лучей к видимому свету. Такие ультра- $X$ -лучи не могут дойти к земле ни от солнца, ни от звезд, ибо радиоактивность веществ одна и та же днем и ночью (Кюри). Но, быть может, они исходят, пронзая земную кору, из самого раскаленного центра земли. Радиоактивность элементов тогда не должна бы оставаться одною и тою же. Изначальным же явлением, которое порождают ультра- $X$ -лучи, было бы постепенное сгущение протоатомов в более и более тяжелые ядра, имеющие место в центре светил.

---

ПЕРЕЧЕНЬ ЭЛЕМЕНТОВ<sup>1)</sup>.

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
1	Водород .....	<i>H</i>	1,0077	Нет.	
2	Гелий (Гелион)...	<i>He</i>	4,00	Нет.	
3	Литий .....	<i>Li</i>	6,94	Смесь изотопов $Li_I$ (7) и $Li_{II}$ (6).	
4	Бериллий (Глицерный) ...	<i>Be</i> ( <i>Gl</i> )	9,1		
5	Бор .....	<i>B</i>	10,9	Смесь изотопов $B_I$ (11) $B_{II}$ (10).	При бомбардировке $\alpha$ -частицами теряет <i>H</i> .
6	Углерод .....	<i>C</i>	12,00	Изотопов нет.	
7	Азот .....	<i>N</i>	14,01	Изотопов нет.	При бомбардировке $\alpha$ -лучами выделяет <i>H</i> .
8	Кислород .....	<i>O</i>	16,000	Изотопов нет.	
9	Фтор .....	<i>F</i>	19,00	Изотопов нет.	При бомбардировке $\alpha$ -лучами выделяет <i>H</i> .

<sup>1)</sup> Нами придан таблице, приведенной Перреном, вид, более удобный для обозрения; в некоторых местах она дополнена по новейшим данным.

Серия элементов, напоминающих по своим свойствам гелий  
и следующие за ним элементы.

Порядко- вые номера	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
10	Неон.....	Ne	20,2	Смесь изотопов Ne <sub>I</sub> (20) Ne <sub>II</sub> (22)	
11	Натрий .....	Na	23,0		При бомбард. α-частиц. вы- дел. водород.
12	Магний .....	Mg	24,3	Смесь изотопов Mg <sub>I</sub> (24) Mg <sub>II</sub> (25) Mg <sub>III</sub> (26)	
13	Алюминий.....	Al	27,1		При бомбард. α-частиц. вы- деляет H.
14	Кремний (Сили- ций) .....	Si	28,3	Смесь изотопов Si <sub>I</sub> (28) Si <sub>II</sub> (29)	
15	Фосфор.....	P	31,0	Изотопов нет.	При бомбард. α-частиц. вы- деляет H.
16	Сера.....	S	32,06	Изотопов нет.	
17	Хлор.....	Cl	35,453	Смесь изотопов Cl <sub>I</sub> (35) Cl <sub>II</sub> (37)	
18	Аргон, .....	Ar	39,9	Смесь Ar (40) и Ar (36)	
19	Калий.....	K	39,1	Смесь K <sub>I</sub> (39) K <sub>II</sub> (41)	Радиоактивен; вы- брасывает β-лучи; следовательно, может образовывать изотоп следующего элемента-кальция.

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
20	Кальций.....	<i>Ca</i>	40,07		
21	Скандий.....	<i>Sc</i>	44,5		

Следующие элементы имеют удельный объем; по свойствам они предше-  
ственников с точно аналогичными свойствами не имеют (1 декада).

22	Титан.....	<i>Ti</i>	48,1		
23	Ванадий.....	<i>V</i>	51,0		
24	Хром.....	<i>Cr</i>	52,0		
25	Марганец.....	<i>Mn</i>	55		
1-я декада.	26 Железо.....	<i>Fe</i>	55,8		
	27 Кобальт.....	<i>Co</i>	58,97		
	28 Никель.....	<i>Ni</i>	58,68	Изотопы $Ni_{58}$ (58) $Ni_{60}$ (60)	
29	Медь.....	<i>Cu</i>	63,6		
30	Цинк.....	<i>Zn</i>	65,4		
31	Галлий.....	<i>Ga</i>	70,1		

Далее идут элементы, имеющие ясные аналогии с предыдущими (до титана), они начинаются с германия—аналога кремния.

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атом. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
32	Германий .....	<i>Ge</i>	72,5		
33	Мышьяк.....	<i>As</i>	74,96	Изотопов нет	
34	Селен .....	<i>Se</i>	79,2		
35	Бром.....	<i>Br</i>	79,9	Совпадению, смесь $Br_I$ 79 $Br_{II}$ 81	
36	Криптон .....	<i>Kr</i>	82,9	Смесь шести изотопов 84 86 82 83 80 78	
37	Рубидий .....	<i>Rb</i>	85,45	Изотопы $Ru_I$ 85 $Ru_{II}$ 87	Радиоактивен; $\beta$ -излучение, как у <i>K</i>
38	Стронций .....	<i>Sr</i>	87,63		
39	Иттрий .....	<i>Y</i>	88,7		

(2-я декада).

Элементы, аналогичные элементам 1-й декады; второй минимум атомных объемов.

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
40	Циркон .....	<i>Zr</i>	90,6		Анал.
41	Ниобий .....	<i>Nb</i>	93,5		
42	Молибден.....	<i>Mo</i>	96,0		
43	Н е н а в е с т е н .				
2-я группа.	44 Рутений.....	<i>Ru</i>	101,7		
	45 Родий.....	<i>Rh</i>	102,9		
	46 Палладий .....	<i>Pd</i>	106,7		
47	Серебро .....	<i>Ag</i>	107,88		
48	Кадмий .....	<i>Cd</i>	112,4		
49	Индий .....	<i>In</i>	114,8		

Аналоги элементов, следовавших за первой декадой.

50	Олово. ....	<i>Sn</i>	118,7		
51	Сурьма (Анти- моний) .....	<i>Sb</i>	120,1		
52	Теллур .....	<i>Te</i>	127,5		
53	Под.....	<i>j</i>	126,92	Изотопов нет.	

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
54	Ксенон .....	Xe	130,2	Смесь по край- ней мере 6 изо- топов 128 131 130 133 135	
55	Цезий. ....	Cs	132,8		Слабо радиоак- тивен, с испу- сканием $\beta$ -ча- стиц
56	Барий.....	Ba	137,37		

Металлы редких земель, сравнимые *СосS* или *Y*, по свойствам между  
собой близким.

57	Лантан.....	La	139,0		
58	Церий.....	Ce	140,2		
59	Празеодим.....	Pr	140,6		
60	Неодим.....	Nd	144,2		
61	Н е и з в е с т е н .				
62	Самарий .....	Sm	150,4		
63	Европий .....	Eu	152,0		
64	Гадолиний.....	Gd	157,3		
65	Тербий.....	Tb	159,2		

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
66	Диспрозий.....	<i>Dy</i>	162,5		
67	Гольмий.....	<i>Ho</i>	163,5		
68	Эрбий.....	<i>Er</i>	167,7		
69	Тулий.....	<i>Tu</i>	168,5		
70	Неоиттербий ....	<i>Ny</i>	172		
71	Лютеций .....	<i>Lu</i>	174		

3-я декада.

72	Гафний (Кельтий),	<i>Hf. St</i>	?		Открыт спектроско- пически Довилю и затем спектроско- пическим и химич. путем Хевеши и Костером.
73	Тантал.....	<i>Ta</i>	181		<i>Nb</i>
74	Вольфрам .....	<i>W</i>	184		<i>Mo</i>

75 Неизвестен.

3-я группа.	76	Осмий .....	<i>Os</i>	191		<i>Ru</i>
	76	Иридий.....	<i>Ir</i>	193,1		<i>Rd</i>
	78	Платина .....	<i>Pt</i>	195,0		<i>Pd</i>
	79	Золото .....	<i>Au</i>	197 2	-	<i>Ag</i>
	80	Ртуть . . . . .	<i>Hg</i>	200,5	Смесь по край- ней мере 4 изотопов. 197 200 202 204	<i>Cd</i>

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
81	Таллий и его бы- стро превраща- ющиеся изото- пы.....	<i>Tl</i>	204		
	Торий <i>C''</i> .....	<i>Th C''</i>	208		Период 3 мин.
	Активный <i>C</i> . . . .	<i>Ac C''</i>	206		Период 5 сек.
	Радий <i>C''</i> .....	<i>Ra C''</i>	210		Период 1,4 сек.

82	Свинец.....	<i>Pb</i>	207	Смесь свинца (206), конечн. члена ряда ура- на, и свинца (208), конечного члена ряда тория.	
	Радиоактивные изотопы:				
	Радий <i>D</i> .....	<i>Ra D</i>			Период 16 мин.
	Торий <i>B</i> .....	<i>Th B</i>			Период 11 час.
	Активный <i>B</i> .....	<i>Ac B</i>			Период 36 мин.
	Радий <i>B</i> .....	<i>Ra B</i>			Период 27 мин. <i>Sn.</i>

83	Висмут.....	<i>Bi</i>	208		
	Радиоактивные изотопы:				
	Радий <i>E</i> .....	<i>Ra E</i>			Период 5 дн.
	Торий <i>C</i> .....	<i>Th C</i>			Период 1 час.
	Радий <i>C</i> .....	<i>Ra C</i>			Период 19 мин.
	Активный <i>C</i> .....	<i>Ac C</i>			Период 2,2 мин.

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
84	Полоний .....	<i>Po</i>	210		Радиоактивен (период 136 дн.); испускает $\alpha$ -лучи и производит элемент 82 но- мера, т.е. свец- нец (206). Период 3 мин.
	Радий <i>A</i> ..... и еще пять бы- стро превра- щающихся изо- топов:	<i>Ra A</i>			
	Активный <i>C'</i> .....	<i>Ac C'</i>			Период меньше 1 секунды.
	Торий <i>C'</i> .....	<i>Th C'</i>			
	Радий <i>C'</i> .....	<i>Ra C'</i>			
	Активный <i>A</i> . . .	<i>Ac A</i>			
	Торий <i>A</i> .....	<i>Th A</i>			
85	Неизвестный галогд.				

86	Радон..... (Нитон) ..... (Эманация радия)	<i>Rn</i> ( <i>Nt</i> )	222		Период 3,85 дн.
	Торон..... (Эманация тория)	<i>Th</i>	226		Период 54 сек.
	Актинон..... (Эманация акти- ния.)	<i>Ac</i>	218		Период 4 сек.
					X

87

Неизвестный щелочной металл.

Cs

Порядко- вые номера.	НАЗВАНИЕ.	Химич. знак.	Атомн. вес.	Указание на изотопы.	Замечания.
88	Радий.....	<i>Ra</i>	226,4		Период 1800 л.
	изотопы:				
	Мезоторий.....	<i>MTb<sub>1</sub></i>	228		Период 5,5 лет.
	Актиний X.....	<i>Ac X</i>			Период 11 дней.
	Торий X.....	<i>Th X</i>			Период 4 дня. Аналог. <i>Ba</i>
89	Актиний.....	<i>Ac</i>	226		Период 30 лет.
	Мезоторий.....	<i>MTb<sub>n</sub></i>			Период 5 час.
90	Торий.....	<i>Th</i>	232,1		Период $15 \cdot 10^9$ л.
	изотопы:				
	Поний.....	<i>Po</i>	230		Период $10^5$ лет.
	Радиоторий.....	<i>Rd Th</i>	228		Период 2 года.
	Уран X <sub>1</sub> .....	<i>Ur X<sub>1</sub></i>			Период 24 дня.
	Радноактивный ...	<i>Ra Ac</i>			Период 19 дней
	Уран V.....	<i>Ur V</i>			Период 1 сутки.
91	Протоактивный ...	<i>Pa</i>			Период $10^4$ лет.
	Уран X <sub>2</sub> .....	<i>Ur X<sub>2</sub></i>			Период 1,15 млн.
92	Уран U <sub>1</sub> .....	<i>Ur<sub>1</sub></i>	238,5		Период $5 \cdot 10^9$ л.
	Уран U <sub>n</sub> .....	<i>Ur<sub>n</sub></i>	234,1		Период $10^6$ лет.



Таблица атомных постоянных <sup>1)</sup>.

$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.}$	Постоянная Планка.
$e = 4,774 \cdot 10^{-10}$	Заряд электрона.
$m = 8,996 \cdot 10^{-28}$	Масса покоящ. электрона.
$m_H = 1,6490 \cdot 10^{-24}$	Масса атома водорода.
$\frac{e}{m} = 1,769 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,307 \cdot 10^{17} \text{ C. G. S.}$	
$\frac{e}{m_H} = R' = 9650 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 28950 \text{ C. G. S.}$	Фарадеево число.
$\frac{m_H}{m} = 1833$	
$\frac{m_n}{m} = 1843$	Отношение массы прона водорода к массе электрона.
$N = \frac{1}{m_H} = \frac{R'}{e} = 6,064 \cdot 10^{23}$	Число молекул в грамм-молекуле.
$M_H = 1,0077$	Атомный вес водорода.
$M_{He} = 4,002$	Атомный вес гелия.
$R_0 = 8,315 \cdot 10^7$	Газовая постоянная.
$A = 4,185 \cdot 10^7$	Механический эквивалент.
$h = \frac{R_0}{N} = 1,3711 \cdot 10^{-16} \text{ erg. grad}^{-1}$	
$R_\infty = 109737,11$	Постоянная Ридберга, в предположении бесконечно большой массы ядра атома.
$R_H = 109677,69$	Постоянная Ридберга для атома водорода.
$R_{He} = 109732,14$	Постоянная Ридберга для атома гелия.
$r_1 = \frac{e}{m} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 e^2} = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$	Радиус первой электронной орбиты водорода по Бору.

<sup>1)</sup> Таблица составлена Ладенбуром (1920) на основании наиболее надежных данных.

# ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие автора к русскому изданию. . . . .	V
Предисловие. . . . .	VI

## ГЛАВА ПЕРВАЯ.

### Атомная теория и физика.

#### Молекулы.

1. Постоянство веществ, составляющих смесь.—2. Каждое химическое вещество состоит из строго определенного сорта молекул.—3. Явления диффузии доказывают движение молекул.—4. Стремление газов к увеличению объема объясняется молекулярным движением . . . . . 8

#### Атомы.

5. Простые тела.—6. Закон химической прерывности.—7. Атомистическая гипотеза.—8. Можно определить относительный вес атома, если знать, сколько каждого сорта их содержится в молекуле.—9. Пропорциональные числа и химические формулы.—10. Соединения, похожие друг на друга.—11. Эквиваленты. . . . . 10

#### Гипотеза Авогадро.

- 12.—Законы расширения и соединения газов.—13. Гипотеза Авогадро.—14. Атомные коэффициенты.—15. Закон Дюлонга и Пти.—16. Поправка.—17. Закон Пру. Изотопы. Закон Менделеева.—18. Грамм-молекулы и число Авогадро.—19. Молекулярные формулы. . . . . 20

#### Структура молекул.

20. Замещения.—21. Попытка чисто химического определения атомного веса.—22. Наименьшее смещение внутри реагирующих молекул. Валентность.—23. Формулы строения.—24. Стереохимия. . . . . 32

### Растворы.

25. Закон Рауля.—26. Аналогия между газами и разжиженными растворами.—27. Ионы. Гипотеза Аррениуса.—28. Степень диссоциации электролита.—29. Первая идея об элементарном электрическом заряде.—30. Заряд одного грамм-иона. Электрическая валентность. . . . . 40

### Верхний предел молекулярных размеров.

31. Дебильность вещества.—32. Тонкие пленки. . . . . 54

## ГЛАВА ВТОРАЯ.

### Движение молекул.

#### Скорость молекул.

33. Установившееся движение молекул.—34. Вычисление скоростей молекул.—35. Абсолютная температура (пропорциональная молекулярной энергии)—36. Подтверждение гипотезы Авогадро.—37. Истечение из малых отверстий.—38. Ширина спектральных линий. . . . . 59

#### Вращение и колебательные движения молекул.

39. Удельная теплота газов.—40. Одноатомные газы.—41. Серьезное затруднение.—42. Энергия вращения многоатомных молекул.—43. Внутренняя энергия молекул может меняться только скачками.—44. Молекулы беспрестанно сталкиваются. Удельная теплота твердых тел.—45. Случай весьма низких температур. Энергия вращения изменяется также прерывно. . . . . 72

#### Свободный путь молекул.

46. Вязкость газов.—47. Диаметр молекул, как его вычисляют из столкновений.—48. Уравнение Ван-дер-Ваальса.—49. Размеры молекул. . . . . 83

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

### Броуновское движение. — Эмульсии.

#### История вопроса и его общий очерк.

50. Броуновское движение.—51. Броуновское движение и принцип Карно.—52—. . . . . 93

### Статистическое равновесие эмульсий.

53. Распространение газовых законов на разжиженные эмульсии.—54. Распределение равновесия в газовом вертикальном столбе.—55. Распространение этого правила на эмульсии.—56. Получение нужной эмульсии.—57. Центробежное фракционирование.—58. Плотность вещества, из которого состоят зернышки.—59. Объем зернышек.—60. Обобщение закона Стокса.—61. Способ наблюдения эмульсии.—62. Счет зернышек.—63. Статистическое равновесие столба эмульсии.—64. Закон убывания концентрации.—65. Решающая проверка.—66. Влияние температуры.—67. Точное определение молекулярных величин. . . . . 99

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

### Законы броуновского движения.

#### Теория Эйнштейна.

68. Перемещение за данное время.—69. Подвижность частиц, совершающих броуновское движение.—70. Диффузия эмульсий.—71. Броуновское вращательное движение: . . . . . 120

#### Экспериментальная проверка.

72. Сложность траектории зернышка.—73. Совершенная беспорядочность движения.—74. Первые подтверждения теории Эйнштейна (перемещения).—75. Вычисление молекулярных величин из данных броуновского движения.—76. Измерения, касающиеся броуновского вращательного движения.—77. Диффузия крупных молекул.—78. Последняя экспериментальная проверка.—Диффузия видимых зернышек.—79. Резюме. . . . . 126

## ГЛАВА ПЯТАЯ.

### Флюктуации.

#### Теория Смолуховского.

80. Флюктуации плотности.—81. Критическая опалесценция.—82. Экспериментальная проверка теории флюктуации.—83. Голубой цвет неба.—84. Флюктуации в химическом отношении.—85. Флюктуации в ориентировке молекул. . . . . 146

## ГЛАВА ШЕСТАЯ.

### Свет и кванты.

#### Черное тело

86. Всякая замкнутая полость внутри тела, поддерживаемого при постоянной температуре, наполнена излучением, находящимся в состоянии статистического равновесия.—87. Черное тело. Закон Стефана.—88. Состав излучения черного тела.—89. Кванты.—90. Излучение черного тела дает возможность определить молекулярные размеры. . . . . 1

### Расширение теории квантов.

91. Удельная теплоемкость твердых тел.—92. Прерывность скоростей вращения.—93. Неустойчивые вращения.—94. Материя атома сосредоточена в его центре.—95. Кванты вращения многоатомной молекулы.—Распределение энергии в молекуле.—96. Может быть, свет заставляет молекулы распадаться. . . . . 167

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

### Атом электричества.

97. Катодные лучи и X-лучи. Ионизация газов.—98. Заряды, получающиеся при ионизации газов, одинаковы с темп, которые несут на себе одновалентный ион при электролите.—99. Непосредственное определение заряда газового иона.—100. Изучение индивидуальных зарядов доказывает атомистическое строение электричества.—101. Величина элементарного заряда. Сопоставления.—102. Корпускулы. Исследования сэра Джозефа Томсона.—103. Положительные лучи.—104. Магнетроны. . . . . 179

## ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

### Рождение и смерть атомов.

#### Превращения.

105. Радиоактивность.—106. Радиоактивность указывает на распадение атома.—107. Происхождение гелия.—108.  $\alpha$ -лучи.—109. Превращение не есть химическая реакция.—110. Атомы не стареют.—111. Радиоактивные ряды.—112. Космогония.—113. Вомбардировка атомов. . . . . 203

#### Счет атомов.

114. Сцинтилляци.—Заряд  $\alpha$ -частиц.—115. Электрометрический счет.—116. Число атомов, составляющих определенный объем гелия.—117. Число атомов, составляющих данную массу радия.—118. Кинетическая энергия  $\alpha$ -частицы.—119. Можно сделать видимым путь всякой  $\alpha$ -частицы. . . . . 218

#### Выводы.

120. Совпадение результатов. . . . . 226

#### Прибавление (1921 г.).

Рои корпускул.—Закон Мозелл.—Теория Бора.—Ядра. 229  
Перечень элементов. . . . . 239  
Таблица элементов. . . . . 249  
Таблица атомных постоянных. . . . . 250

# СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ.

Серия книг, издаваемая под общей редакцией: А. Д. Архангельского, В. Ф. Кагана, Н. К. Кольцова, В. А. Костицына, П. П. Лазарева и Л. А. Тарасевича, при ближайшем участии в редакционной работе: В. М. Арнольди, Т. К. Молодого, Н. А. Изгарышева и Э. В. Шпольского.

## ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

1. Фаянс.—Радиоактивность. Перев. и дополн. Э. В. Шпольского. Ц. 35 к.
2. Омоложение.—Сборник статей под ред. Н. К. Кольцова. Ц. 2 р.
3. Э. Резерфорд.—Строение атома и искусственное разложение элементов. Собрание оригинальных работ (1919—1922). Подготовил к печати Э. В. Шпольский. Ц. 1 р. 10 к.
4. А. Вейль—Внутренняя секреция. Перев. Н. М. Гуляевой, под редакцией Н. К. Кольцова. Ц. 1 р. 25 к.
5. Р. Гольдшмидт.—Механизм и физиология определения пола. С добавлениями автора к русскому изданию. Перев. П. И. Живаго, под ред. Н. К. Кольцова. Ц. 2 р. 20 к.
6. В. Нернет.—Мироздание в свете новых исследований. Перевод Г. С. Ландсберга. Ц. 35 к.
7. П. П. Лазарев.—Ионная теория возбуждения. Ц. 1 р. 50 к.
8. Э. Борель.—Случай. Введение в теорию вероятностей. Перевод под редакцией В. А. Костицына. Ц. 1 р. 70 к.
9. А. Вегенер.—Происхождение луны и ее кратеров. Перев. под ред. А. Д. Архангельского и В. А. Костицына. Ц. 45 к.
10. Сванте Аррениус.—Жизненный путь планет. Перевод под редакцией В. А. Костицына. Ц. 1 р. 70 к.
11. Нильс Бор.—Три статьи о спектрах и строении атомов. Перевод С. И. Вавилова. Ц. 1 р. 25 к.
12. Э. Фрейнлих.—Основы теории тяготения Эйнштейна. Перевод под редакцией В. К. Фредерикса. Ц. 80 к.
13. Т. Г. Морган.—Структурные основы наследственности. Перев. под ред. В. Н. Лебедева. Ц. 2 р. 25 к.
14. Ф. В. Астон.—Изотопы. Пер. под ред. А. П. Афанасьева. Ц. 2 р.
16. Омоложение.—Второй сборн. ст. под ред. Н. К. Кольцова. Ц. 1 р. 40 к.
17. М. В. Павлова.—Причины вымирания животных в прошедшие геологические эпохи. Ц. 1 р. 20 к.
17. Э. Кречмер.—Строение тела и характер. Перевод под ред. П. Б. Ганнушкина. Ц. 2 р. 50 к.
19. А. Д. Архангельский.—Курская магнитная аномалия. Ц. 1 р. 20 к.
20. Ж. Перрен.—Атомы. С предисловием автора к русскому изданию. Перевод И. А. Соколова.
21. Э. Борель.—Пространство и время. Перев. под ред. Н. Н. Андреева.

## ПЕЧАТАЮТСЯ:

- Л. Ж. Гендерсон.—Среди жизни. Пер. С. Н. Скадовского.  
В. Н. Любименко.—Процесс синтеза в мире растений.  
Н. А. Изгарышев.—Современ. состояние теории растворов.  
А. Вегенер.—Происхождение континентов и океанов.  
Ф. Лилли.—Проблемы оплодотворения.  
Р. Милликэн.—Электрон.  
Т. И. Юдин.—Евгеника.

# КЛАССИКИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ.

Серия книг, издаваемая под общей редакцией. А. Д. Архангельского, В. Ф. Кагана, Н. К. Кольцова, В. А. Костицына, П. П. Лазарева и А. А. Тарасевича. При ближайшем участии в редакционной работе: В. М. Арнольди, Т. К. Молодого, Н. А. Изгарышева и Э. В. Шпольского.

## ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

1. И. И. Мечников.—Лекции о сравнительной патологии воспалений. Под ред. проф. А. А. Тарасевича (2-е изд.). Ц. 2 р.
4. П. Н. Лебедев.—Световое давление. Под ред. академика П. П. Лазарева и проф. Т. П. Кравца. Ц. 30 к.
5. Г. Гельмгольц.—О сохранении силы. Перев. и ред. акад. П. П. Лазарева. Ц. 25 к.
6. Г. Гельмгольц.—Скорость распространения нервного возбуждения. Под ред. акад. П. П. Лазарева. Ц. 65 к.
7. Сади Карно.—Размышления о движущей силе огня. Под ред. проф. В. Р. Бурсиана и проф. Ю. А. Круткова. Ц. 40 к.
8. М. В. Ломоносов.—Физико-химические работы. Под ред. проф. Б. Н. Меншуткина. Ц. 70 к.
9. Космогонические гипотезы.—Кант, Лаплас, Фай, Дж. Дарвин, Пуанкаре. Под ред. профессора В. А. Костицына. Ц. 1 р. 50 к.
10. Г. Мендель.—Гибриды у растений. Под ред. проф. Н. К. Кольцова. Ц. 75 к.
12. Русские классики морфологии растений. Сборник статей под ред. проф. В. М. Арнольди. Ц. 2 р.

## ПЕЧАТАЮТСЯ:

И. П. Павлов.—Лекции о работе пищеварительных желез.  
К. Э. Бэр.—Избранные сочинения. Под ред. проф. Ю. А. Филиппенко.  
В. К. Рентген.—Новый род лучей. Под ред. Акад. А. Ф. Иоффе.  
Гарвей.—Открытие кровообращения. С предисл. акад. И. П. Павлова.

## ТОРГОВЫЙ СЕКТОР ГОСУДАРСТВЕННОГО ИЗДАТЕЛЬСТВА.

Москва, Ильинка, Виржевая пл., Богоявленский, 4. Тел. 47-35.  
Ленинград, Проспект 25 Октября (Невский), 23, Тел. 5-40-32.

## ОТДЕЛЕНИЯ:

Вологда, площадь Свободы; Воронеж, проспект Революции, 1-й Дом Совета; Казань, Гостинодворская, Гостиный двор; Киев, Крестьян, 38; Кострома, Советская, 11; Краснодар, Красная, 35; Нижний-Новгород, Б. Покровка, 12; Одесса, ул. Ласалы, 12; Пенза, Интернациональная, 39-43; Пятигорск, Советский пр., 48; Ростов-на-Дону, ул. Фридриха Энгельса, 106; Саратов, ул. Республики, 42; Тамбов, Коммунальная, 14; Тифлис, проспект Густава, 16; Харьков, Московский, 20.

## МАГАЗИНЫ:

Москва, 1) Советская пл., под гост. „Древдеа“, тел. 1-28-94; 2) Моховая ул., 17, тел. 1-31-50; 3) ул. Герцена (Б. Никитская), 13. (Зд. Консепторни), тел. 2-94-95; 4) Никольская ул., 3, тел. 49-51; 5) Серпуховская пл., 143, тел. 2-79-65; 6) Кузнецкий Мост, 12, тел. 1-01-35; 7) Покровка, Ляля пер., 11, тел. 81-94; 8) М. Харитоньевский пер., тел. 1-81-84; 9) Ильинка, Богоявленский пер., 4, тел. 1-91-49.

Ленинград, 1) Проспект 25 Октября (Невский), 23; 2) ул. Володарского (Литейный пер.), 3) Проспект 25 Октября (Невский), 13.