

А. М. Беркенгейм

Профессор 1-го и 2-го Москов. Универс.

О С Н О В Ы ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Введение в качественный химический анализ)

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ
вновь переработанное и дополненное



КООПЕРАТИВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУЧНЫХ РАБОТНИКОВ.
МОСКВА — 1922.

(Р. В. Ц. г. Сергиев № 142).

1.000 экз.

40 тит. М. Г. С. Н. Х., г. Сергиев, Моск. губ.

Предисловие ко второму изданию.

Настоящая книга является вторым, значительно переработанным и дополненным изданием моих лекций, читанных слушательницам Московских высших женских курсов, записанных и изданных слушательницами А. Бегичевой, К. Кротковой и Т. Оивейской. Настоящее издание переработано по моим лекциям слушательницами Н. Полянской и П. Цевзнер. Лекции эти читаны, как введение в аналитическую химию и, таким образом, эта книга предназначена для лиц, уже прошедших элементарный курс описательной химии. Считаю своим долгом всем переименованным слушательницам выразить мою искреннюю признательность за их труд, который и привел к изданию этой книги.

Предисловие к третьему изданию.

Для третьего издания настоящая книга была вновь переработана и дополнена; введен ряд новых глав, имеющих своей целью ознакомление читателя с результатами новейших исследований, касающихся строения материи. Введена и новая глава, посвященная термохимии простейших химических соединений, в которой излагаются взгляды автора на тепловые эффекты, связанные с передвижением электронов с атома на атом при образовании химической молекулы, а равно на тепловые эффекты, имеющие место при разных типах химических реакций. Одновременно в этой главе читатель может ознакомиться с таблицей тепловых эффектов, соответствующих отдельным элементарным атомам и отдельным зарядам атома. Таблица эта, а равно вообще те взгляды и обобщения, что автор высказывает в этой книге, по его мнению, в общем подтверждаются результатами многочисленных работ последнего времени Rutherford'a, Bohr'a, Kossel'a, Born'a, Fayans'a и других исследователей. Автор убежден в полезном педагогическом значении предлагаемой им таблицы, так как, являясь дополнением к таблице Д. И. Менделеева, она облегчает усвоение такого ряда процессов, как окислительные и восстановительные, и вообще дает более ясное понятие начинающему изучение химии о том, как, когда и почему ведет себя так или иначе элементарный атом при своем взаимодействии с другими элементарными

же атомами или ионами. К сожалению, по условиям переживаемого времени таблица эта и вообще многие из высказываемых автором в настоящей книге взглядов и выводов не были опубликованы и изложены им поныне в специальных научных изданиях. Только надежда, что этим автор может облегчить начинающим изучение химии их трудные, первые шаги в усвоении сущности химического процесса, побуждает автора изложить эти свои взгляды в настоящей книге до опубликования их в научной литературе.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Химия в связи с основными законами естествознания.

Химия, или наука о составе тел и изменениях, в этом составе происходящих, является одной из отраслей науки о природе; природой же мы называем совокупность всех окружающих нас тел и происходящих в этих телах или с этими телами явлений. Приступая к изучению химии или какой-либо другой отрасли естествознания, мы прежде всего должны установить те средства, какими мы можем при этом пользоваться. Средствами этими являются ряд отвлеченных и достаточно общих понятий и ряд явлений, принимаемых за простые, элементарные. Такими общими отвлеченными понятиями являются понятия о *пространстве, времени, материи и энергии*; примером же простого элементарного явления может служить явление движения или изменения положения какого-либо тела в пространстве. В более широком смысле слова понятие о движении сливается с более общим понятием об изменении какого-нибудь свойства тела или вообще какой-нибудь величины с течением времени. Та общая причина, которая ведет ко всякого рода движениям или изменениям, или к *процессам*, как такие измененная называются, и есть то, что мы понимаем под общим названием—энергия.

Сущность химии.
Общие понятия и
основные законы
естествознания.

Мы должны теперь установить также и те основные общие законы, которые являются общепринятыми и которые тоже должны лежать в основе нашего изучения явлений в природе вообще и химических явлений в частности. Законы эти суть: *закон сохранения материи, закон сохранения энергии,*

закон рассеяния или деградации энергии. Из перечисленных законов понятны и не требуют дальнейших разъяснений законы сохранения вещества и энергии, т. е. законы о том, что количество материи в природе, равно и количество энергии во всей вселенной неизменяны, всегда одни и те же были, есть и будут. Несколько труднее отдать себе ясный отчет в том, каким образом один вид энергии может превращаться в другой, и на первый взгляд еще труднее уяснить себе сущность закона рассеяния или деградации энергии. И, в самом деле, как это элементарно и ясно себе представить, что при постоянстве энергии вообще, последняя может однако рассеиваться, как того требует закон рассеяния энергии? Для возможно более полного и в то же время элементарного выяснения на примерах вопроса, как мы представляем себе переход одной формы энергии в другой, и как мы представляем себе возможность рассеяния энергии, мы прежде всего уясним себе, как мы можем себе представить строение какого бы то ни было тела, все равно—твердого, жидкого или газообразного.

Элементы и системы простых и сложных тел.

Всякое тело мы должны представлять себе состоящим из отдельных частиц и не должны считать как бы сплошным. Уже первичное вещество, которое наполняло все пространство и из которого постепенно дифференцировались, а, быть-может, и поныне дифференцируются все виды простых веществ или элементов,—уже это первичное вещество мы представляем себе составленным из отдельных зерен или первичных *атомов*; и не только первичную материю мы представляем себе зернистой по строению,—и энергия распространена была изначала в природе как-бы в виде светлых точек на общем темном фоне бесконечного пространства, а в этих как бы светлых точках были сосредоточены единицы или *кванты* энергии.

Из этого бесконечного количества атомов первичного вещества и квантов энергии вследствие действия последних на первые стали дифференцироваться участки, состоящие из разных, но определенных количеств атомов первичного вещества и квантов энергии,—это и есть атомы элементарных тел, которых еще совсем недавно насчитывали всего около 80, а в настоящее время их установлено около 140. Таким обра-

зом каждому элементарному атому соответствует не только определенный атомный вес, равный весу всего количества первичных атомов, из которого атом этот составлен, но каждому атому соответствует также определенная порция энергии, равная сумме квантов энергии, которая находилась в этом дифференцировавшемся участке первичного вещества. Мы увидим далее, что ни один атом какого-либо элемента мы не можем себе представить ныне без определенной порции единиц электричества или *электронов*; может быть, электрон и есть первичный атом, снабженный квантой энергии; может быть, электрон—нечто более сложное, чем первичный атом с первичным квантом энергии. Как бы то ни было, передвижение электронов, входящих в состав любого атома, видимо, является основной причиной, ведущей к соединению двух или нескольких атомов одинаковых или разных элементов между собой с образованием из них частиц простых или сложных тел или *молекул*. О том, как представить себе строение атома, а равно такое соединение атомов между собой в молекулу, — речь впереди; пока нам достаточно усвоить себе, что молекулами мы должны называть такого рода системы, которые состоят из совокупности двух или многих атомов. При этом мы заметим, что *системой вообще мы называем совокупность каких-нибудь тел, рассматриваемых с какой-нибудь определенной точки зрения*; такова, например, система солнца. Как в солнечной системе, мы знаем, каждая часть этой системы, каковы земля, луна и само солнце, отнюдь не покойно сидят в пространстве, а обладают определенным движением по определенной орбите и вокруг своей оси, так и в любой молекуле атомы, ее составляющие, имеют определенные движения как по определенной орбите, так и вокруг своей оси, да и вся молекула, подобно всей солнечной системе, тоже может иметь определенное движение—все равно входит ли она в состав твердого, жидкого или газообразного тела.

Твердым телом мы называем либо такое тело, которого молекулы имеют вращательное или колебательное движение с относительно малым диаметром вращения или малой амплитудой колебаний, во всяком случае не достигающими величины расстояния между двумя моле-

Твердое, жидкое и газообразное состояние тела.

кулами при их покое, т.е. при температуре абсолютного нуля, либо же мы твердым телом называем такое тело в котором, атомы, составляющие его молекулы, имеют колебания вокруг своего положения равновесия, независимые от колебаний соседних атомов, при чем амплитуды этих колебаний относительно малы по сравнению с расстояниями между атомами ¹⁾. Но начнем нагревать твердое тело; нагревать же какое-нибудь тело значит сообщать его молекулам и атомам большее количество движения, чем они имели раньше. При этом постепенно, по мере нагревания, увеличивается диаметр вращения или амплитуда колебаний молекул тела или амплитуда колебаний его атомов. При дальнейшем нагревании мы, так сказать, так разгоним молекулы или атомы и диаметры орбит их или амплитуды колебаний настолько увеличатся, что они соответственно сравняются с расстоянием между двумя соседними молекулами или атомами. Строгий порядок, который существовал в движении молекул и атомов твердого тела, при этом неизбежно нарушится; молекулы или атомы начнут сталкиваться между собой, одна из двух встречающихся молекул должна отскочить от другой, или один атом должен отскочить от других соседних атомов, при чем в последнем случае этот атом одновременно соединится с некоторыми определенными из соседних атомов в отдельную свободную молекулу, которая, ударившись о другую такую же молекулу, в свою очередь отскочит от этой последней. Словом, начнется совершенно беспорядочное движение; получается то, что мы называем *жидким состоянием* тела; твердое тело расплавляется. Perrin ²⁾ показал, что можно воочию убедиться в том, что это действительно так, т.е. что в жидком теле мы имеем дело с совершенно беспорядочным движением, при котором отдельные молекулы образуют беспорядочные зигзаги совершенно случайного строения. Бросим в воду легчайший порошок, образуемый, например, гуммигутом, т.е. акварельной краской, состоящей из мельчайших пылинок диаметром меньше 0,1 микрона (=тысячной доле миллиметра); посмотрим теперь

¹⁾ Lindemann, Phys. Zeitsch. 11, 609—612 (1910).

K. Jellinek, Physik. Chemie der Gasreactionen, стр. 368, Leipzig 1913.

²⁾ Perrin, Les Atomes, 1913.

на каплю воды, содержащую такой гуммигутовый порошок, с помощью ультра-микроскопа. Мы увидим, что гуммигутовые пылинки движутся, то опускаясь, то поднимаясь вверх вопреки силе тяжести, и при этом описывают беспорядочные зигзаги. В этом движении неповинны самые пылинки гуммигута; они несутся совершенно пассивно, подталкиваемые бесчисленными молекулами воды, среди которых эти гуммигутовые пылинки разбросаны, и таким образом эти зигзагообразные беспорядочные движения присущи молекулам самой воды, как равно и всякой другой жидкости. (Рис. 1).

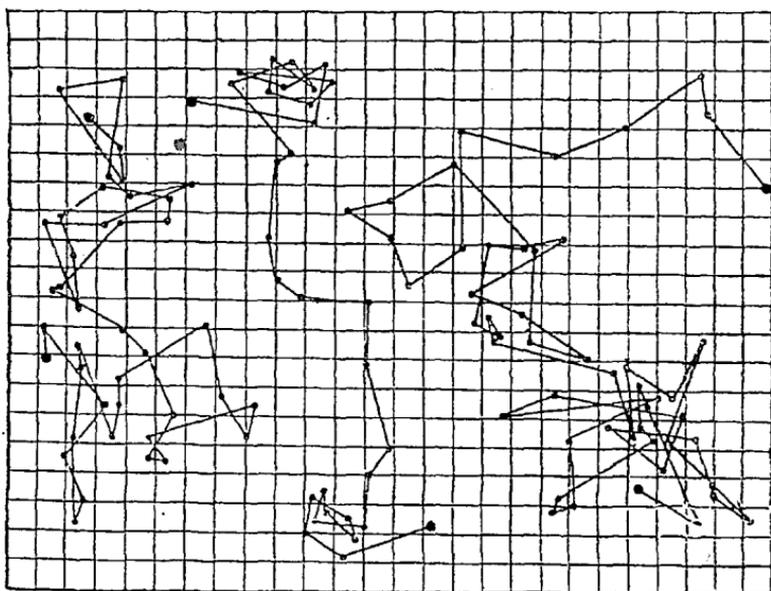


Рис. 1.

Такого рода движение, впервые замеченное Броуном, называется *Броуновым движением*. Но если мы еще больше разогреем наше тело, или, что то-же, придадим еще большую энергию движения его молекулам,—еще меньше станет, чем это было в жидкости, трение молекул между собой; тело потеряет еще одно важное свойство, которым оно обладало после перехода из твердого в жидкое состояние, а именно,—стремление сохранять определенную внешнюю поверхность. Теперь молекулы несутся во все стороны с очень большой скоростью и

равномерно распределяются, и притом быстро по всему пространству, какое им предоставлено: наше тело из жидкого переходит в *газообразное состояние*.

Примеры превращения одного вида энергии в другой.

Представим себе, что тело помещено нами в цилиндр, замкнутый поршнем; при нагревании, по мере того, как тело это переходило из твердого в жидкое, а потом в газообразное состояние, все увеличивалась энергия движения его молекул; чем больше будем нагревать теперь наш газ, тем больше мы разгоним его молекулы, и они будут при своем движении ударяться о стенки цилиндра и об его поршень. Сумма бесчисленных ударов молекул о поршень в конце концов вызовет поднятие поршня вверх, и мы скажем, что тепловая энергия наших газовых молекул превратилась в механическую энергию поршня. Совершенно также мы можем уяснить себе механизм превращения электрической энергии в тепловую и световую. Представим себе, что мы с электрической станции пустили электрический ток; это значит, что от источника тока мы выпустили то или другое количество единиц электричества или электронов. Пройдя по проволоке, например, медной, т.-е. из хорошего проводника, притом по проволоке относительно толстой, электроны эти пусть попадают, например, в рыхлую угольную нить лампочки, т.-е. в нить, во-первых, из плохого проводника, во-вторых еще тонкую; естественно, движение электронов затруднено, но они должны прорваться через эту нить, чтобы потом опять по толстой медной проволоке пробежать дальше назад к источнику тока; естественно, что при этом электроны разтолкают хотя бы только поверхностные молекулы угольной нити или, иначе, разогреют эту последнюю. И мы будем говорить, что энергия электрического тока превратилась у нас в энергию тепловую. Но по мере разогревания угольной нити усилится движение или колебание еще других электронов, а, именно, тех, что входят в состав атомов того углерода, из которых состоит угольная нить. Колебание этих электронов углерода образуют луч света, который дойдет до нашего глаза, и мы, получив впечатление света, скажем, что энергия электрического тока превратилась в энергию световую.

Исходя из наших представлений о свойствах молекул разных тел, мы до некоторой степени можем объединить свои представления о разных формах или видах энергии, и мы на всех этих примерах можем выяснить себе сущность превращения одного вида энергии в другой. Несколько труднее понять последний из приведенных выше основных законов природы, именно, закон рассеивания или деградации энергии. Чтоб отдать себе отчет в этом законе, мы прежде всего должны уяснить себе, что всякий вид энергии определяется или, вернее, измеряется произведением двух множителей или факторов; из них один называется *множителем напряжения*, другой — *множителем количества или емкости*. Механическую энергию, или точнее механическую работу, мы определяем произведением силы на пройденный путь; тут величина силы является множителем напряжения, величина пройденного пути — множителем количества или емкости; и в самом деле величина пройденного пути показывает количество действия нашей силы. И всегда так называемый множитель или показатель количества или емкости показывает, как долго, как много, в каком объеме проявлялось действие силы. Когда мы говорим, например, об объемной энергии сжатого газа, мы должны считаться прежде всего с силой или со степенью сжатия, и это и есть показатель напряжения этой формы энергии, но кроме того мы должны считаться еще с количеством взятого газа, измеряемым его объемом, и это и будет показателем емкости или количества действия этой формы энергии при данном ее напряжении: чем больше взято было газа, чем больше было количество действия действовавшей тут силы, тем больше энергия сжатого газа. Энергия падающей на мельничное колесо воды может быть измерена степенью под'ема воды в плотине и количеством падающей воды; степень под'ема или приподнятость воды и есть показатель напряжения, количество воды есть показатель емкости этой формы энергии. Энергия тела, например, нагретого до 100° литра воды, определяется температурой ее и объемом; температура выражает собой напряжение движения молекул, это и есть показатель напряжения тепловой энергии; объем нагретой воды даст нам показатель емкости. Легко понять, что в 1 литре воды, нагретой

Множители напряжения и емкости энергии.

до 100° , столько же энергии, что в 100 литрах, нагретых до 1° или в 10 литрах, нагретых до 10° Ц.

Закон рассеяния или деградации энергии. Теперь мы легко поймем, в чем заключается сущность закона рассеяния или деградации энергии. Если в двух каких-либо телах или системах тел какой-нибудь вид энергии имеет неодинаковое напряжение, то при встрече этих тел или систем, при их соприкосновении происходит выравнивание этих напряжений, и, следовательно, имеет место падение напряжения энергии той системы, где оно было больше. Если два тела нагреты—одно до большей температуры, другое до меньшей, то при соприкосновении этих тел температура выравнивается; если в двух цилиндрах мы имеем газ под разными давлениями, то при соединении обоих цилиндров давления выравниваются; если в двух сосудах мы имеем воду до разных уровней, т. е. степень ее приподнятости над уровнем или, вернее, центром земли различна в обоих сосудах, то при соединении обоих сосудов происходит выравнивание уровней воды и, следовательно, выравнивание напряжений энергии положения воды в обоих сосудах. Если в двух системах тел имеются различные напряжения электричества, то при их соединении, например, при помощи проволоки происходит выравнивание напряжений, при чем образуется то, что мы называем гальваническим током. Все перечисленные процессы и происходят вследствие существующего в природе стремления к выравниванию напряжений разных видов энергии, и всегда процесс идет от высшего напряжения к низшему; в этом то и заключается сущность закона деградации или рассеяния энергии.

Часто при этом стремлении к выравниванию напряжений какой-нибудь формы энергии одновременно происходит и превращение этой формы в другую, обыкновенно в тепловую; например, при выравнивании электрических напряжений с образованием тока,—происходит нагревание угольной нити лампочки, если она помещена в пути следования тока, образовавшегося при выравнивании двух разных электрических напряжений. Тепловая же энергия является наиболее распространенной, наиболее как-бы излюбленной формой энергии в природе; при всяких переходах, превращениях других видов энергии в эту тепловую с падением их напряжений,—

общее среднее количество тепловой энергии в природе увеличивается, и в то же время неизбежно увеличивается и среднее напряжение ее, стремящееся всюду во вселенной выровняться, т.-е. увеличивается средняя абсолютная температура во вселенной. И все виды энергии в конце концов стремятся перейти в тепловую, которая выравнивается с общей тепловой энергией мировой. Всеобщая емкость энергии в природе, уже как бы *связанной* и уже не способной дальше уменьшать свое напряжение по предложению *Clausius'a*¹⁾ называется *всеобщей энтропией*. Она равна частному, получающемуся от деления всего количества всей энергии в природе без той ее части, которая еще может уменьшать свое напряжение, т.-е. без так называемой *свободной* энергии, на абсолютную температуру. Не трудно понять, что все процессы в природе приводят к увеличению всеобщей энтропии. И часто вместо закона рассеяния энергии говорят о *принципе увеличения всеобщей энтропии*.

И вот в этом-то стремлении природы к выравниванию напряжений, к уменьшению или падению напряжений всех видов или форм энергии и к увеличению всеобщей энтропии и лежит причина всех процессов в природе, в этом и заключается сущность жизни в природе. Когда напряжения всех форм энергии выравняются, наступит смерть природы. И нам понятно, что закон деградации энергии совершенно не противоречит закону сохранения энергии; постепенно происходит только выравнивание напряжений энергии, но она при этом отнюдь не пропадает и не исчезает.

Итак, все процессы в природе идут в сторону падения напряжения энергии. Зададим теперь себе вопрос, где же мы видим это в процессах химических? Чтобы ответить на него, прежде всего выясним, что мы, собственно, называем *химическим*

Химический процесс или реакция. Химическая энергия, ее напряжение и емкость.

процессом, что называем химической энергией и что мы считаем множителем или показателем напряжения и множителем емкости химической энергии. Не трудно убедиться на простых опытах, что материя обладает свойствами, в силу которых два или несколько разных тел при непосредственном

¹⁾ Clausius, Mechanische Wärmetheorie (2 Auflage 1889).

соприкосновении между собой могут образовать другие тела, т.е. другие виды или формы материи со свойствами, совершенно отличными от свойств исходных тел. Когда происходит подобное изменение вещества и его свойств, мы говорим, что происходит *химический процесс* или *химическая реакция*. Мы уже знаем, что общей причиной всех процессов является то, что мы называем энергией; когда же речь идет в частности о процессах химических, энергию, являющуюся их причиной, называют химической. Мы, говоря о законе превращения энергии, уже выяснили себе единство всех видов или форм энергии; такого же рода непосредственную связь с другими формами энергии мы с'умеем позднее установить и для энергии химической.

Понятно, что, говоря о химической энергии, мы тоже должны научиться различать оба множителя, ее характеризующие, т.е. множитель напряжения и множитель емкости. Мы, например, можем видеть, что хлор вытесняет бром из бромистого натра; если такой процесс имеет место, то, очевидно, что он происходит в силу закона деградации энергии, и, следовательно, система из хлора с бромистым натром должна иметь больший показатель напряжения химической энергии, нежели система из брома и хлористого натра, которая получается в результате этого процесса. Освобождающийся при этом избыток напряжения химической энергии ведет к увеличению напряжения тепловой энергии, и процесс сопровождается увеличением температуры системы. Множитель напряжения химической энергии, называемый также *химическим потенциалом*, и есть старая так называемая *химическая сила*. Мы можем говорить о химическом напряжении хлора и брома, при чем у первого оно, очевидно, больше, чем у второго. Не трудно понять, что показателями емкости химической энергии того же хлора и брома следует считать их как-бы химически равнозначные или эквивалентные веса; химическая же энергия каждого будет выражаться произведением соответствующего напряжения на эквивалентный вес.

Измерять показатель емкости химической энергии, т.е. эквивалентный вес мы умеем; иначе обстоит дело с измерением показателя напряжения. В то время, как напряжение энергии тепловой, объемной энергии сжатого газа, электри-

ческой энергии мы можем измерить при помощи различного рода измерительных приборов—термометра, манометра, гальванометра, соответствующего *хеометра*, т.-е. прибора, приспособленного для измерения напряжения химической энергии, не существует, и мы непосредственно измерить его не умеем. Однако мы можем составить себе количественное суждение о химическом напряжении, так как, оказывается, оно совпадает с напряжениями электрической, об'емной или других видов энергии. В дальнейшем изложении это станет вполне очевидным.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Электрон и его свойства.

Определения понятий „атом“ и „электрон“.

Раньше, чем перейти к детальному изучению сущности химических процессов, мы должны подробнее познакомиться с тем, что мы называем *атомом* крестейшего вещества или элемента. В современном естествознании под этим названием отнюдь не подразумевают того, что называют атомом в философии, т. е. мельчайшую, недробимую и неделимую частичку материи. Мы должны уяснить себе, что, когда речь идет об атомах элементарных тел, понятие *атом* совпадает с понятием *индивидуум*. Индивидуумом же мы называем целое, обладающее определенными свойствами и не допускающее, чтоб от него отделялись части. Понятию *индивидуум* мы должны противопоставлять понятие *агрегат* или собрание индивидуумов и обоим этим понятиям—понятие *среда*. Мы можем говорить отдельно о свойствах одного индивидуума и о свойствах агрегата индивидуумов и при этом мы всегда должны считаться с той средой, в которой обращается индивидуум или агрегат; в различной среде могут быть различные свойства как у отдельного индивидуума, так равно и у агрегата. Теперь легко понять, в каком смысле надо считать недробимым или неделимым атом элементарного тела; он недробим или неделим, как индивидуум, как целое. Если мы сумеем его разделить, оторвать от него часть, он перестанет быть таким индивидуумом каким он был раньше.

Но мы до последнего времени и не научились, мы не умеем дробить атомы элементарных тел; однако уже сравнительно давно стало ясно, что физический атом представляет собой сложную систему с определенной внутренней струк-

турой, что явствовало уже, например, из того, что в нем могут быть вызваны какие-то колебания, приводящие к тому, что атом может испускать определенные лучи света. Так как свет вызывается электромагнитными волнами, то уж из этого одного можно было заключить, что приходящие внутри атома в колебание части его должны быть снабжены электрическими зарядами. И действительно, в сравнительно недавнее время удалось из атомов разных элементарных тел высвободить значительно более мелкие, чем сами эти элементарные атомы, частички, которые, повидимому, сравнительно слабо связаны с остальной частью атома, и эти-то частички по всему тому, что до сих пор о них стало известно, действительно, представляют собой атомы в первоначальном философском смысле этого слова, и эти-то последние атомы, как оказалось, действительно, неизменно обладают *электрическим зарядом*, т. е. иными словами, они являются исходными точками для образования в окружающем их пространстве определенного электрического поля. Благодаря этому последнему своему свойству эти новые атомы, входящие, повидимому, в состав всякого элементарного атома,—считаются атомами электричества и были названы *электронами*.

В настоящее время имеется целый ряд методов, с помощью которых мы можем выделять электроны из материи, полу- Методы выделения электронов.
 чать их, так сказать, в чистом виде, не связанными с материей или, точнее, не связанными с остальной частью того элементарного атома, в состав которого они входят. Впервые поток электронов замечен был в опытах тихого электрического разряда в стеклянной трубке, с впаянными в нее электродами, когда из нее предварительно был выкачан воздух. *W. Crookes*¹⁾ высказал мысль что лучи, явно при этом направляющиеся от катода и, названные *катодными лучами*, представляют собой какое-то четвертое состояние материи, так как их свойства не подходят ни для твердого, ни для жидкого, ни для газообразного состояния вещества. Впервые эти, так называемые катодные лучи были изучены—*Hittorf*ом²⁾, который убедился, что они действуют на имеющиеся в

¹⁾ W. Crookes, Philos. Magaz. 7,135,587 (1879).

²⁾ Hittorf, Pogg. Ann. 136,1,213 (1869).

трубке остатки газа, делают их светящимися и проводящими электрический ток, чем объясняется самая возможность разряда в этих трубках, в коих между обоими электродами находится непроводящий электрического тока газ, и ток в них вследствие этого должен бы быть разомкнут. Если же выкачать газ нынешними совершенными методами почти сполна, свечение последних остатков газа почти прекращается, но исходящий из катода луч образует флуоресцирующее пятно на стенке трубки, куда луч доходит. Если по пути луча поставить какой-либо предмет, препятствующий прохождению луча, на стенке получается тень поставленного предмета. Если с помощью заслонки с маленьким отверстием получить тонкий катодный луч, образующий небольшое пятно на стенке трубки, легко удастся проделать ряд опытов, которые и обнаруживают, что эти лучи образованы какими-то частичками, имеющими отрицательный электрический заряд. В самом деле, они отталкиваются отрицательным полюсом магнита или имеющим отрицательный электрический заряд телом, притягиваются положительным полюсом магнита или положительно заряженным телом. Если, вылетая с катода С, они при действии, например, отрицательного полюса магнита попадут в металлическую трубку А, вделанную в стеклянную катодную трубку, металлическая трубка эта, как показал *Perrin*, получит отрицательный электрический заряд. (Рис 2). Словом, выяснилось, что эти катодные лучи и представляют собой элементарные единицы электричества или электроны.

Далее оказалось, что нет надобности для получения свободного потока электронов непременно брать такую трубку и выкачивать из нее заключавшийся в ней газ. *А. Г. Столетову*¹⁾ удалось получить такой же поток гораздо проще. Он брал две железные пластинки, одну А сплошную, другую В сетчатую и соединял их с обоими полюсами источника тока С, и, именно, сплошную он соединял с отрицательным полюсом, и в нее при соединении с источником тока как бы накачивались электроны, а из другой, соединенной с положительным электродом, как бы выкачивались электроны. При этом укажем, что по современным понятиям, когда говорят, что

¹⁾ А. Г. Столетов, Журн. Русс. Ф.-Хим. Общ., 21, стр. 159 (1889).

тело заряжено положительно, что оно имеет положительный заряд, то под этим разумеют, что из этого тела удалена часть присущих ему отрицательных электронов. Теперь понятно, что, если сетчатая железная пластинка соединена с

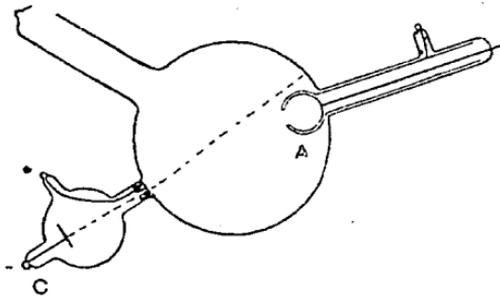


Рис. 2.

положительным электродом источника тока, т.е. с электродом, из коего удалена часть его электронов, то при этом с сетчатой пластинки электроны направляются к этому электроду и пластинка также зарядится положительно. Ток однако при этом незамкнут. А. Г. Столетов придумал с противоположной стороны сетчатой пластинки, т.е. со стороны, не стоящей против сплошной пластинки, направлять на эту последнюю пучек ультра-фиолетовых лучей D, коими особенно богат, например, свет ртутной лампы. (Рис. 3). И что же оказалось?

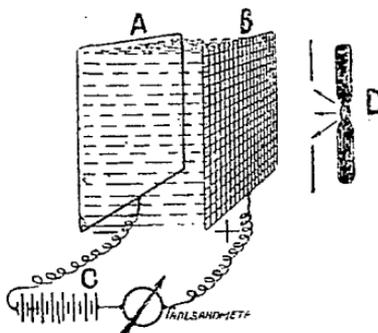


Рис. 3.

Под действием ультра-фиолетовых лучей электроны собравшиеся на поверхности железной пластинки, срываются с нее и стройными рядами переходят к получившей положительный заряд сетчатой железной пластинке, т.е. ток при этом

замыкается, несмотря на то, что между обоими пластинками имеется слой непроводящего ток воздуха. И вот по пути следования электронов их можно перехватывать, отталкивать магнитом, отрицательно заряженным телом и т. д., т. е. проделывать те же опыты, что с лучами в катодной трубке.

В данном случае, под влиянием ультра-фиолетовых лучей делаются подвижными и заметными для наблюдения электроны, приобретенные, так сказать, железной пластинкой от динамомашинны или другого источника тока, но сначала *H. Herz'y* ¹⁾, а потом в особенности *Hallwachs'y* ²⁾ удалось простым опытом доказать, что под влиянием фиолетовых и в особенности ультра-фиолетовых лучей света с длиной волны $\lambda < 250 \mu$. пластинка из любого металла, в особенности же такого металла, как калий и ему подобные, теряет некоторое количество электронов, так сказать, своих собственных, из своих же атомов. Всего лучше, чтоб сделать эти электроны более заметными для наблюдения, поместить металлическую пластинку в стеклянную трубку, из которой эвакуирован воздух и осветить ее лучем света через особое приспособление к трубке в виде окна из кварца; электроны с пластинки при этом слетают, и она получает положительный заряд; в этом можно убедиться с помощью электроскопа, для чего пластинка А соединяется с металлическим стержнем, выходящим за пределы стеклянной трубки; наоборот, такая же металлическая пластинка В, помещенная на-супротив первой, но не подвергнутая прямому действию света, забирая слетающие с первой пластинки электроны, заряжается отрицательно. (Рис. 4).

Третьим способом, по коему, как это особенно тщательно выяснил *Richardson* ³⁾, могут быть выделены электроны из разных элементарных тел, является способ накаливания. Если пластинку, например, из железа, накаливать до белого каления, пластинка получает электро-положительный заряд, что объясняется только тем, что некоторые из поверхностных атомов пластинки теряют при этом часть своих электронов, в особенности, если такое накаливание вести в трубке

¹⁾ H. Herz, Ann. d. Phys. 31,983 (1887 г.).

²⁾ Hallwachs, Ann. d. Phys. 34,731 (1888 г.).

³⁾ Richardson, Emission of Electricity from hot bodies (1916).

с разреженным газом. Wehnelt ¹⁾ далее показал, что количество электронов в значительной степени возрастает, если платиновый катод катодной трубки покрыт, например, окисью кальция, которая при этом накаливается до бела, а накаленная, она ведет себя совершенно так же, как пластинка из какого либо металла, т.-е. выпускает электроны. Этим же действием высокой температуры при накаливании объясняется и разряд или замыкание тока в дуговых лампах или фонарях. Из доведенного действием тока до высокой температуры катода срываются в воздух между электродами электроны, и воздух делается благодаря этому прекрасным проводником, даже при сравнительно слабом напряжении тока.

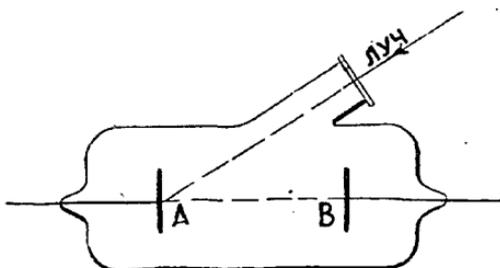


Рис. 4.

Следующим важным методом, дающим возможность исследовать электроны вне материи, так сказать, электроны, освободившиеся из материи, является, как мы это подробно увидим далее, метод исследования лучей, выделяемых радиоактивными веществами. Оказывается, что эти последние вещества выбрасывают три рода лучей α , β и γ -лучи, из коих α -лучи являются материальными лучами, состоящими из электроположительно заряженных частиц, которые, оказалось несут два положительных заряда атомами гелия; β -лучи представляют собой лучи, состоящие из одних электронов, т.-е. совершенно аналогичные катодным лучам; γ -лучи оказались лучами света, близкими к рентгеновским.

Но для нас особенно интересен еще один метод, с помощью которого были уловлены освобожденные из элементарных атомов электроны; мы говорим об электронах, пере-

¹⁾ Wehnelt, Ann. d. Phys. 14,425 (1904).

летающих с атома на атом; при химических процессах. Уже давно было известно, что всякое пламя является прекрасным проводником электричества, что объясняется тем, что реагирующие между собой атомы выделяют электроны или обмениваются при этом электронами. Но особенно очевидно это выяснилось из сравнительно недавних опытов *Haber'a* и *Just'a* ¹⁾, действовавших парами брома и некоторых других веществ:

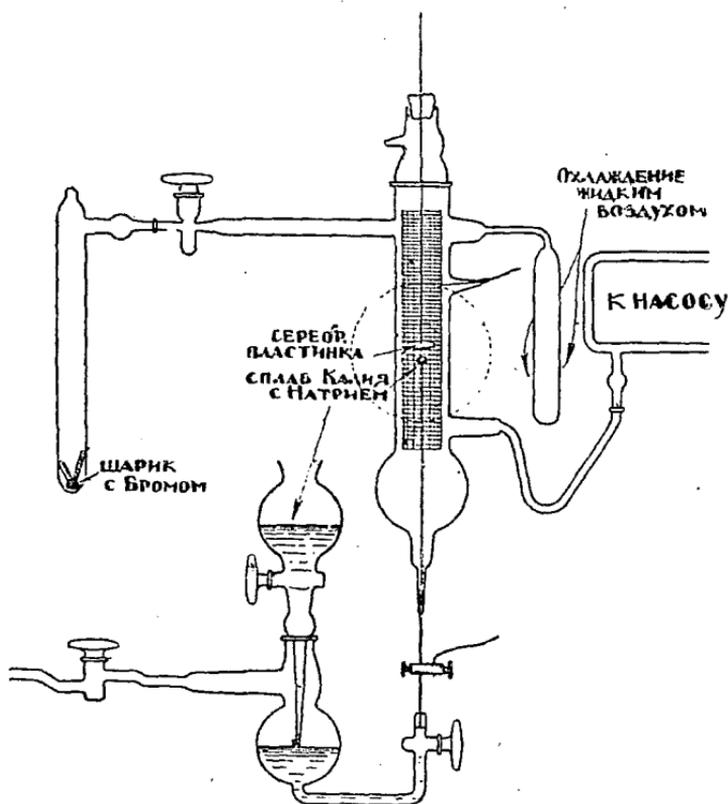


Рис. 5.

на сплав калия с натрием. Благодаря особому расположению аппарата слетавшие с капельки сплава электроны, перелетая на бром, по пути своего следования частью попадали на серебрянную пластинку, отстоявшую на некотором небольшом расстоянии от серебрянной трубки, из коей выделялась капля сплава калия с натрием; получался ток электронов со сплава на серебрянную пластинку. (Рис. 5).

¹⁾ Haber und Just, Ann. d. Physik, Bd 36, стр. 308 (1911).

Но важно отметить, что каким бы методом не выделялись электроны, всегда они оказывались совершенно одинаковыми, как по своей массе, так и по своему заряду, и, если они чем отличались, то только скоростью своего полета.

Честь впервые подойти к определению скорости полета электронов, далее величины e/m , т.е. отношения заряда e электрона к его массе m , и наконец величины самого заряда e и m массы электрона, принадлежит одному из лучших физиков нашей эпохи *J. J. Thomson*'у, которого по справедливости можно назвать творцом современной электронной теории строения материи ¹⁾.

Определение скорости, отношения заряда к массе, заряда и массы электрона.

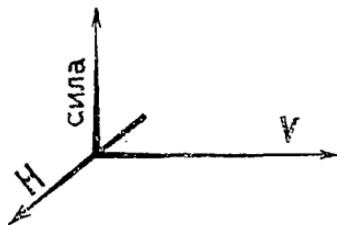


Рис. 6.

Прежде всего Ж. Ж. Томсон постарался определить скорость, с которой с катода в катодных лучах вылетают электроны. Для этого он воспользовался методом, который основывался на том, что катодный луч одновременно подвергается действию как магнитного поля, так и электрического. Если частицы, несущие заряд, в данном случае электроны катодного луча, движутся горизонтально, как показано на рис. 6, со скоростью v , а магнитная сила, имеющая напряжение H , действует перпендикулярно плоскости рисунка, то, как известно из учения о действии магнитных сил, движущиеся частицы, в данном случае электроны, будут находиться под действием силы, равной $H e v$, причем сила эта будет направлена вверх, т.е. перпендикулярно, как направлению движения несущей заряд частицы, так и направлению магнитной силы. (Рис. 6).

¹⁾ Ж. Ж. Томсон, Корпускулярная теория вещества, издание Матэвис; Одесса 1910 г.

Пучек катодных лучей будет, следовательно, отклоняться вверх и в том месте, где пучек ударится о верхнюю стенку трубки, мы получим флуоресцирующее пятно. Но пусть теперь тот же пучек лучей будет находиться под влиянием электрической силы, для чего пусть пучек катодных лучей проходит между двумя металлическими пластинками, которые мы зарядим верхнюю отрицательно, а нижнюю — положительно. Электроны наших лучей будут теперь отталкиваться вниз с силой $X.e$, если напряжение электрического поля между пластинками мы обозначим X . Таким образом, магнитная сила стремится направить электроны и, следовательно, образуемое ими флуоресцирующее пятно — вверх, а электрическая сила — вниз. И, если мы подберем определенные величины для H и для X , мы можем добиться, чтоб действия обеих сил уравнивались между собой, и в этом случае, направление пучка катодных лучей остается неизменным, что мы можем установить по неизменившемуся положению флуоресцирующего пятна в этом случае.

$$H.e.v. = X.e,$$

или отсюда

$$v = \frac{X}{H}.$$

И вот самым интересным, что при таких измерениях установлено Ж. Ж. Томсоном, являлось то, что скорости слетающих с катода электронов оказались колоссальными; при большом разрядении она достигала 100.000 километров в секунду, т.е. она неизмеримо выше скорости всякого движущегося тела, какая нам известна, и достигает $\frac{1}{3}$ скорости света. Как оказалось, скорость эта в широких размерах изменяется с разрежением газа, оставшегося в трубке.

Далее Ж. Ж. Томсон перешел к определению e/m , т.е. отношения заряда электрона к его массе. Для этого он, удалив в предыдущем опыте, действие магнитной силы, подвергал пучек катодных лучей действию только электрической силы Xe , образовавшейся при зарядении упомянутых двух пластинок, между которыми пучек проходит. (Рис. 7). В этом случае электроны пучка катодных лучей находятся под действием исключительной постоянной вертикальной силы, направленной вниз. Ж. Ж. Томсон остроумно сравнил данный случай со случаем снаряда, брошенного горизонтально со скоростью v и падающего под действием силы тяжести. Как известно,

снаряд опустится во время t на расстояние $\frac{1}{2} gt^2$, где g есть вертикальное ускорение силы тяжести. Вместо силы тяжести в нашем случае мы имеем силу Xe , а вертикальное ускорение в данном случае равно $\frac{Xe}{m}$, где m есть масса электрона.

Время t может быть определено, если измерить расстояние l , равное длине пути электрона в горизонтальном направлении, и разделить его на уже известную нам скорость v . По положению опустившегося флуоресцирующего пятна на стенке трубки, можно определить как d т. е. расстояние, на которое опустился вниз электрон, так равно и l , т. е. путь, пройден-

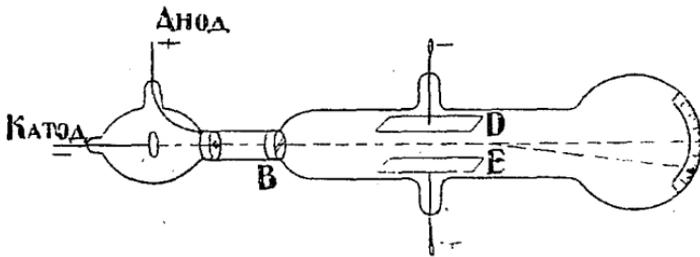


Рис. 7.

ный электронами и, следовательно, пятном в горизонтальном направлении, причем, как в случае брошенного горизонтально снаряда, когда $d = \frac{1}{2} gt^2$, мы, заменяя g величиной $\frac{Xe}{m}$, а t величиной $\frac{l}{v}$ где v скорость полета электронов, мы находим:

$$d = \frac{1}{2} \frac{Xe}{m} \cdot \frac{l^2}{v^2},$$

$$\frac{e}{m} = \frac{2 d v^2}{X l^2}$$

откуда

И вот оказалось, что это отношение e/m совершенно не зависит ни от вещества электродов, ни от того газа, который находится в трубке, ни от давления этого газа и при средних скоростях полета электронов катодного луча, — e/m является величиной постоянной и, как оказалось, равно $1,75 \cdot 10^7$, если при измерении пользоваться абсолютной системой магнитных единиц (C. G. S) или же равно $5,31 \cdot 10^{17}$, если пользоваться системой электро-статических единиц, и только при скоростях особенно больших, приближающихся к скорости

света, это отношение, как мы увидим далее, резко уменьшается.

Наконец, Ж. Ж. Томсон перешел к определению отдельно величин e и m , т.е. заряда и массы электронов, при чем для определения e он воспользовался сделанным незадолго перед тем открытием *Wilson'om*, что всякая заряженная частица, следовательно, и всякий отдельный электрон, может действовать, как ядро, вокруг которого сгущается водяной пар и образуется капля воды. Как известно, в пересыщенном паре только в том случае, если понижением температуры мы достигаем восьмикратного пресыщения,—мы можем заметить образование тумана, состоящего из отдельных капелек сгустившейся из пара воды. Но, если имеется в этом пересыщенном паре некоторое количество пыли, то частички этой последней действуют, как ядрышки, вокруг которых сгущается вода и образуется туман и как бы дождь при гораздо меньшем пересыщении, например, при четырехкратном вместо восьмикратного. И вот Вильсон показал, что тоже, что частички пыли, производят заряженные частички, например, электроны; около каждого из них образуется капелька воды, а из многих таких капель образуется ясно видимое облачко, доступное наблюдению. Такое облачко вследствие силы тяжести начинает опускаться со скоростью v , зависящей от величины или диаметра a отдельной капельки и, от μ , равному коэффициенту вязкости воздуха. Как показал *George Stokes*

$$v = \frac{2 g \cdot a^2}{9 \mu}$$

где g равно ускорению силы тяжести. Если подставим вместо g и μ их значения, то получим $v = 1,28 \cdot 10^6 a^2$.

Скорость, с какой капли падают, мы можем определить, наблюдая, как падает наше облачко, этими каплями составленное; отсюда мы можем определить a , т.е. радиус капли, а, следовательно, и ее вес w . Если же мы теперь, подвергнем облачко и, следовательно, отдельные капельки действию какого-нибудь заряженного положительным зарядом тела, последнее должно притягивать к себе эти капельки, вследствие того, что внутри них находятся отрицательные электроны. Мы можем так урегулировать напряжение электрического поля X , чтоб

$$Xe = w$$

т.-е., чтоб сила притяжения капельки к заряженному телу оказалась равной весу капельки. Как весьма остроумно указывает Ж. Ж. Томсон капли в этом случае вовсе не будут падать, а будут висеть, как висит между небом и землей гроб Магомета. Теперь зная X и w , мы можем определить e , т.-е. заряд электрона и, зная e/m , т.-е. отношение заряда к массе, и величину m , т.-е. массу отдельного электрона. И вот e оказалось равным $4,77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц, или $1,59 \cdot 10^{-20}$ электромагнитных; так как $e/m = 1,75 \cdot 10^7$, а $\frac{e}{M}$, т.-е. отношение заряда e к массе M атома водорода равно $0,9577 \cdot 10^5$, то масса электрона в 1843 раза меньше массы атома водорода и, именно, масса электрона равна $8,9 \cdot 10^{-28}$ гр., а масса атома водорода $1,64 \cdot 10^{-24}$ гр.

Приведем еще другой способ определения заряда электрона, недавно предложенный *Millikan*'ом ¹⁾ и считающийся в настоящее время наиболее простым и достоверным. В электрический конденсатор, состоящий из верхней и нижней металлических пластинок и боковых стенок стеклянных и наполненный воздухом или водородом, вдувается чрез отверстие в верхней его пластинке струя воздуха, содержащая один или несколько мельчайших шариков какого-либо масла или, еще лучше, мельчайший шарик ртути (диаметром от 0,5 м. до 5 м.). Эти шарики испытывают Броуновское движение подобно пылинкам гуммигута в воде в опыте Перрена. При боковом освещении промежуточного пространства между обоими пластинками конденсатора каждый такой шарик можно наблюдать под микроскопом или даже непосредственно невооруженным глазом. Шарики эти обладают некоторым электрическим зарядом, произошедшим либо от трения, либо от удара о заряженные вследствие действия света частички воздуха или водорода, заполнявших конденсатор. При определенном заряде конденсатора такой шарик можно заставить как бы висеть в воздухе между пластинками конденсатора, если вес его выразить с силой притяжения, действующей между этими пластинками,—и шарик можно целыми часами

¹⁾ Millikan, Philosoph. Magaz (6) t. 34, 1 (1917).

наблюдать на одном и том же месте. И вот иногда замечается, что шарик вдруг получает движение в виде скачка, в особенности, если, например, осветить его вместе с промежуточным воздухом или водородом ультрафиолетовым лучем света; шарик начинает либо падать вниз к нижней пластинке, либо подниматься кверху к верхней пластинке конденсатора, в зависимости от того, какая из обеих пластинок заряжена положительно и какая отрицательно; прежнее равновесие между его весом и силой электростатического притяжения его к пластинкам конденсатора, при этом, конечно, нарушается. Необходимо изменить заряд конденсатора на некоторый определенный потенциал, чтоб восстановить прежнее равновесие. И вот оказывается, что во всех случаях дополнительные потенциалы, которые при этом приходится установить, находятся между собой в отношении, выражающемся простыми целыми числами; это объясняется тем, что под действием ультрафиолетовых лучей шарик теряет либо один, либо два, либо три и т. д. электрона. Определив с другой стороны по времени и скорости падения шарика, согласно уже знакомой нам из опытов Ж. Ж. Томсона формуле Стокса, его вес, мы, зная вес шарика и потенциал пластинок конденсатора, — можем тем же порядком, как это делается в опыте Ж. Ж. Томсона, — определить e , т. е. заряд отдельного электрона.

Доказательство реального существования электрической материи.

Таким образом мы можем изучить заряд, и массу, и скорость электрона; но мы можем кроме того еще на целом ряде опытов убедиться воочию в реальном существовании электронов, и, наглядно как бы ощущать их. Вызовем, например, конденсацию молекул воды вокруг электронов и сделаем фотографический снимок с образующегося из осевших таким образом вокруг электронов капелек воды облачка. На таком снимке, как показал Вильсон ¹⁾, мы можем видеть пути, пролетаемые отдельными электронами с осевшими вокруг каждого из них капельками воды, а в некоторых случаях мы можем проследить как бы дрожание отдельных электронов, вызываемое непрерывными взаимными отталкиваниями их между собой.

¹⁾ C. T. R. Wilson, Jahrb. d. Radioact. und Electr., 10, S. 34 (1913).

Последнее ясно видно на рис. 8, представляющем собой копию с фотографического снимка электронов с осевшими вокруг них капельками воды, и, именно, электронов, освобожденных действием рентгеновских лучей из молекул воздуха воды и т. п. веществ.

Приведем результаты еще некоторых опытов, убеждающих нас в реальном существовании электронов внутри всякого элементарного атома. Познакомимся, например, с сущностью так называемого явления *Зеемана* и так называемого *эффекта Штарка*. То обстоятельство, что элементарные тела, например, при накаливании излучают лучи определенной длины волны, стали, как известно, объяснять имеющими

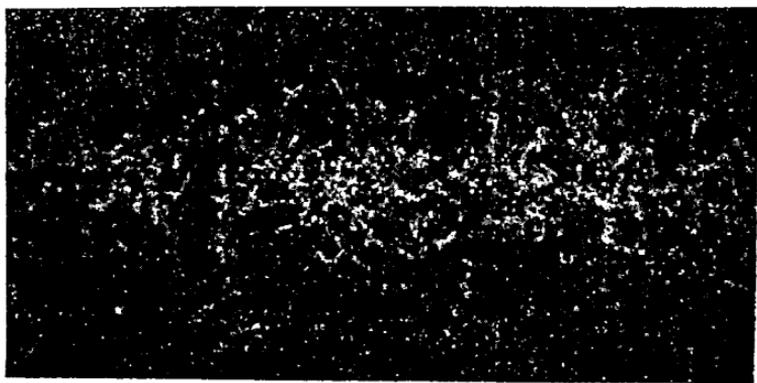


Рис. 8

место внутри атомов этих элементарных тел колебаниями входящих в их состав электронов. Если это так, то в сильно магнитном, а равным образом в сильном электрическом поле приходящие в колебание внутри атома электроны должны испытывать отклонение, и вследствие этого, если источник света мы поместим между полюсами сильного электромагнита, мы должны ожидать измеримое расщепление линий спектра, характерных для определенного элементарного атома, что входит в состав данного источника света. Мысль эта впервые в 1880 г. была высказана *Н. Lorentz*'ом ¹⁾ и лишь чрез 15 лет она была осуществлена на опыте учеником его *Zeeman*'ом ²⁾. В сравнительно недавнее время (в 1914 г.)

¹⁾ Lorentz, Ann. d. Phys. 9, 641 (1880).

²⁾ Zeeman, Philos. Magaz. 48, 226 (1896).

И. Штарк ¹⁾ аналогичное явление проследил, подвергнув источник света воздействию не магнитного, а электрического поля, при этом ему удалось установить во всех подробностях определенные отклонения от нормы в спектральных линиях водорода, гелия, лития и других элементов.

Все те работы, с которыми мы теперь познакомились, не только убеждают нас в действительном существовании электронов, но в настоящее время постепенно привели к тому взгляду, что электричество представляет собой такое же элементарное вещество, как всякий другой элемент ²⁾. И, в самом деле, если мы имеем в безвоздушном пространстве скопление некоторого количества достаточно удаленных один от другого электронов, они обладают свойствами как бы сильно разреженного газа. Электроны, являющиеся атомами этого газа, как оказывается ³⁾, в своих движениях следуют обычным законам кинетической теории газов, согласно которой атомы или составившиеся из этих атомов молекулы прямолинейно несутся с большой скоростью в занимаемом газом пространстве, пока они не ударятся о стенку занимаемого газом сосуда или же о такие же другие атомы или молекулы. При таком ударе атомы или молекулы отлетают один или одна от другого или другой, в строгом согласии с законами, установленными теорией удара между совершенно эластическими телами с изменением при этом как скорости, так и направления их движения. При ударе свободных электронов, обладающих большой скоростью, об электроны, находящиеся, например, внутри материальных атомов,—эти последние электроны, отскакивая от ударившихся в них свободных электронов, выталкиваются ими и вылетают из вещества, с которым они были связаны, например, из атомов, входящих в состав молекул воздуха, и при этом имеет место образование так называемых *газиев*, т.е. происходит так называемая *ионизация воздуха*.

Можно говорить об атмосфере из электронов, как говорят о газовой атмосфере, равным образом можно говорить о *давлении* или *напряжении* электронов (Electronenspannung),

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 43, 865 и 983 (1914).

2) W. Ramsay, Элементы и электроны, Москва (1913).

3) W. Bein, Das Chemische Element, S. 59, Berlin, (1920).

как мы говорим о давлении или напряжении газа или пара (Dampfspannung). Такие вещества, как металлы, которые легко теряют свои электроны, обладают, таким образом, ясно выраженным электронным давлением. Из известных уже нам опытов Ричардсона над выделением электронов из вещества при накаливании, мы можем вывести заключение о том, что электроны как бы *испаряются* веществом. Можно установить полную аналогию между испарением электронов и испарением твердого тела при накаливании, т.-е. при увеличении его температуры. В обоих случаях степень испарения зависит от этой температуры, и всякой определенной температуре соответствует определенный максимум напряжения. Для этого напряжения или давления электронов сохраняет свою силу обычное уравнение $pV=RT$, как для газов, причем R имеет тут тоже численное значение, что в случае газов. Испарение электронов связано с поглощением тепла, а конденсация с выделением тепла, как это имеет место при испарении или при конденсации газа или пара.

Электроны очень распространены в природе; особенно много их содержится в свободном состоянии на солнце наряду с атомами других элементарных тел. Солнечная корона, солнечные пятна, как полагают, состоят из электронов. Выбрасываемые солнцем электроны проникают и в высшие слои нашей земной атмосферы и с ними связано явление, известное под названием *северного сияния*.

Дальнейшим вопросом, который естественно возникает и который и поставил себе Ж. Ж. Томсон, является вопрос о происхождении им же, как мы видели, впервые установленной массы электрона,

Происхождение массы электрона и зависимость ее от скорости.

и он вскоре пришел к заключению, что масса эта обусловлена исключительно его электрическим зарядом. Если мы сообщим незаряженному телу, имеющему массу M скорость V , то затраченная на это работа должна быть равна той кинетической энергии, что приобретает тело, т.-е. $\frac{1}{2} MV^2$. Но, если тело это имеет электрический заряд, то для приведения его в движение с той же скоростью приходится затрачивать большую работу, так как заряженное тело при своем движении порождает магнитную силу, и чтоб сообщить телу движение, нужно затратить работу как на кинетическую

энергию, так и на ту магнитную энергию, которой обладает то магнитное поле, что окружает теперь наше движущееся тело. Ж. Ж. Томсон вычислил, что энергия этого магнитного

поля равна $1/2 \frac{e^2 V^2}{a}$, если движущееся тело представляет

собой шаровой проводник, причем a есть радиус шара. Отсюда общее количество энергии, что приходится сообщить шару, чтобы привести его в движение равно

$$\begin{aligned} & 1/2 MV^2 + 1/2 \frac{e^2}{a} V^2 \\ \text{или} & 1/2 \left(M + \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{a} \right) V^2. \end{aligned}$$

Но так выразилась бы кинетическая энергия шара, если бы масса его была бы не M , а $M + \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{a}$. Таким образом дело обстоит так, как будто шар обладает кроме своей инертной массы m еще добавочной массой $\frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{a}$. Ж. Ж. Томсон ука-

зывает, что представление об этой добавочной массе можно получить, если взять другой пример, где кажущееся увеличение массы вызвано более понятными причинами. Если мы возьмем шар, имеющий массу M и сообщим ему скорость V , то работа, которую для этого нужно затратить, равна $1/2 MV^2$; но если мы шар погрузим в воду, то теперь работа, которую нужно затратить, чтоб сообщить ему ту же скорость, уже превышает прежнюю, так как движение шара вызывает собой и движение воды, которая тоже получает кинетическую энергию. Эта последняя, как показал *George Stokes* равна $1/2 M_1 V^2$, где M_1 обозначает массу половины объема воды, вытесненной шаром. Общая энергия, которая нужна, чтобы привести теперь в движение шар, равна $1/2 (M + M_1) V^2$, т. е. дело обстоит теперь так, как будто шар наш обладает теперь массой $M + M_1$, а не массой M .

Увеличение массы, обусловленное зарядом, и равно $\frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{a}$.

Ясно, что значение этой добавочной массы тем больше, чем меньше a , т.е. чем меньше размеры тела и чем, значит меньше обычная или, как ее можно назвать, инертная масса тела. При обычных размерах тел, это увеличение массы является ничтожным по сравнению с величиной их инертной массы, но при размерах электрона эта электромагнитного происхождения масса не только превышает инертную механическую массу электрона, но даже последней вовсе не существует и вся масса электрона является электромагнитной. Это последнее Ж. Ж. Томсон подтверждает не только теоретическими соображениями, но еще и выводами из экспериментальных данных, и, именно, из сделанных *Kaufmann'ом* ¹⁾ определений уже знакомого нам e/m , т.е. отношения заряда к массе для электронов, испускаемых разными радиоактивными веществами. Оказалось, что в зависимости от изменения той скорости, с какой вылетают из разных радиоактивных тел электроны, довольно резко меняется и e/m , а по мере приближения величины этой скорости к скорости света или к $3 \cdot 10^{10}$ сантиметров в секунду, т.е. по мере приближения к единице величины β , представляющей собой отношение скорости v электронов к скорости света, величина e/m приближается к нулю. Приведем таблицу, представляющую данные Кауфмана и исправленную *G. Mie* ²⁾.

$\beta = v:3 \cdot 10^{10}$	$e/m \cdot 10^7$
0,926	0,65
0,861	0,89
0,807	1,04
0,756	1,18
0,699	1,26
0,646	1,33
0,603	1,40
0,569	1,45
0,533	1,50

Из определений e/m в катодных лучах, когда скорость, как мы видели, достигала 100.000 километров, e/m оказалось равным $1,75 \cdot 10^7$. Так как из всего того, что мы знаем об

¹⁾ W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 19, 487. (1906).

²⁾ G. Mie, Handwörterbuch der Naturwissenschaften, T. 3, 474 (1913).

электрических зарядах, нельзя допускать возможности изменения заряда тела вследствие того, что последнее приведено в движение, то единственный вывод, какой неизбежно приходится делать, сводится к тому, что масса m электрона не является постоянной величиной, а является функцией скорости и достигает бесконечно большой величины при скорости равной скорости света.

Если же таким образом мы примем, что масса электрона является исключительно электромагнитной массой и, значит,

согласно приведенным выше расчетам она равна $\frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{a}$, то,

зная величины $e/m=1,75 \cdot 10^7$ и $e=1,5910^{-20}$ электромагнитных единиц или $4,77 \cdot 10^{-10}$ электростат. единиц, мы легко можем вычислить радиус электрона a ; он равен $2 \cdot 10^{-13}$ см. Так как радиус атома обыкновенно принимают кратным приблизительно 10^{-8} см., то ясно, что радиус электрона в сто тысяч раз меньше радиуса атома.

Мы видим таким образом, что экспериментальные данные из учения об электронах, так сказать, подкапываются под основные законы природы, о которых мы говорили в предыдущей главе; мы разумеем закон постоянства материи и закон постоянства энергии. И, так как опыты Кауфмана указывают, что с увеличением скорости, связанным, конечно, с увеличением затраты энергии, увеличивается масса электрона, принимаемого в настоящее время, как мы видели, за атом легчайшего элементарного вещества, то под давлением этих экспериментальных данных приходится в настоящее время, пожалуй, говорить не о двух отдельных законах постоянства материи и постоянства энергии, а соединять их в один и говорить о законе постоянства материи и энергии вместе.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Электронная теория строения вещества.

Итак, мы выяснили, что атомы различных элементарных тел при известных условиях выделяют еще более мелкие, чем сами эти атомы, частички, оказавшиеся *электронами*, или атомами электричества, так как свойства их безусловно совпадают со свойствами атомов электричества, освобождаемых из электрически заряженного тела или из всякого источника тока. Но, раз эти электроны вылетают из атома, то очевидно, что они входят в том или ином количестве в состав атома. Естественно является вопрос, что же представляет собой *остаток атома*, который получается после выделения из атома таких электронов. Так как атом всякого элементарного тела явно электронейтрален, а выделяемые из него электроны имеют отрицательный заряд, то естественно было предположить, что эти остатки атомов должны обязательно иметь положительный электрический заряд. Всего больше напрашивалась мысль, что рядом с отрицательными электронами должны в атоме существовать положительные электроны; эти положительные электроны компенсировали бы своими положительными зарядами заряды отрицательных электронов, и весь элементарный атом, включающий в себе те и другие, мог бы в таком случае сделаться электрически нейтральным. Однако же все поиски положительных электронов, которые по скорости, массе и, если, конечно, не по знаку, то по величине своего заряда были бы близки к отрицательному электрону,—успехом не увенчались: такого положительного электрона найдено не

было. Однако же вскоре (25 лет тому назад) *E. Goldstein*¹⁾ при том же тихом электрическом разряде в трубке, из коей удален более или менее полно заполнявший ее газ, удалось обнаружить новые лучи, которые он назвал *канальовыми лучами*, потому что, проделав канальцы в толще катода, он их заметил по другую сторону катода, свободную от катодных лучей, вылетающих в противоположном направлении. Лучи эти резко отличались от катодных лучей цветом того свечения, которые они, подобно катодным лучам, вызывали в оставшемся в трубке газе, так и того свечения, что они вызывали, когда падали на твердое тело, например, на стенку трубки. Если трубка была наполнена гелием, то в остатках газа катодные лучи вызывали голубоватое свечение, эти новые лучи — желтовато-бурое; соли лития под действием катодных лучей испускают свет голубовато-стального цвета со сплошным спектром, под действием канальных лучей эти же соли испускали ярко-красный свет и спектр показывал линию гелия. Если не устраивать канальцев в катоде и не приспособлять к трубке по другую сторону катода дополнительную часть, куда проникали бы эти новые лучи, их, так сказать, заслоняют катодные лучи, и их поэтому не видно вовсе. *W. Wien*²⁾ подробно исследовал эти новые лучи аналогично тому, как катодные лучи исследовались *Ж. Ж. Томсоном*. И прежде всего он констатировал, что частички, их составляющие, несут положительный заряд. Далее он определил и скорость их полета и отношение заряда их к массе, и, принимая заряд равным по величине, хотя и не по знаку, заряду электрона, *Вин* определил массу этих частичек. И оказалось, что скорость их полета, хотя и очень велика, однако никогда не достигает тех колоссальных скоростей в 100.000 километров в секунду и более, с какой несутся электроны, составляющие катодные лучи. Наоборот, масса их несравненно больше массы электрона и равна массе атомов того газа, что наполнял трубку. Следовательно, в этом случае надо было предполагать, что эти положительно заряженные тельца образуются из этих атомов

1) *E. Goldstein*, *Wid. Ann.* 64, p. 38 (1898).

2) *W. Wien*, *Wid. Ann.* 65, p. 440 (1898).

при их бомбардировке электронами катодных лучей; с другой стороны эти положительные частицы вышибают электроны с катода и, именно, потому что газ в трубке благодаря им делается проводником электрического тока, имеет место тихий разряд тока.

Но было гораздо более интересно установить, одновременно с выделением электронов с катода, не выделяются ли также с анода какие-либо состоящие из материальных частичек лучи, которые в этом случае должны бы также иметь положительный заряд. И в самом деле, если с катода слетают те электроны, что прибывают к нему из источника тока, то, ведь, одновременно с анода уходят такие же электроны с вещества анода, и получающиеся по удалении электронов остатки должны обладать положительными зарядами и отталкиваться, а при достаточном напряжении тока, должны отбрасываться с анода по направлению к катоду. И, в самом деле, вскоре *Gebrocke u. Reichenheim'y*¹⁾ удалось обнаружить такие *анодные лучи*, однако только в том случае, когда анод представлен сравнительно легкоплавкой солью, особенно же солью щелочных металлов. (Рис. 9). Лучи при этом получающиеся, действительно, как оказалось, состоят из положительно заряженных частичек, которые представляют собой остатки атомов этих металлов и которые получают по удалении из атомов электронов, перекинувшихся, как мы видели из опыта *Naber'a* и *Just'a*, на тот другой атом, с которым атом металла вступил в соединение, когда образовалась взятая для анода соль. Оказалось, что не только сравнительно легкоплавкие соли выкидывают такие положительно заряженные частички, но и всякая, например, металлическая проволока, если ее нагреть не до белого каления, а до красного каления, испускает частички, имеющие положительный заряд. Очевидно, более медленные колебания красных лучей при красном калении, не в состоянии раскачать и сорвать электроны, что срываются, как мы видели, при белом калении, т.е. при обилии ультрафиолетовых лучей, но эти колебания красные и инфракрасные раскачивают

Анодные лучи.

¹⁾ Gebrocke, Strahlen positiver. Electricität, Leipzig, 1909.

остатки атомов или, быть может, еще другие электроны, что теснее связаны с остатками атома. В опытах Герке и Рейгенгейма частички, образовавшие положительные лучи, тоже, по видимому, слетали оттого, что анод при их опытах действием тока сильно накалялся.

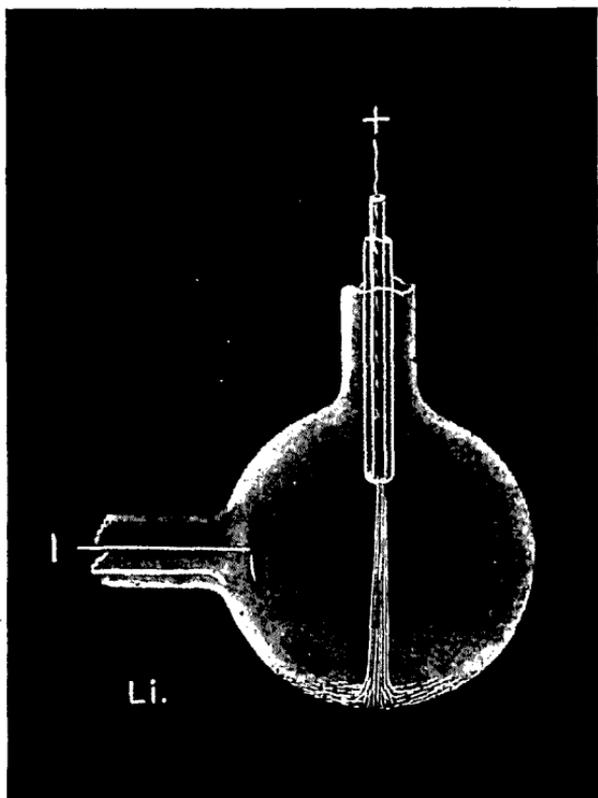


Рис. 9.

Принцип Допплера в анодных и канальных лучах.

Следует указать на одно резкое отличие частичек, составляющих положительные лучи, от электронов, составляющих катодные лучи: эти последние, не соединенные с веществом, вылетают в совершенно свободном состоянии и поэтому никакими колебаниями не обладают, светиться поэтому сами не могут и лишь ударяясь об остатки газа в трубке или о стенки этой последней, до-

водят их до свечения, так как, очевидно, вызывают в них колебания связанных с их веществом электронов. Наоборот, положительные частички, составляющие анодные лучи, светятся сами. Это последнее доказано *J. Stark'ом*,¹⁾ который при спектроскопических исследованиях с анодными лучами, а равно с положительными же частичками каналовых лучей, обнаружил, что лучи эти соблюдают принцип Доплера. Если при спектроскопическом исследовании света, образуемого анодными или каналовыми лучами, лучи эти попадали в спектроскоп по направлению полета самих частичек, составлявших эти лучи, то, кроме спектральных линий, соответствующих веществу газа в трубке в случае каналовых лучей, или веществу соли, образовавшей анод, в случае анодных лучей, Штарк мог наблюдать еще линии, соответствующие более коротким периодам колебаний; наоборот, если исследуемые лучи попадали в спектроскоп в направлении, противоположном направлению полета положительных частичек, составлявших этот луч, он мог наблюдать кроме главных линий еще дополнительные, соответствующие более длинным периодам колебаний. Как известно, аналогичное явление, основанное на принципе Доплера, наблюдается и со звуковой волной, исходящей, например, с локомотива, несущегося сначала к наблюдателю и потом от наблюдателя: всегда наблюдается при этом, как известно, кажущееся понижение тона при проезде мимо наблюдателя. Это объясняется зависимостью числа колебаний, доходящих в единицу времени до наблюдателя, когда источник колебаний перемещается в среде, передающей колебания, — от скорости его движения. Движение источника, при котором расстояние между ним и наблюдателем уменьшается, влечет за собой кажущееся повышение тона; движение источника, при котором расстояние между ним и наблюдателем увеличивается, вызывает кажущееся понижение тона. В смещении линий, соответствующих веществу газа и анода трубки, замеченном Штарком, он усмотрел проявление того же принципа Доплера, но в этом случае положительные частички каналовых или анодных лучей должны обязательно сами по себе являться источниками света.

¹⁾ *J. Stark, Phys. Zeitsch. 6, 891 (1905).*

Но особенно подробно были изучены положительные лучи и α -лучи, испускаемые радиоактивными веществами. Такие положительные лучи, когда было установлено, что так называемые α -лучи, испускаемые радиоактивными веществами, также представлены вылетающими из этих веществ положительно заряженными частичками, которые оказались при определении отношения их заряда к массе атомами гелия, несущими два заряда. Для этого *e/m* Rutherford'ом ¹⁾ и другими была получена величина 5×10^8 , причем одна и та же величина получена для α -лучей, исходящих из самых разнообразных радиоактивных веществ. Если бы частички эти представляли бы собой атомы гелия, несущие один положительный заряд, *e/m* должно было бы

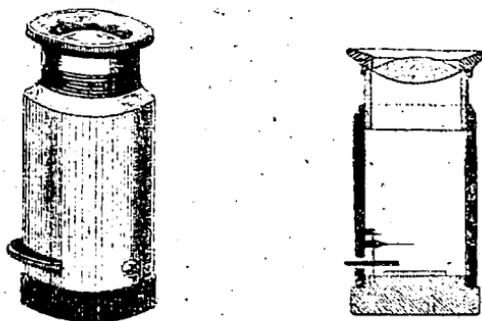


Рис. 10.

равняться $2.5 \cdot 10^8$; следовательно, в α -лучах атомы гелия имеют два положительных заряда. По указанию Ж. Ж. Томсона скорость таких α -частичек приблизительно составляет $1/50$ скорости света.

Интересным является то обстоятельство, что еще Круксом был придуман очень простой прибор (рис. 10), с помощью которого можно эти α -частицы сделать видимыми для глаза. Прибор этот называется *спиктарископом*; он состоит из окулярной трубки, задняя стенка которой делается глухой и представляет собой экран, покрытый обыкновенно сернистым цинком или другим, способным флуоресцировать веществом. Между примыкающим к глазу наблюдателя увеличительным

¹⁾ E. Rutherford, Philosoph. Magaz. 5. 177 (1903).

стеклом и этим экраном помещается иглочка, покрытая небольшим количеством радия или другого радиоактивного вещества, и вот, когда каждая вылетающая α -частица ударяется о заднюю стенку прибора, является впечатление звездочки, засиявшей и сейчас же погасшей на общем черном фоне экрана. Общая картина представляет собой как бы картину звездного неба, на котором сверкают и гаснут звездочки. Появление таких сверкающих звездочек, вслед затем потухающих названо *сцинтилляцией*. (Рис. 11).

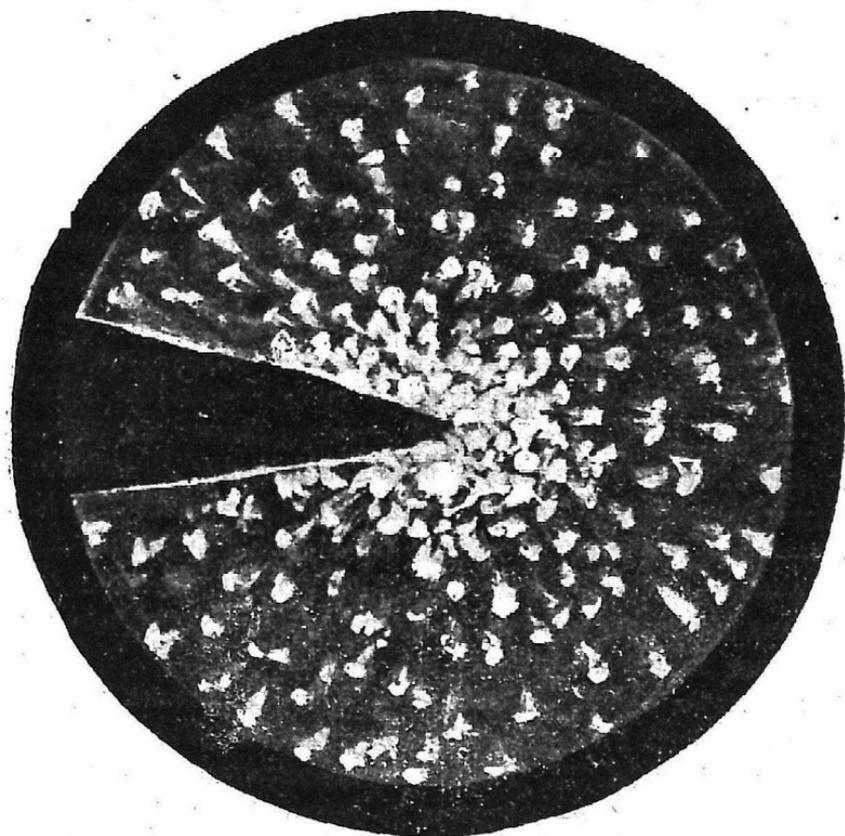


Рис. 11.

Как уже указано было, какое бы из имеющихся ныне довольно многочисленных радиоактивных тел ни брали, до самого последнего времени положительно заряженные частицы, из него вылетающие, оказывались α -частицами, как названы были несущие два положительных заряда атомы

гелия, и только всего несколько лет тому назад уже упомянутому Резерфорду удалось доказать существование еще другого вида лучей, состоящих из положительно заряженных атомов водорода; Резерфорд назвал эти последние лучи Н-лучами. Открыть их удалось благодаря тому же спиртари-скопу и методу сцинтилляций.

Как показал *C. G. Darwin* ¹⁾, положительно заряженные частички, имеющие массу атомов водорода, которые, например, образовались бы вследствие столкновения этих последних с вылетающими из радиоактивного тела α -частицами или просто выделялись бы тем или другим радиоактивным веществом, должны бы иметь скорость в 1,6 раза большую, чем скорость α -частиц. Дарвин вычислил величину этой скорости на основании простой теории удара. А так как, с другой стороны, как экспериментальным путем доказал *E. Marsden* ²⁾, дальность полета частичек R пропорциональна кубу их скорости v , т.е. $R = Kv^3$, где k является некоторой константой, то ясно, что такие Н-частички должны иметь дальность полета (Reichweite) в $(1,6)^3$ большую, т.е. в 4 раза большую, чем α -частички. И, действительно, отставляя флуоресцирующий экран, Марсден мог убедиться в существовании каких-то новых лучей; дальность полета составляющих их частичек при атмосферном давлении приблизительно равнялась 80 сант., когда дальность полета α -частичек равнялась 24 сант.; определение отношения заряда к массе, сделанное самим Резерфордом, подтвердило, что эти лучи, действительно представлены Н-частичками, т.е. заряженными одним положительным зарядом атомами водорода.

Мы увидим далее, к каким следствиям привели эти классические работы Резерфорда и его учеников. Укажем теперь только, что уже Ж. Ж. Томсон неоднократно указывал, что присутствие таких α -частичек и равно Н-частичек можно констатировать во всякой трубке, в коей произведен тихий разряд, независимо от того, какой бы газ ни наполнял эту трубку, лишь бы было достаточно слабо давление газа и достаточно интенсивно электрическое поле трубки. Для первых, т.е. для α -частиц e/m всегда оказывалось равным

¹⁾ C. G. Darwin, Philosoph Magaz. 27, 429 (1914).

²⁾ S. Marsden, Philosoph. Magaz. 27, 824 (1914).

$5 \cdot 10^3$, а для вторых $e/m = 10^4$. Следовательно, сомнений, что всякий раз появляются в трубке α - и Н-лучи,—не имеется. И уже Ж. Ж. Томсоном указывалось, что в этих заряженных положительных зарядами атомах гелия и водорода мы имеем два типа носителей положительного электричества. Мы увидим далее, как прекрасно подтвердилось это заключение Ж. Ж. Томсона в новейших работах Э. Резерфорда.

Но раньше, чем перейти к изложению этих последних работ Э. Резерфорда, Корпускулярная или электронная теория Ж. Ж. Томсона. познакомимся несколько с ныне уже устаревшей теорией строения атома, предложенной всего около 25 лет назад тем же Ж. Ж. Томсоном. Она, как мы уже указали, устарела, но несомненно она сыграла значительную роль, так как в ней впервые была сделана попытка дать модель, или, вернее, приближение к модели атома, а раз так, то, конечно, в ней автор должен был смело отказаться от царившего до того взгляда на неделимость, недробимость атомов элементарных тел. Как справедливо указывал сам Ж. Ж. Томсон ¹⁾, „теория, которая дает возможность построить нечто вроде модели атома и при помощи такой модели интерпретировать физические явления, может быть полезной даже в том случае, если эта модель и несовершенная. В самом деле, пытаясь наглядно изобразить определенный физический или химический процесс свойствами такого рода модели, мы не только получаем живое представление о процессе, но узнаем также, что последний находится в связи с другими процессами; это наводит на новые исследования“. Все это оказалось пророчески верным: модель атома, данная Ж. Ж. Томсоном оказалась несовершенной, но мы увидим, что она очень многое нам уяснила, а, главное, она и навела на тот ряд исследований, который ныне привел к достаточно ясной и верной разгадке тайны строения атомов элементарных тел.

В чем заключается сущность теории Томсона? Он прежде всего высказывает предположение, что атомы элементов составлены из положительного и отрицательного электричества, причем отрицательное входит в состав атома в виде атомов

1) Ж. Ж. Томсон, Корпускулярная теория вещества, стр. V, Одесса (1910).

отрицательного электричества или электронов, или, как Томсон их называет, *корпускул*. В электронейтральном атоме, надо полагать, имеется одинаковое количество единиц положительного электричества и отрицательного. Атом, несущий одну и несколько единиц положительного заряда, представляет собой не что иное, как тот же нейтральный атом, но потерявший один или несколько электронов; наоборот, атом, обладающий одной или несколькими единицами отрицательного заряда есть нейтральный атом, принявший лишней один или несколько электронов. Томсон обращает внимание на то, что до сих пор не найдено положительно заряженного тела, масса которого была бы менее массы водорода. Отсюда, однако, он не считает возможным делать заключения, что масса единицы положительного электричества равна массе атома водорода, и считает, что этот вопрос должен быть решен дальнейшими исследованиями. Но из целого ряда соображений Томсон высказывает предположение, что масса единицы положительного заряда должна иметь массу большую, чем масса электрона. Однако вопрос о том, в каком виде эти единицы положительного электричества пребывают в атоме элементарного тела, Томсон считает нерешенным, но во всяком случае электроны размещены среди этих положительных единиц электричества.

Модель атома
по Томсону.

Далее являлся естественно вопрос, как же эти последние размещены среди первых. Для того, чтобы дать себе отчет в том, как следует представлять себе это размещение, в видах упрощения математического анализа и вычислений, которые должны были бы привести к определенным полезным заключениям и к установлению теоретической модели атома, Томсон разбирает случай, когда все заключающееся в системе атома положительное электричество представляло бы собой шар постоянной плотности, в котором распределены электроны, причем совокупность этих последних равнялась бы положительному заряду в шаре.

Путем математического анализа Томсон приходит к заключению, что, если бы мы в таком шаре положительного электричества поместили один электрон, он должен был бы поместиться в центре шара; система из такого положительного шара и двух электронов находилась бы в равновесии,

если бы эти электроны разместились внутри шара на прямой линии, проходящей через центр шара, на равном расстоянии от центра; три электрона расположились бы в вершинах равностороннего треугольника, четыре — в вершинах правильного тетраэдра; на одной же плоскости четыре электрона могли бы быть в равновесии только при условии их быстрого вращения. Томсон вычислил устойчивость каждого электрона в системе; оказалось, что в случае систем из 1, 2, 3, 4 электронов в одном и том же шаре устойчивость электронов с увеличением их количества соответственно увеличивается пропорционально числам 6, 7, 8, 9. Шесть электронов могут быть внутри такого шара в устойчивом равновесии, если они расположены в вершинах правильного октаэдра; можно математически доказать, что восемь молекул в вершинах куба были бы в неустойчивом равновесии. Томсону не удалось решить общей математической задачи о расположении внутри шара n электронов; гораздо легче оказалось решение такой задачи для случая, когда электроны лежат в одной плоскости, проходящей через центр шара положительного электричества, например, если n электронов образуют правильный n -угольник, при чем все электроны удалены от центра шара на одинаковом расстоянии r . Можно найти такое значение для r , чтобы отталкивающее действие на электрон со стороны остальных $n-1$ электронов было равно притяжению его со стороны положительного электричества, и тогда такое кольцо из электронов будет в равновесии.

Вычисления показывают, что устойчивое равновесие возможно только в том случае, когда n не больше 5; кольцо из 6 электронов уже неустойчиво. Томсон вычислил, что можно все-таки получить кольца, содержащие более 5 электронов, но в этом случае внутри такого кольца должны находиться еще и другие электроны; таким образом шести-, семи- и восьмиугольники из электронов возможны только, если внутри таких многоугольников из электронов находится еще один электрон; девятиугольник возможен только в том случае, если внутри его поместить два электрона; десятиугольник — если три и т. д. Число электронов, которое нужно поместить внутри кольца быстро растет с увеличением числа электронов в кольце, как это видно из следующей таблицы.

в которой n равно числу электронов в кольце и i —числу их внутри кольца:

$$\begin{aligned}
 n &= 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 20, 30, 40. \\
 i &= 0, 1, 1, 1, 2, 3, 8, 10, 15, 39, 101, 132.
 \end{aligned}$$

С увеличением числа электронов внутри кольца они уже образуют ряд concentрических окружностей. Томсон вычислил количество таких concentрических рядов и минимальное число электронов в каждом ряду для различных групп электронов, чтоб при этом самые группы, а также ряды в них могли быть устойчивы.

Приведем таблицу Томсона, указывающую числа электронов в последовательном порядке для групп от 1 до 69 электронов:

1	2	3	4	5																
5	6	7	8	8	8	9	10	10	10	11										
1	1	1	1	2	3	3	3	4	5	5										
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16										
11	11	11	12	12	12	13	13	13	13	13	14	14	15	15						
5	6	7	7	8	8	8	8	9	10	10	10	10	10	11						
1	1	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4	5	5	5						
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31						
15	15	15	16	16	16	16	16	16	16	17	17	17	17	17	17					
11	11	11	11	12	12	12	13	13	13	13	13	13	14	14	15	15				
5	6	7	7	7	8	8	8	8	9	9	10	10	10	10	11					
1	1	1	1	1	1	2	2	3	3	3	3	4	4	5	5	5				
32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48				
17	18	18	18	18	18	19	19	19	19	20	20	20	20	20	20	20	20	21	21	
15	15	15	15	16	16	16	16	16	16	16	16	16	17	17	17	17	17	17	17	
11	11	11	11	11	12	12	12	12	13	13	13	13	13	13	14	14	15	15	15	
5	5	6	7	7	7	7	8	8	8	8	8	9	9	10	10	10	10	10	11	
1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	5	5	5	
49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69

Результаты математических вычислений, которые привели Томсона к установлению вышеприведенной таблицы, он остроумно иллюстрировал экспериментально, предложив воспользоваться для этой цели опытом, впервые сделанным американским физиком *Майером*¹⁾. Если мы в чашку с водой пустим пробки с магнетиками из намагниченных иголок так, чтобы отрицательные полюсы их были обращены вверх, и будем держать над ними большой магнит, обращенный к ним противоположным, положительным полюсом, мы заметим, что магнетики придут в движение и остановятся в конце концов, выстроившись в известном порядке; они остановятся тем скорее, чем в более быстрое вращательное движение мы приведем воду с плавающими в ней пробками с магнетиками.

Если возьмем два магнетика, они станут рядом, на некотором расстоянии один от другого и на одинаковом расстоянии от большого магнита; если возьмем три магнетика, они расположатся в виде треугольника; 4—в виде четырехугольника; 5—в виде пятиугольника; 6 магнетиков расположатся таким образом, что по середине будет 1 магнетик, а вокруг него—5 других. Когда, все увеличивая число магнетиков, мы дойдем до 14, мы увидим образование двух concentрических рядов; во внешнем четном ряде окажется 9 магнетиков и во внутреннем—5. Когда к такой системе из 14 магнетиков прибавим еще 1 магнетик, окажется, что система из двух concentрических рядов будет неустойчивой. Она вся перестроится и даст другую систему, более устойчивую, но уже из трех concentрических рядов. Видим, в этом опыте с магнетиками все происходит подобно тому, как это должно быть по математическому анализу Томсона с электронами внутри шара положительного электричества. И, в самом деле, совершенно так же, как в системе из электроположительного шара и отрицательных электронов, в опыте Майера действует сила отталкивания одноименных магнетиков, обратно пропорциональная квадрату расстояния между ними, и одновременно с нею сила притяжения, стремящаяся притянуть магнетики к неподвижному большому магниту.

Томсон делает допущение, что в этом же роде конструиро-

¹⁾ Mayer, Philosoph. Magaz. 9. 90 (1879).

ваны и системы атомов всех элементов; атомы состоят из материальной основы, обладающей тем неизвестным по существу своему свойством, которое мы называем положительным электрическим зарядом; внутри этой материальной основы атома концентрическими рядами расположены электроны, число которых таково, что вся система атома является электро-нейтральной.

Объяснение периодичности свойств элементов.

В своих теоретических системах разных групп электронов Томсон находит и явную аналогию, объясняющую периодичность свойств атомов разных

элементов. В самом деле, рассматривая приведенную выше таблицу, дающую нам числа концентрических рядов и числа электронов в каждом ряду для разных систем или групп электронов, мы видим, что из групп, образующих вертикальные столбцы этой таблицы, можно выбрать такие, чтоб каждая содержала такие же в точности ряды электронов, как и ближайшая верхняя группа с присоединением еще одного концентрического ряда; например, первая группа содержит 1 электрон, следующая за нею 5 и 1; далее 11, 5, 1; еще далее 15, 11, 5, 1; наконец 17, 15, 11, 5, 1 и т. д. Томсон усматривает здесь аналогию с тем, что, по всей вероятности, имеет место в атомах элементов одного вертикального ряда Менделеевской системы элементов. То сходство свойств, которое мы замечаем, например, в атомах Li, Na, K, Rb и Cs с атомными весами 7, 23, 39, 85, 133, быть может, объясняется тем, что все они имеют одинаковые внутренние ряды электронов, и, наоборот, то различие, которое мы можем в них проследить, объясняется тем, что каждый из них по сравнению со следующим имеет одним концентрическим рядом электронов меньше и, таким образом, у всех у них внешние или поверхностные ряды электронов неодинаковы.

Не менее остроумную аналогию дает Томсон и для элементов каждого горизонтального ряда Менделеевской системы; он находит ее в тех группах электронов, у которых внешние ряды одинаковы, т. е. состоят из одного и того же количества электронов и, наоборот, внутренние неодинаковы или, вернее, не все одинаковы. Возьмем, например, те девять групп электронов из приведенной выше таблицы, которые имеют во внешнем ряду по 20 электронов, и мы увидим, что-

остальные концентрические ряды в этих системах так или иначе различаются между собой. Томсон указывает, что нечто подобное надо предполагать в элементах одного и того же горизонтального ряда Менделеевской системы, например, ряда He, Li, Be, Bo, C, N, O, F, I, или Ne, Na, Mg, Al, Si, Ph, S, Cl. Надо думать, что то сходство, которое имеется в элементах каждого горизонтального ряда, и объясняется тем, именно, что все они имеют одинаковый внешний концентрический ряд электронов в отличие от других горизонтальных рядов элементов, которые имеют уже иной внешний концентрический ряд электронов. С другой стороны отдельные элементы одного и того же горизонтального ряда потому, вероятно, и отличаются друг от друга, что при одинаковом внешнем ряде электронов внутренние ряды их между собой несходны.

Перейдем теперь к вопросу о прочности такой теоретической модели атома, что, как мы увидим, приведет к выяснению сущности так называемой *валентности* элементарных атомов. Мы уже знакомы с вычислениями Ж. Ж. Томсона для случая, когда в один и тот же шар положительного электричества, как он выражается, мы помещаем 1, 2, 3 или 4 электрона, и мы знаем, что устойчивость отдельных электронов в системе возрастает пропорционально числам 6, 7, 8 и 9. В системах же разных атомов и электроположительная материальная основа различна и число электронов различно; естественно, что и устойчивость или прочность системы в них тоже должны быть различны.

Прочность атомной системы и ее валентность.

Если мы, в видах упрощения наших рассуждений возьмем те теоретически вычисленные Томсоном системы электронов, которые содержат все по 20 электронов во внешнем кольце, а, именно, системы в 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66 и 67 электронов, то наименее прочной из них будет система в 59 и наиболее прочной система в 67 электронов. Система в 58 электронов будет наиболее прочной из предшествующего ряда систем, имеющих уже только по 19 электронов, во внешнем концентрическом ряду; точно также система в 68 электронов является первой и наименее прочной системой с 21 электроном во внешнем ряду. Система в 59 электронов, как наименее прочная из всех систем, содержащих

по 20 электронов во внешнем ряду, казалось, могла бы легко потерять один из своих электронов, но тогда она обратилась бы в прочную систему в 58 электронов, которая, став, вследствие потери 59-го электрона, электроположительной, притягивала бы благодаря своей прочности электрон обратно; словом, система в 59 электронов была бы бездейственной, как бы вялой, и если сравнивать ее с какой-нибудь из систем элементарных атомов, она будет напоминать элементы нулевой группы. Следующая система в 60 электронов уже способна потерять один электрон, и получающаяся при этом электроположительная система будет более прочной и постоянной. Эта система может быть сравниваема с элементами первой вертикальной группы Менделеевской системы, способными легко терять один электрон. Система в 61 электрон, как еще более устойчивая, труднее даст оторвать от себя электрон. Но, если она теряет их, то способна терять уже 2 электрона, так как и после этого остается система в 59 электронов, сама по себе довольно устойчивая и т. д., и т. д., пока не достигнем системы в 67 электронов, от которой, хотя и с трудом, можно оторвать уже до 8 электронов.

Мы говорили о том, что из разных перечисленных систем с 20 электронами, кроме системы в 59 электронов, могут быть оторваны электроны и что остатки будут все-таки устойчивы и будут иметь электроположительный характер. Скажем теперь, что к этим системам можно также прибавлять электроны; но число электронов, которое можно к системе прибавлять с сохранением ее устойчивости последовательно изменяется в обратном порядке, и, именно, увеличивается в этом ряде систем справа налево. В системе в 67 электронов прибавлять нельзя вовсе, так как при этом получилась бы система в 68 электронов — наименее устойчивая из систем с 21 электроном во внешнем ряду, и она легко теряла бы этот излишний электрон; к системе в 66 электронов можно прибавлять один электрон, при чем должна получаться довольно прочная электроотрицательная система с одним зарядом; к системе в 65 электронов можно прибавить 2 электрона, причем может получиться система с 2 отрицательными зарядами и т. д.

Невольно бросается в глаза, что, действительно, в системах, например, в 59, 60... 67 электронов надо видеть аналогию с элементами одного горизонтального ряда Менделеевской системы. Возьмем, например, ряд Ne, Na, Mg, Al, Si, Ph, S, Cl, Ar. От системы атома Ne нельзя оторвать ни одного электрона; от Na можно оторвать один электрон; от Mg, хотя труднее, чем от Na, но оторвать можно 2, от Al—3, от Si—4, от Ph—5, от S—6, от Cl—7, и, наконец, от Ar опять ни одного. Наоборот, к Cl можно легко прибавить 1 электрон, к S, труднее, но уже 2, к Ph—3, к C—4 электрона. Если от электронейтрального атома отнимаются 1, 2, 3...7 электронов или прибавляются 1, 2, 3, 4 электрона, то получающиеся системы уже будут заряжены электрическим зарядом в первом случае, т.е. когда электроны отрываются,—электроположительным, и во втором случае, т.е. когда электроны прибавляются,—электроотрицательным. Электроотрицательные или электроположительные системы, получающиеся из первоначально электронейтральных атомов, называются *ионами* соответствующих элементов. По числу изъятых и присоединенных электронов, такие ионы называются *однозарядными*, *двухзарядными* и т. д., причем каждый раз определяется и знак заряда. Таким образом говорят: электроотрицательный однозарядный ион натрия, электроотрицательный однозарядный ион хлора, электроположительный трехзарядный ион алюминия, трехзарядный электроотрицательный ион фосфора и т. д.

Следовательно, всякий элемент может образовать и положительный ион и отрицательный. Степень положительной зарядности элемента легко определяется местом его в соответствующем горизонтальном ряду Менделеевской системы, считая слева от предшествующей нулевой группы, а степень отрицательной зарядности, считая справа от последующей группы. Сумма положительной и отрицательной зарядности = 8; таким образом, S может образовать шестизарядный положительный ион и двухзарядный отрицательный, N—пятизарядный положительный и трехзарядный отрицательный и т. д. Прибавим, что определяемая таким образом зарядность совпадает с так называемой старой *валентностью* элемента.

Переход
атомов в ионы. За-
рядность и валент-
ность ионов.

Новейшие методы исследования положительных лучей. В позднейших своих работах Ж. Ж. Томсон ¹⁾ занялся особенно тщательно изучением той положительной основы атома, внутри которой согласно его теории концентрическими рядами расположены электроны, и при этом он остановился на более полном усовершенствовании метода получения каналовых положительных лучей, впервые данного Гольдштейном. Томсон выработал прибор, дающий возможность пучек положительных лучей, прошедший через тонкий каналец в катоде, подвергать действию электрического поля (пластинки + и -), так и магнитного поля (полюсы P и Q) (рис. 12).

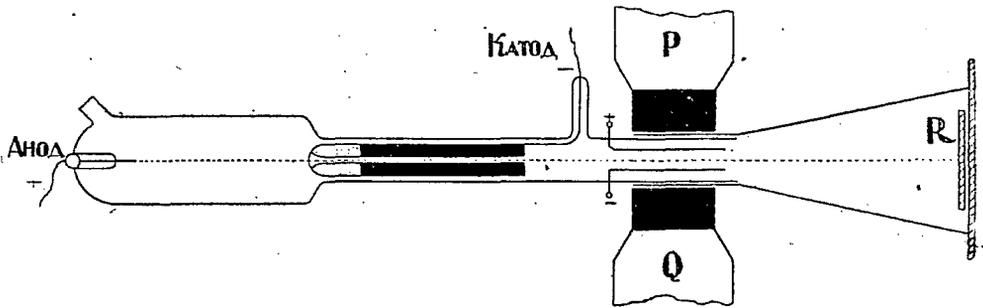


Рис 12.

На задней стенке расположенной за катодом части прибора R, куда проникают положительные лучи, прошедшие через каналец в катоде, устанавливается флуоресцирующий экран или, еще лучше, фотографическая пластинка. На этом экране или пластинке при прохождении лучей, находящихся под одновременным действием как магнитного, так и электрического поля, появляются параболы, положение которых легко может быть измерено, и на основании этих измерений может быть с поразительной точностью установлен атомный вес атомов, входивших в состав положительного луча. Каждый отдельный род атомов должен дать особую параболу. Если луч составлен из разных атомов, отличающихся между собой атомным весом или зарядом,

¹⁾ J. J. Thomson, Rays of positive electricity, Proc. Roy. Soc. 89,1 (1913)
Ж. Ж. Томсон, Лучи положительного электричества, „Новые идеи физики“ сборник 7, стр. 51. Петроград (1914).

то луч под влиянием электрического и магнитного поля разобьется на соответствующее количество отдельных лучей. И в зависимости от массы и заряда своих частиц каждый луч проделывает свой собственный особый путь и дает свою особую параболу. Измеряя положение каждой параболы можно определить, какого атомного веса атомам она соответствует, и таким образом можно вполне проанализировать тот газ, в котором наблюдается положительный луч. Оказалось, что такой анализ точнее и чувствительнее, чем даже спектральный анализ, не говоря уже об анализе обычном химическом.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Нуклеарное строение атома.

Мы познакомились с теорией Ж. Ж. Томсона, которая, как мы уже указывали, важна была тем, что заставила думать в том направлении, какое теория эта развивала. Мы уже знаем, что та примерная модель, которую дал Томсон, представляла собой лишь первое приближение. Ни в каком случае ни он сам, ни кто другой не усматривал в ней действительную схему строения физического атома. И очень скоро другие ученые, особенно английские, стали высказывать несколько иные взгляды на вероятное строение элементарных атомов, но никто уже не думал иначе, как об электронах и о положительной материальной основе атома, или, как выражались немецкие ученые, — о невесомой и весомой части (*ponderabler Theil und inponderabler Theil*) атома. И вот, например, английский астрофизик *Nicholson* ¹⁾ высказал предположение, что электроны, как спутники, вращаются вокруг положительной материальной основы атома, находясь от нее на относительно большом отдалении.

Впрочем еще значительно ранее, а именно в 1903 г. аналогичные взгляды развивали *Lorentz* ¹⁾, далее *Zeeman* ²⁾ и в особенности *Lenard* ³⁾, который по справедливому выражению *Sommerfeld* ⁴⁾, так сказать, первый освободил катодные лучи из их как-бы тюремного заключения в стеклянной

¹⁾ I. W. Nicholson, Comptes Rendus, 158, 1322 (1914).

¹⁾ U Lorentz, Ann. d. Phys. 9, 641 (1880).

²⁾ Zeeman, Philosoph. Magaz. 43, 221 (1896).

³⁾ Lenard, Ann. d. Phys. 12, 714 (1913).

⁴⁾ Sommerteld, Atombau, 3 Auflage, стр. 15 (1922).

трубке: проделав в ней окошко из тончайшего металлического листочка, он выпустил катодный луч в окружающий трубку воздух. Систематически изучая прохождение электронов, составляющих катодный луч, чрез металлическую пластинку, Ленард пришел к заключению, что только незначительная часть пространства, заполняемого всяким видом вещества, является действительно непроницаемой по крайней мере для наиболее быстрых катодных лучей, чрез все же остальное промежуточное пространство, занимаемое веществом, электроны катодных лучей проходят беспрепятственно. И вот эти непроницаемые центры Ленард называет *динамидами* и количество их на каждый атом, что входит в состав данного вида вещества, он считает пропорциональным массе атома, т.-е. его атомному весу. Эти динамиды являются центрами электрических сил и между ними и электронами имеет место определенное притяжение. Однако при больших скоростях электронов, образующих катодный луч, уже на очень близком расстоянии от этих динамид притяжение это почти незаметно.

Вскоре один, повидимому вовсе незначительный факт (в 1911 г.) привел одного из талантливейших последователей Ж. Ж. Томсона, уже знакомого нам Э. Резерфорда¹⁾, повидимому, к окончательному решению вопроса о действительном строении атома и, именно, в смысле приведенного выше предположения Никольсона. По его предложению два ученика его *Geiger* и *Marsden* исследовали отклонение уже знакомых нам α -лучей от прямолинейного пути при их прохождении через тонкие листочки из золота. Что α -лучи, испускаемые радиоактивными веществами, могут подобно β -лучам, проходить через матерю, было известно еще раньше из многочисленных работ с радиоактивными веществами. Важно было в данном случае не одно лишь указание на самую эту способность прохождения, но важно было изучить и выяснить причины отклонения лучей при таком их прохождении от прямолинейного пути. Опыт показал, что в некотором небольшом числе случаев наблюдаются очень резкие отклонения, превышающие 90° ; Резерфорд и предположил, что в этих случаях α -частички сталкиваются

¹⁾ E. Rutherford, *Philosoph. Magaz.* 21, 669 (1911).

с отдельными атомами и проходят *через* такие атомы, а не в промежутках между ними или между молекулами. Если это предположение правильно, то замеченные Гейгером и Марсденом отклонения α -частиц от их прямолинейного пути должны объясняться тем, что при прохождении через атом эти α -частицы в некоторых случаях испытывают особенно сильное электростатическое отталкивание. Но, если принять модель атома Ж. Ж. Томсона, согласно которой положительный заряд располагается равномерно по всему шару, составляющему атом, то расчет показывает, что электрическое поле внутри такого атома было бы слишком слабо, чтобы возможны были такие сильные отталкивания и отклонения, какие наблюдаются на опыте. Отсюда Резерфорд приходит к мысли, что, быть может, строение атома надо представлять себе иначе, чем оно дано в модели и в теории Томсона, и, именно, надо предполагать, что весь положительный заряд атома не равномерно распределен по всему атомному шару, а сосредоточен на относительно небольшом пространстве близ центра этого шара, или, как Резерфорд выразился, в *ядре* (nucleus) атома, которое должно быть весьма малых размеров по сравнению с объемом атомного шара. В новых опытах Гейгера и Марсдена, сделанных в 1918 г. по способу, незадолго до этого предложенному *Вильсоном* ¹⁾, удалось даже сфотографировать пути прохождения, а равно углы отталкивания таких α частиц, для чего нужно было только вызвать осаждение около таких α -частиц капелек воды из пересыщенного пара (Рис. 13).

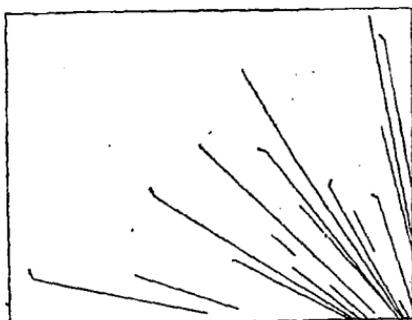


Рис 13.

Изгибы прямолинейного пути движения α -частиц и объясняются отклонениями этих частиц при столкновении их с ядрами атомов, составляющих тот газ, что заполнял прибор. Укажем, что в газах эти отклонения видны гораздо лучше, чем при прохождении тех же α частиц через тонкие листочки

¹⁾ C. T. R. Wilson, Jahrb. der Radioact. und Electr., 34, 1913.

из золота. Надо при этом полагать, что когда α -частица налетает прямо на ядро атома, она просто отталкивается; но, если частица пролетает по близости от ядра атома, α -частица отклоняется, причем величина отклонения зависит от степени приближения к ядру. Резерфорд, принимая, что в области, прилегающей к ядру, действует закон обратной пропорциональности электрических сил к квадрату расстояния, — установил соотношение, связывающее число α -частиц, рассеянных на некоторый угол, с зарядом ядра и энергией частицы. Из опытных данных относительно рассеяния α -частиц он вывел то важное заключение, что общий заряд ядра приблизительно равен $1/2 Ae$, где A — атомный вес, а e — элементарное количество электричества, равное заряду одного электрона.

Вскоре после опубликования указанных выше работ Резерфорда и его ближайших учеников, появилась работа *van-den-Broek's* ¹⁾, в которой он высказывает мысль, не равен ли заряд ядра атомному номеру атома, или, как иначе принято выражаться, порядковому числу данного элемента, т. е. числу которое, соответствует данному элементу по месту, занимаемому им в периодической системе элементов Менделеева, причем принимается, что водород занимает первое место, гелий — второе, литий — третье и т. д. вплоть до урана, имеющего максимальный атомный вес и занимающего 92 место в системе. Важно указать, что это предложение ван-Брёка совпадает с указанием, данным другим английским исследователем *Moseley*'ем ²⁾ в замечательной работе, которая касается спектров рентгеновских лучей, испускаемых элементами. Мозелей пришел к выводу, что числа колебаний характерных для данного элемента линий в рентгеновском спектре зависят от квадрата числа, последовательно изменяющегося на одну единицу при переходе от элемента к элементу. Таким образом ван-Брёком и Мозелеем впервые выдвигается на первый план та роль, какую играет для характеристики каждого элемента соответствующий ему порядковый номер; ему приходится приписывать гораздо большее значение, чем атом-

Значение атомного номера элемента.

¹⁾ Van-den-Broek, Phys. Zeitschr, 1913, 38; 1914, 894.

²⁾ Moseley, Philosoph. Magaz. 26, 1024 (1913).

ному весу, величина которого лежит, как известно, в основе периодической системы элементов Менделеева и в настоящее время все больше и больше отходит на второй план по сравнению с порядковым номером элемента в той же системе.

Итак, каждый элементарный атом, подобно клетке живого организма прежде всего обладает лежащим внутри занимаемого им объема ядром; в простейших случаях, если предположить, что атом представляет собой шар, надо полагать, ядро лежит в центре атома. Это ядро обладает положительными зарядами в количестве, равном половине атомного веса и одновременно равном порядковому номеру элемента. Так как в конечном итоге атом представляет собой систему электронейтральную, то, само собой разумеется, что вокруг такого ядра должны быть расположены электроны и притом в количестве, равном количеству положительных зарядов ядра. Укажем при этом, что еще значительно раньше и Ж. Ж. Томсон ¹⁾ из различных соображений пришел к заключению, что число электронов в атоме равно половине его атомного веса. К такому же заключению еще в 1911 г. пришел другой английский ученый *Barcla* ²⁾ на основании рассеяния α -лучей. Видим, таким образом, что целый ряд исследователей на основании совершенно различных экспериментальных данных пришли к совершенно аналогичным заключениям, и приходится поэтому сделать вывод, что заключения эти, надо полагать, соответствуют действительности.

Из тех математических расчетов, которые легли в основе модели атома Томсона, а равно из той аналогии, например, с магнетиками в опыте Майера, с которыми мы уже знакомы, нам должно быть а priori понятно, что по мере роста количества этих электронов, идущего параллельно росту атомного веса элемента, — электроны должны располагаться не по одной какой-либо окружности или не на поверхности одного какого-нибудь шара описанного вокруг ядра, а на разных окружностях или на поверхностях разных шаров с разными радиусами, в виде скорлупы, окружающих ядро атома. Что нам также а priori понятно уже из факта отклонения α -частиц при

¹⁾ Томсон, Корпускулярная теория, изд. Матэзис, 1910.

²⁾ Barcla, Jahrb. der Radioactiv. und Electr. 846, 1908; 1, 1910.

их прохождении через материю, это то, что эти концентрические окружности или концентрические шары должны отстоять на сравнительно большом расстоянии от ядра, так как иначе не могли бы иметь место такие значительные отклонения и нельзя было бы установить той зависимости, что установлена Резерфордом между числом подвергшихся отклонению α -частичек и количеством положительных зарядов ядра. Близкие к ядру электроны должны были бы спутать тут все дело, и отсюда естественный вывод, что электронные ряды отстоят от ядра на таком относительно большом расстоянии, что пролетающие в промежутке между ближайшим к ядру рядом и самым ядром α -частицы настолько далеко отстоят от этого даже ближайшего ряда, что влияние его электронов не производит сколько-нибудь существенного изменения в отклонении α -частицы, вызванном зарядом ядра. Мы позднее увидим, что для водорода расстояние его электрона от ядра вычислено достаточно точно.

С другой стороны понятно, что объем всего атома должен быть представлен наиболее отдаленной от ядра шаровой поверхностью, на которой расположены электроны. И в самом деле, из разных соображений и расчетов уже давно радиус атомного шара принимается кратным 10^{-8} см., радиус же ядра из расчетов того же Резерфорда, сделанных на основании измерений отклонений α -лучей, равен, например, для гелия $3 \cdot 10^{-12}$. Дарвин для водорода вычисляет радиус ядра в $1,7 \cdot 10^{-13}$. Видим, объем ядра по сравнению с общим объемом атома чрезвычайно мал. Вспомним расчеты Ж. Ж. Томсона, касающиеся радиуса электрона и мы увидим, что объем ядра представляет собой или величину того же порядка, что электрон, или еще меньшую, и по сравнению со всем атомом ядро представляется как бы точкой.

Следующим крайне важным и интересным вопросом, который поставил себе Резерфорд, является вопрос о том, что же представляет собой ядро атома. Факты, точно установленные до этого времени (т. е. до 1919 г.) указали, что существуют разнообразные радиоактивные элементы, как уран, радий, торий и другие, которые, представляя собой несомненные типичные элементы, в то же время излучают лучи; в этих последних, как мы уже знаем, с несомненностью

Состав атомного
ядра.

констатированы уже знакомые нам α -лучи, представляющие собой, как известно, не что иное, как ядра гелия. Мы уже знаем, что Резерфорду удалось констатировать, что некоторые радиоактивные элементы, например, так называемый радий С, выделяют и Н-лучи. Дальнейшие работы, произведенные в 1919 г. Резерфордом, убедили его, что образующие эти последние лучи Н-частички, действительно, по всем своим свойствам совпадают с такими же Н-частичками, выбрасываемыми атомами водорода при их бомбардировке самыми быстрыми α -лучами радиоактивных тел. Мы уже указали, что Ж. Ж. Томсоном установлено присутствие и α -частичек и, очевидно, этих Н-частичек и при таком разряде во всякой освобожденной от заключавшегося в ней газа трубке, и притом независимо от природы этого газа или природы взятых электродов. В то время это однако объяснялось присутствием в трубке окклюдированных в ней гелия и водорода. Но из опытов с радиоактивными веществами было ясно, что соответствующие им элементарные атомы тоже должны содержать и ядра и электроны и что в них происходит несомненный распад, результатом которого и являются α и β -частички, а также иногда Н-частички. А если так, то естественно было предположить, что α -частички, а равно и Н-частички должны получаться из их ядер, так как больше им взяться было не откуда. Отсюда естественен вывод, что ядро, надо полагать, тоже сложно по своему строению и, очевидно, в радиоактивных атомах в состав ядра всегда входят и ядра гелия, а в некоторых, как мы теперь знаем, и ядра водорода. С другой стороны атомы всех радиоактивных тел представляют собой наиболее тяжелые из известных нам элементарных атомов, т. е. из атомов, имеющих наиболее крупный положительный заряд в ядре и, следовательно, наиболее крупное количество расположенных вокруг этого последнего электронов. Было ясно, что имеются какие-то причины, почему ядра этих радиоактивных элементов неустойчивы и выбрасывают повторму, заключающиеся в них ядра гелия и водорода. Этого не происходит с другими тяжелыми атомами, каковы, например, атомы золота, платины и других благородных металлов, так как, очевидно, ядра этих последних, так сказать, сшиты крепко, хотя, быть может, из того же материала. Но ничего подоб-

ного уже à priori нельзя было ожидать в атомах наиболее легких элементарных атомов, которые, как мы теперь знаем, содержат гораздо меньше положительных зарядов и, следовательно, гораздо меньше электронов. А если—так и если внутри атома действуют те же электростатические законы Кулона, согласно которым притяжение прямо пропорционально количеству зарядов, то ядра атомов легких элементов должны быть, если не так неустойчивы, как ядра атомов радиоактивных элементов, то во всяком случае менее устойчивы, чем ядра тяжелых атомов.

Отсюда естественно возникает вопрос, к которому и должен был прийти Резерфорд: что же будет, если атомы легких элементов мы будем бомбардировать α -лучами, выбрав при этом такие лучи, в коих установлена наибольшая скорость и, следовательно, наибольшее напряжение энергии α -частиц? Резерфорд не мог не заметить, что при его опытах иногда удается констатировать лучи, составленные из Н-частичек, в чем он с несомненностью убедился, измерив дальность полета этих частичек, так наз. Reichweite, с значением которого мы уже знакомы. И вот оказалось, что всякий раз, когда бомбардировке α -лучей им подвергались вещества, включающие в себе водород, например, воск,—он мог отчетливо констатировать присутствие Н-лучей. Это представлялось вполне понятным и естественным. Но при дальнейших опытах он не мог не обратить внимания на то обстоятельство, что, когда им приняты были тщательные меры к удалению из газа всяких следов водорода, какой мог бы быть окклюдирован в трубке, все же можно было констатировать присутствие Н-лучей. Явился вопрос, не из воздуха ли они выделяются. Резерфорд решил заменить воздух чистым кислородом или чистым углекислым газом, и при этом никаких Н-лучей обнаружить он не мог. Наоборот, когда он вместо воздуха брал чистый азот, количество Н-лучей увеличивалось приблизительно на 20%, т. е. на то количество, насколько в чистом азоте больше азота, чем в воздухе, включающем, как известно, около 20% кислорода. Естественный вывод, какой он на этом основании мог сделать, был тот, что Н-частицы произошли из ядер азота, подвергнутых бомбардировке α -лучей. Таким образом, как выражается сам Резерфорд, мы должны заключить, что атом азота разру-

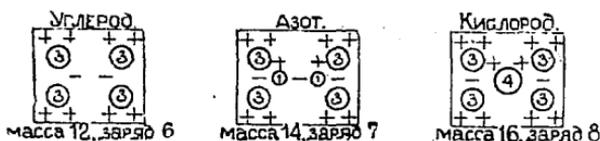
шается под влиянием огромных сил, развивающихся при столкновении с потоком α -частиц и что атом водорода, который при этом освобождается, является составной частью ядра азота.

При опытах бомбардировки быстрыми α -частичками чистого азота Резерфорд вскоре констатировал, что кроме Н-частичек возникают и притом в значительно большем количестве еще какие-то частички, дальность полета или пробег которых превышает пробег действовавших α -частичек, но в то же время далеко не достигает пробега Н-частичек: когда исходные α -частички имели пробеги в 7 сант., эти новые частички достигали 9 сант. Оказалось далее, что в то время, как Н-частички обнаружены были при прохождении быстрых α -частиц через азот и совершенно не могли быть обнаружены при прохождении тех же α -частиц через кислород, эти новые частицы еще в большем количестве обнаружены и в кислороде. Сцинтилляция этих частичек оказалась значительно ярче сцинтилляции Н-частичек. Тщательное исследование этих новых лучей показало Резерфорду, что составляющие их частички имеют массу втрое большую массы Н-частичек и имеют два заряда. В случае азота количество этих новых частичек в 5—10 раз превышало количество Н-частичек. Не было сомнений, что эти новые частички тоже входят в состав ядра азота, а также равным образом и в состав кислорода. С присоединением к этим несущим два положительных заряда частичкам двух электронов они образовали бы атом элементарного вещества, еще неизвестного на земле.

Строение ядра. Естественно Резерфорд должен был далее задать себе вопрос, как же однако представлять себе строение атомного ядра, если стало несомненно, что оно, вероятно, составлено из Н-частичек, этих новых частичек с массой, равной 3, и зарядом, равным 2 и наконец из обычных α -частичек. Ясно было, что все они имеют положительные заряды и, если некоторые количества этих частичек входят в состав ядра атома, они обязательно чем-нибудь должны быть сцементированы, связаны, так как иначе они по электростатическим законам должны бы взаимно отталкиваться, между тем, как на самом деле ядра элементарных атомов несомненно стянуты очень крепко, что

и заставляло считать атомы неделимыми и недробимыми. Ясно, что таким цементом могут служить только электроны с их отрицательными зарядами, которые и должны находиться внутри ядра. Таким образом строение ядра представляет собой строение атома, но только, так сказать, на выворот: в атоме внутри находится положительное ядро, а кругом этого последнего электроны; в ядре, наоборот, внутри электроны, а кругом них положительные Н-частички, частички с массой, равной 3, и наконец, α -частички.

Представляют известный интерес, быть может, пока еще, как выражается сам Резерфорд, незрелые мысли его относительно возможного строения элементарных атомов, например, углерода, кислорода и азота. Быть-может, ядро углерода составлено из четырех частиц с массой равной 3 и зарядом равным 2; в этом случае весь положительный заряд ядра равнялся бы 8, но, мы знаем, что на самом деле заряд ядра углерода равен 6 (т.е. половине атомного веса); следовательно, в этом случае внутри ядра должны находиться 2 электрона, которые компенсировали бы два положительных заряда из общего количества их, равного восьми, и таким образом свободный заряд ядра оказался бы равен 6. Если к такому ядру, какое мы предполагаем в углероде, присоединились бы еще 2 ядра водородных и еще один, связывающий их электрон, мы получили бы ядро азота с массой=14 и зарядом=7. Если же вместо этих двух водородных ядер к ядру углерода присоединилась бы одна α -частица, т.е. одно ядро гелия без присоединения новых электронов, мы получили бы возможное ядро кислорода с массой=16 и зарядом=8. (Рис. 14).



(Рис. 14).

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Т е о р и я Б о р а .

Недостаточность
результатов работы
Рёзерфорда для вы-
яснения свойств эле-
ментов.

Таким образом, мы видим, что Рёзерфорду выпало на долю осуществить мечту целого ряда поколений химиков, а именно, ему удалось искусственно разложить, разбить на части атомы пока двух типичных элементарных тел—азота и кислорода. Работа, произведенная Рёзерфордом несомненно начинается собой целую новую эру в учении о химических элементах. Когда еще в 1911 г. впервые Рёзерфордом была высказана мысль о нуклеарном строении атома, мысль, которая напрашивалась и даже, как мы уже знаем, высказывалась и раньше, например, Никольсоном, но которая только теперь была серьезно обоснована фактами,—очень скоро появился ряд исследований, которые, имея в своей основе эту новую теорию строения атома, шли далее этой теории и стремились еще более общей теорией дать объяснение целому ряду свойств атома, как физических так и химических. Из многих работ, предшествовавших теории Рёзерфорда, стало несомненным, что большая часть этих свойств должна быть приписана свойствам имеющихся в атоме электронов или невесомой, по тогдашней терминологии немецких исследователей, части атома. Мы видели, что уже Ж. Ж. Томсон валентность атомов и другие их химические свойства объяснял переходами электронов внешнего ряда с атома на атом. Как мы увидим позднее, еще больше мысль

о значении внешнего ряда электронов для образования химического соединения была разработана немецким физиком *J. Stark'ом*, который электроны, входящие в состав атома, разбил на несколько групп, из которых каждая связана с определенными свойствами атома.

Еще больше, до появления работы Рёзерфорда 1911 г. было опубликовано исследований, касавшихся тех линий спектра, которыми характеризуются атомы элементов, и которые тоже стали об'яснять колебаниями электронов. Все эти работы, конечно, имели каждая свое значение в общем стремлении разгадать тайну атома и детали его строения,— но все эти работы получили особенно яркое обобщение и смысл, когда всего через 2 года после появления первой работы Рёзерфорда о прохождении α -лучей через материя, в коей им впервые высказана была мысль о нуклеарном строении атома,—появилось теоретическое исследование молодого датского физика *Niels Bohr'a*¹⁾, в коем он, исходя из новой теории строения атома Рёзерфорда, дает еще более обобщающую теорию, которую следовало бы назвать *планетарной* теорией строения атома, которая представляет собой как-бы основы микроастрономии атома. Эта теория Бора, как мы увидим, прекрасно обобщила и об'яснила, можно сказать, самые разнообразные свойства атома, как физические, так и химические, и, что особенно важно, предсказала очень многое, что вслед затем оправдалось на опыте в многочисленных экспериментальных исследованиях, которые теория эта вызвала. Бор в своей теории талантливо об'единил ряд выводов из теорий, которые появились в отдельных областях науки о природе, и в частности об'единил выводы из теории строения атома Рёзерфорда с выводами учения о квантах энергии *Max Plank'a*. Вместе с тем, теория Бора об'единила все твердо установленные к этому времени факты учения о линиях спектра, характерных для атомов разных элементов, причем, как обыкновенных лучей света, так и так называемых рентгеновских.

1) N. Bohr, *Philosoph. Magaz.* 26 t., 1, 476, 857, (1913)
27 t., 506, (1914)
30 t., 394, (1915).

Сущность учения о квантах энергии и квантах действия Планка.

Чтобы была понятна сущность теории Бора нам необходимо, хотя бы в самых общих чертах познакомиться с основами учения о квантах энергии М. Планка¹⁾, о которых мы только упомянули в первой главе этой книги. При изучении явлений излучения (лучеиспускания) и установлении общей теории излучения М. Планк пришел к заключению, что выводов и законов классической механики и электродинамики недостаточно для обоснования учения об излучении, так как они оказались неприменимыми в области лучей с короткими волнами. Он пришел к выводу, что необходимо принять совершенно новое допущение, чуждое механике и электродинамике, а именно, что, если мы имеем *осциллятор* или *резонатор*, т.е. систему, способную приходить в колебание, каков, например, электрон, как бы эластически (*quasielastisch*, т.е. с силой пропорциональной расстоянию) колеблющийся вокруг своего положения равновесия, то энергия его A обладает атомным характером и является целым кратным некоторого элементарного количества E .

$$A = n \cdot E$$

где n —целое число. Но, как еще задолго до Планка в своих замечательных работах в области явлений лучеиспускания показал *W. Wien*²⁾, никакой вид лучистой энергии по термодинамическим основаниям не может быть независим от соответствующего ему числа колебаний ν ; лучистая энергия, конечно, также должна подчиняться закону деградации энергии и, по характерному выражению *Daniel Berthelot*³⁾, она также может „деградироваться“, т.е. понижаться в своем напряжении и, следовательно, подобно всякому другому виду энергии, может быть представлена в виде произведения двух множителей: множителя напряжения и множителя емкости или количества действия этой энергии. Число колебаний и играет в лучистой энергии ту же роль что, например, температура в тепловой. Тогда энергия осциллятора

$$A = h \cdot \nu$$

1) M. Plank, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung.

2) W. Wien, Wied. Ann., 52, 132 (1894).

3) Daniel Berthelot, Comptes Rendus, 158, 1793 (1914).

и вот множитель h в этом выражении т.е. множитель емкости или количества действия и является *мировой универсальной константой*, получившей название *константы Планка*, а также *кванта действия*. Планк сам первый из разных данных установил величину этой константы; она равна

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг-сек.}$$

Если мы этот h примем за единицу, то при ν , равном единице и $E=1$, и, следовательно, энергия, излучаемая, например, электроном, который в единицу времени производил бы одно колебание и должна быть равна единице или одному кванту энергии.

Мы, быть может, лучше поймем смысл такой единицы или кванта энергии, если сравним ее с единицей тепловой энергии или калорией, соответствующей той энергии, которую нужно затратить, чтоб нагреть 1 куб. сант. воды на 1° Ц. Вместо произвольно выбранной величины 1 к. с. и произвольно выбранного вида материи, каким является вода,— мы для кванта энергии берем один электрон, вместо произвольно выбранного 1° Ц. мы имеем одно колебание в единицу времени и вместо придуманной нами 1 калории мы имеем квант энергии, в основе которого лежит эта универсальная константа h , т.е. *квант действия*.

Как предлагает *F. Haber* ¹⁾, мы можем ту энергию, что нужно бы затратить, чтоб от некоторого атома оторвать один электрон, который был бы способен производить только одно колебание в единицу времени, считать равной одной единице. Если электрон какого-нибудь элементарного атома способен производить не одно колебание в единицу времени, а некоторое число ν колебаний, то соответствующая ему энергия равна ν единицам, или как бы атомам или квантам энергии. И мы можем атом всякого элемента охарактеризовать свойственной его электрону энергией и равной h , умноженному на характерное для электрона этого элемента ν , подобно тому, как мы характеризуем атом всякого элемента свойственным ему атомным весом и равным принятому за единицу веса одного атома водорода, умноженному на опре-

¹⁾ F. Haber, Verh. d. deutsch. physik. Gesellsch. 13, 1113—1136, 1911.

деленное характерное для данного элемента число. Соответствующее $h\nu$ для атома данного элемента мы можем называть *квантом энергии данного элемента*, т.е. говорить о кванте калия, кванте натрия и т. д., понимая под этим действительную единицу или квант энергии, умноженную на соответствующее ν подобно тому, как мы говорим, об атомном весе калия и натрия.

Целый ряд исследователей стремился точно выяснить физический смысл этой константы h . Очень интересную попытку к решению этой задачи мы находим у *Jaques Duclaux*²⁾, который указывает, что в некоторых случаях можно еще иначе, чем это сделал М. Планк, прийти к тому необходимому выводу, что энергия системы изменяется не непрерывно, а определенными скачками или неделимыми порциями или, как выражается Дюкло, *элементами*. Он имеет ввиду требования эмпирического закона *Pictet-Trouton'a*, который распространяется на все виды физических и химических превращений. Согласно этому закону, например, молекулярная теплота испарения всякой жидкости равняется некоторой постоянной величине, умноженной на абсолютную температуру кипения этой жидкости. Точно также теплота диссоциации (или деполимеризации), какого-нибудь тела, равняется некоторой постоянной величине, умноженной на абсолютную температуру этой диссоциации. Во всех таких случаях действия закона *Pictet-Trouton'a* надо полагать, что всякий раз, когда в каком-либо (обратимом) процессе рвутся связи между атомами или молекулами при абсолютной температуре T , имеет место абсорбция некоторого количества энергии, представленного целым количеством n элементов энергии, равных каждый $k \cdot T$, где k является константой, независимой от природы связи. Эта константа является *элементом* или *атомом всеобщей энтропии*, понимая под этой энтропией общий множитель емкости тепловой энергии, имеющейся в природе. Произведение этого элемента всеобщей энтропии k на абсолютную температуру T дает понятие об *элементе энергии*. И вот, в каждом процессе, например, в процессе испарения жидкости или диссоциации какого-

²⁾ J Duclaux, Comptes, Rendus, 156, стр. 142 (1913).

либо тела и в других аналогичных процессах имеет место поглощение определенного целого количества таких элементов или атомов энергии.

Таким образом, как указывает Дюкло, два совершенно разных рода дедукций приводят к одному и тому же необходимому выводу, что в определенных случаях энергия изменяется не непрерывно, а отдельными конечными и неделимыми элементами. Дюкло пытается сравнить те элементы или единицы энергии, которые можно, таким образом, определять совершенно независимыми один от другого путями и которые кажутся с первого взгляда совершенно различными между собой, и приходит к заключению, что получающиеся в обоих случаях численные значения близки или даже равны между собой. Это равенство или тождество позволяет, по мнению Дюкло, тесно связать явления излучения со всякими другими физико-химическими превращениями. Между тем, как теория излучения еще является темной и не вызывает в нас никакого физического представления, которым мы могли бы руководствоваться, материальный смысл других физико-химических превращений для нас совершенно ясен. Более простое представление может служить нам для выяснения более темного. От кванта действия Планка мы можем, таким образом, перейти к *кванту энтропии*, физическое значение которого для нас более понятно.

Мы далее увидим, как удачно и талантливо Бор в своей планетарной теории строения атома воспользовался этим понятием о квантах энергии и этой универсальной константой Планка h . Но раньше нам необходимо познакомиться, хотя бы в общих чертах, с положением вопроса о тех линиях спектра, которыми характеризуются элементарные атомы, так как те обобщения, к которым привело учение о спектральных линиях, соответствующих отдельным элементам, играют основную роль в планетарной теории строения атома Н. Бора.

Прежде, чем перейти к этим, необходимым нам обобщениям, вспомним предварительно общие основные положения учения о преломлении, а равно учения о разложении или дисперсии света. Всякий луч света, проходя под неко-

Общие основы учения о преломлении и разложении света.

торым углом из одной среды в другую, как известно, преломляется, т. е. в новой среде продолжает свой путь не в прежнем прямолинейном направлении, а уже в ином, причем угол преломления может быть больше или меньше, чем угол падения или, точнее, чем тот угол, под которым первоначальный луч входит в эту новую среду. Этот угол преломления зависит от того обстоятельства, представляет ли эта новая среда меньше или больше препятствий для прохождения света, т. е. больше или меньше в этой среде скорость света по сравнению с первой средой. Мы смысл преломления света хорошо поймем, если сравним его с тем путем, что должен проделать путник, которому из некоторой точки А надо пройти в точку В, если по дороге имеется, скажем, прямолинейный канал rs , по одной стороне n_1 , которого почва легкопроходима, а по другой n_2 наоборот, труднопроходима. (Рис. 14).

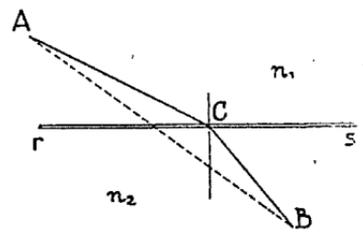


Рис. 15.

а стремится пройти не кратчайшим путем, а легчайшим, дойдет до некоторой точки С, а уже отсюда пойдет в В. Путь $AC+CB$ длиннее, чем прямой путь AB , но представляет собой легчайший путь. Путник выберет наиболее выгодную для него точку С, чтоб удлинение пути AC по легкопроходимой почве покрывалось укорочением пути по труднопроходимой. То же в точности проделывает луч света, образуя угол преломления. Отношение скоростей света, соответствующих первой и второй среде и есть так называемый *показатель преломления* света. Показатель этот, как оказывается, различен для лучей разной длины или, как выражаются, показатель преломления является функцией длины волны λ :

$$n = f(\lambda).$$

Вопрос о причине зависимости показателя преломления от длины волны принадлежит к труднейшим вопросам теоретической физики и мы его разбирать здесь не станем; укажем только, что вследствие такого различия показателей преломления, когда мы берем белый луч, состоящий из совокупности большого числа лучей с различными λ , и впускаем

этот белый луч, например, из воздуха в другую среду, представленную какой-либо призмой, то преломление этого белого смешанного пучка лучей, как это впервые показал Ньютон, сопровождается *разложением или дисперсией* его на составляющие его лучи разных цветов. Эта дисперсия дает возможность расположить рядом составные части сложного пучка лучей, т. е. получить так называемые *спектр* или *полосы*, последовательные части которых соответствуют лучам возрастающей или убывающей длины волны.

Свет, исходящий от накаливаемых добела твердых и жидких тел дает непрерывный спектр, так как будучи накаливанием доведены до свечения, они испускают лучистую энергию, в состав которой входят лучи с длиной волны, имеющей самые широкие пределы. В спектре таких раскаленных тел надо различать невидимую нашим глазом инфракрасную часть, видимую световую и невидимую ультрафиолетовую. Длина волны лучей видимой части спектра простирается от $0,3933 \mu^1$ на краю видимого фиолетового конца до $0,7594 \mu$ на краю видимой красной части спектра. Наоборот, светящиеся пары и газы, дают не сплошные спектры, а лишь спектры, состоящие из отдельных светлых линий и полос, состоящих из совокупности многих линий. Число и расположение таких линий зависит прежде всего от природы светящегося вещества, но однако же и от плотности светящегося газа, от температуры и других физических условий, в каких пар или газ находится. Однако среди этих линий имеются такие, которые ни при каких физических условиях не меняются. Такие линии называются *характерными* для данного пара или газа. Каждая такая линия соответствует, конечно, определенному лучу с определенной длиной волны или определенным числом колебаний.

И вот создавалась целая и серьезная наука, названная *спектроскопией*, т. е. учением о составных частях сложных пучков лучистой энергии, содержащих лучи различной длины волны. Очень скоро было целым рядом исследователей установлено, что между теми иногда очень многочисленными линиями, которыми характери-

Закономерность в распределении линий и полос.

¹⁾ $1\mu = 0,001 \text{ mm}$. $1\text{mm} = 0,001\mu$.

зуются разные простые элементарные тела в парообразном или газообразном состоянии несомненно имеется какая-то связь. Прежде всего было выяснено, что существуют целые серии линий: так в спектрах калия и натрия встречаются двойные линии, в спектрах Mg, Ca, Zn группы из трех линий и т. д. Все линии одной серии обладают однообразными физическими свойствами и определенным внешним сходством. Далее для простейшего из элементов водорода серия в видимой только части спектра, как с величайшей точностью было установлено, содержит 29 линий.

Исследователи стали стремиться найти математическое выражение, связывающее между собой длины волны или числа колебаний, соответствующие отдельным линиям спектра, а равно математические выражения, которые связывали бы между собой разные серии, коими характеризуется как каждый элемент, так равно и все элементы вместе взятые. Одной из первых таких формул была формула для серий линий водорода, которую в 1885 г. дал *Balmer* ¹⁾ и которая теперь известна под названием *Бальмеровской формулы*. Она имеет следующий вид:

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

где ν есть число колебаний, m есть целое порядковое число, равное 3, 4, 5, 6 и т. д., а N является константой равной 109,677,69. Формула Бальмера очень точно дает длину волны лучей, отвечающих всем 29 линиям видимой части спектра водорода.

Уже через 5 лет после того, как появилась формула Бальмера, другой исследователь *Rydberg* ²⁾ показал, что, несколько изменив ее, можно сделать ее еще более общей и пригодной для определения и предсказания разных серий в спектре элементарного вещества. Формула Ридберга такова:

$$\nu = \frac{N}{(m_1 + \mu_1)^2} - \frac{N}{(m_2 + \mu_2)^2}$$

N здесь то же, что в формуле Бальмера, m_1 и m_2 целые порядковые числа, а μ_1 и μ_2 две константы, характерные для

¹⁾ Balmer, Ann. d. Phys. 25, 80 (1885).

²⁾ Rydberg, Astrophys. J. 6, 233 (1897).

данного элемента. Ридберг показал, что при постоянном m_1 и переменном m_2 формула дает числа колебаний, соответствующих одной серии линий данного элемента; если же и m_1 будет переменное, он дает числа колебаний, соответствующих линиям разных серий.

Однако и этой новой формулой дело не ограничилось; явился ряд новых, которые стремились дать еще более общее выражение для распределения спектральных линий отдельных элементов. Лучшая из этих формул принадлежит *Ritz'у* ¹⁾. Гораздо важнее однако не та несколько измененная формула, которую предложил этот последний, а тот, так называемый, *комбинационный принцип*, который он ввел в учение о линиях спектра, и который состоит в том, что можно установить новую линию в спектре, например, того же водорода, если комбинировать хотя бы в приведенной выше формуле Ридберга один из двух членов, определяющих какую-нибудь линию серии с другим членом, соответствующим какой-либо другой линии и даже другой серии того же элемента. Таким образом Ритц предсказал существование для водорода, например, серию такую:

$$r = N \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

где $m=4, 5, 6...$ И эта серия действительно была вскоре найдена *Paschen'ом* ²⁾ в инфракрасной части водородного спектра. Почти одновременно *Lyman'ом* ³⁾ найдена серия, соответствующая

$$r = N \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

где $m=2, 3, 4...$

Эта серия найдена в ультрафиолетовой части водородного спектра. Поразительно, насколько близко совпадают линии, вычисляемые по формулам с наблюдаемыми на опыте. Все это приводило к заключению, что все эти формулы и оба члена этих формул, действительно, имеют за собой определенный физический смысл, зависящий от строения соответствующей атомной системы.

¹⁾ Ritz, Ann. d. Phys. 25, 667 (1908).

²⁾ Ritz, Paschen, Ann. d. Phys. 27, 537 (1908).

³⁾ Lyman, Astrophys. J. 23, 181 (1906).

Итак, Бальмер, Ридберг, Ритц и другие установили строгую закономерность в распределении спектральных линий и дали формулы, на основании которых можно было предсказать существование таких линий, которые не были известны ранее. Мы уже знаем, что, действительно, найдены новые такие линии и даже новые серии. Но в чем тут лежит причина, отчего существует и должна существовать подобная закономерность в распределении линий, было неизвестно и непонятно. Теория строения атома Э. Рёзерфорда также не могла объяснить, чем вызывается то обилие спектральных линий, какое установлено было для атома всякого элемента исследователями. Если всякий луч света вызывается соответствующим колебанием электрона, то каким же образом может существовать такое изобилие линий, когда согласно теории Рёзерфорда всех электронов в атоме имеется лишь небольшое количество и, например, в атоме водорода имеется всего один электрон, между тем как в одной только видимой части его спектра строго установленных линий насчитывается 29. Этого теория Рёзерфорда объяснить не могла. И вот на этот основной и существенный вопрос дал ответ в своей планетарной теории строения атома Niels Bohr.

Строение всякого элемента атома Н. Бор представляет себе так же, как Э. Рёзерфорд, т.е. принимает, что атом состоит из центрального, несущего положительный заряд ядра, окруженного вращающимися вокруг него электронами, что в этом ядре сосредоточена вся существенная часть (essential part) массы атома и что линейные размеры ядра ничтожно малы по сравнению с расстояниями между ним и электронами. Бор указывает, что такая теория строения атома в высокой степени полезна для объяснения целого ряда важнейших свойств атома, однако приходит к заключению, что очень много других существенных свойств атома, в частности указанное выше свойство атома характеризоваться определенными и притом зачастую многочисленными линиями спектра,—теорией Рёзерфорда совершенно объяснить нельзя и, именно, нельзя до тех пор, пока мы будем руководствоваться в своих рассуждениях требованиями обычных электродинамических законов. Но Бор не видит в настоящее время серьезных препятствий к тому,

чтоб отказаться от необходимости объяснять все свойства атома обязательно в строгом согласии с требованиями этих законов и приходит к заключению, что необходимо принять ряд допущений, аналогичных тем, которые были сделаны *M. Planck*'ом в его теории излучения и которые привели его к уже знакомым нам квантам энергии.

Н. Бор предлагает принять нижеследующие допущения ¹⁾:

Основные допущения, сделанные Н. Бором.

А) Всякая атомная система обладает большим количеством состояний, в которых излучение энергии не может иметь места, даже если составляющие эту систему отдельные части ее находятся в относительном между собой движении и подобное излучение энергии следовало бы ожидать на основании обычных электродинамических законов. Такие состояния можно обозначать как *стационарные* состояния данной системы.

В) Всякое излучение или поглощение энергии имеет место исключительно при переходе системы от одного стационарного состояния к другому. Излучение энергии при подобном переходе всегда гомогенно; соответствующее ему число колебаний может быть определено выражением:

$$h\nu = A_1 - A_2$$

где h есть константа Планка, а A_1 и A_2 представляют собой те величины энергии, которыми система обладает в двух соответствующих стационарных состояниях.

С) Динамическое равновесие в стационарных состояниях системы управляется обыкновенными законами механики, но эти законы не соблюдаются при переходе от одного состояния к другому.

Д) Каждое из всех возможных стационарных состояний системы, которая состоит из электрона, вращающегося вокруг положительно заряженного ядра, может быть определено выражением:

$$T = \frac{1}{2} n h \omega$$

где T представляет собой среднюю величину кинетической энергии системы, ω — количество оборотов, что в единицу времени делает система, а n некоторое целое число.

¹⁾ N. Bohr, Philosoph Magaz. 30, стр. 396—398. (1915).

Е) Во всякой атомной, а равно во всякой молекулярной системе из положительно заряженных ядер и электронов, в коей ядра противопоставлены одно другому, а электроны движутся по круговым орбитам, угловой момент ¹⁾ каждого вращающегося кругом центра своей орбиты электрона равен $h/2\pi$, если только система находится в *нормальном* состоянии, т. е. таком, в котором общая энергия системы является минимальной.

Г) Конфигурация системы, соответствующей предыдущему условию, является стойкой, если общая энергия ее меньше, чем энергия всякой другой конфигурации, что удовлетворяет тому же условию, касающемуся углового момента электронов.

Таковы допущения, какие делает Бор.

Раз'яснения Мы их лучше всего уясним на каком-либо примере. Возьмем, как это делает и Бор, простейшую атомную систему, именно, атом водорода, который, как мы уже знаем, состоит из ядра, несущего один положительный заряд, и одного вращающегося вокруг ядра электрона. Мы можем себе представить разные состояния этого атома, которые будут отличаться между собой прежде всего величиной радиуса той орбиты, что электрон описывает вокруг ядра. Всякие такие различные состояния атома вполне допустимы, если только соответствующий им угловой момент кратен величине $h/2\pi$ и теоретически мы можем себе представить радиус такой орбиты, равный хотя бы радиусу земного шара; внешние условия среды однако ограничивают величину радиуса орбиты электрона и, следовательно, об'ем атома, и тот и другой не достигают таких больших размеров, но все же эти последние могут быть самой разнообразной величины, и мы один и тот же атом можем себе представить в разных стационарных, как выражается Бор, состояниях, отличающихся величиной радиуса соответствующей орбиты. В этих стационарных состояниях, по Бору, энергия не излучается, хотя электрон все время находится в движении. По требованиям обычных законов механики при таком движении должна бы излу-

¹⁾ Угловой момент равен количеству движения, умноженному на радиус орбиты; количество движения равно массе, умноженной на скорость.

чатся энергия, и это привело бы к постепенному уменьшению орбиты и к тому, что в конце концов электрон должен был бы стянуться с ядром. Только от действия всяких внешних факторов, например, при накаливании, атом может деформироваться, при чем электрон с орбиты, соответствующей одному состоянию атома может переходить на другую, скажем, более отдаленную орбиту, затем может опять вернуться на свою старую орбиту или еще на новую; при таких переходах электрона от одного стационарного состояния к другому происходит поглощение или выделение энергии, и вот это поглощение или излучение энергии—происходит, по Бору, не непрерывно, как этого требуют обычные электродинамические законы, а строго определенными количествами, или дозами или квантами энергии, причем каждый квант энергии равен $h\nu$, где h —есть константа Планка, а ν —число колебаний, соответствующее тому лучу света, что данный атом излучает, когда его электрон, таким образом, приходит в колебание, переходя от одного стационарного состояния к другому и обратно. Величина $h\nu$ и равно разнице энергий, соответствующих двум стационарным состояниям, т. е. исходному и тому, которое устанавливается при переходе электрона на новую орбиту. Так как орбиты также, как мы уже знаем, могут быть различные и возможны переходы электрона со всякой одной орбиты на всякую другую и обратно, то возможны и различные числа колебаний ν . Отсюда понятно, что атом водорода, хотя он содержит всего один электрон, может излучать различные лучи и его спектр поэтому может содержать и в одной видимой части своей 29 разных линий. Понятно теперь и то, что из этих 29 линий всего 13 линий найдены были в спектрах водородных трубок, остальные недоступны наблюдению с земными источниками, но констатированы в спектре солнца, разных звезд, туманностей и т. д.; это значит, что при земных условиях атом водорода не может достигать тех стационарных состояний, которые соответствуют остальным линиям его спектра, в тех же небесных телах эти стационарные состояния атома водорода возможны. В стационарных своих состояниях атом подчиняется обычным механическим законам, однако кинетическая энергия электрона в каждом таком стационарном состоянии, как

принимает Бор, всегда равна $\frac{1}{2} n. h. \omega$. Почему энергия электрона равна $\frac{1}{2} n. h. \omega$. Бор объяснить не может, но предлагает сделать это допущение, которое, как мы увидим, приводит к дальнейшим важным выводам.

Все эти расчеты и все эти математические выражения имеют то глубокое значение, что, исходя из них и вообще из всех тех допущений, что делает Бор, мы можем теоретически подсчитать, какова та энергия, коей обладает электрон в каждом отдельном стационарном состоянии, каково число оборотов, что в каждом таком состоянии предельвает электрон, как велик радиус орбиты, что описывает электрон и, что всего важнее, каковы те ν т.-е. те числа колебаний, что отвечают переходу электрона от одного стационарного состояния к другому, т.-е. от одной орбиты к другой. Мы можем, наконец, с помощью этих расчетов и выражений теоретически вывести те эмпирические формулы, что экспериментально установлены Бальмером, Ридбергом и Ритцом.

Теоретический
вывод формулы
Бальмера.

Приведем пример, каким образом Бор мог вывести уже знакомую нам формулу Бальмера для спектра водорода. Пусть в атоме водорода электрон его, имеющий массу μ и заряд e движется вокруг ядра, несущего заряд E , равный по величине заряду e одного электрона; пусть линейная скорость этого движения или, иначе, длина дуги, описываемой электроном в единицу времени равна v , пусть угловая скорость этого движения равна ω и расстояние электрона от центра, или, иначе, радиус орбиты, равно a и пусть количество оборотов, что предельвает в единицу времени электрон равно ω . При круговом движении центробежная сила, равная при равновесии системы центробежной, равна $\frac{\mu v^2}{a}$. Эта центробежная сила

в данном случае равна силе электростатического притяжения по закону Кулона $\frac{e \cdot E}{a^2}$; так как в данном случае

$$E=e, \text{ то } \frac{e \cdot E}{a^2} = \frac{e^2}{a^2}.$$

Таким образом

$$\frac{\mu v^2}{a} = \frac{e^2}{a^2} \quad \text{или} \quad \mu v^2 = \frac{e^2}{a}$$

Разделив обе части равенства на 2, мы получим:

$$\frac{\mu v^2}{2} = \frac{e^2}{2a}$$

Но $\frac{\mu v^2}{2}$ представляет собой с другой стороны кинетическую энергию нашего электрона, которую обозначим буквой A_1 . Тогда $A_1 = \frac{\mu v^2}{2}$, и, следовательно, $A_1 = \frac{e^2}{2a}$, отсюда $a = \frac{e^2}{2A_1}$.

Заменим теперь в выражении $A_1 = \frac{\mu v^2}{2}$ линейную скорость v угловой скоростью. Линейная скорость пропорциональна угловой скорости ω , а также расстоянию a вращающегося тела от оси движения, т.е. $v = \omega \cdot a$; но угловая скорость ω равна $2\pi \cdot \omega$, где ω есть число оборотов, совершаемых телом при круговом движении. Следовательно,

$$v = \omega \cdot a = 2\pi \cdot \omega \cdot \frac{e^2}{2A_1} = \frac{\pi \cdot \omega \cdot e^2}{A_1}$$

Так как $A_1 = \frac{\mu v^2}{2}$, то $A_1 = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{\pi^2 \cdot \omega^2 \cdot e^4}{A_1^2}$.

Отсюда:

$$\omega^2 = \frac{2 A_1^3}{\mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}$$

Но согласно четвертому из приведенных выше допущений Н. Бора средняя кинетическая энергия A_1 системы, которая состоит из электрона, вращающегося вокруг положительного ядра, равна $\frac{1}{2} n \cdot h \cdot \omega$, где n представляет собой целое число, и, именно, 1, 2, 3 и т. д. Если $A_1 = \frac{1}{2} n \cdot h \cdot \omega$, то

$$\omega = \frac{2 A_1}{n \cdot h} \quad \text{и} \quad \omega^2 = \frac{4 A_1^2}{n^2 \cdot h^2} \quad \text{Но} \quad \omega^2 = \frac{2 A_1^3}{\mu \cdot \pi^2 \cdot e^4},$$

следовательно:

$$\frac{4 A_1^2}{n^2 \cdot h^2} = \frac{2 A_1^3}{\mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}$$

отсюда:

$$A_1 = \frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2}$$

Для какого-нибудь другого стационарного состояния, коему соответствует другая орбита, мы можем таким же образом вычислить A_2 , соответствующее кинетической энергии электрона при движении по этой новой орбите. При этом все члены выражения μ , π , e и h , конечно, останутся без изменения и может измениться только множитель n , вместо которого теперь в выражении энергии системы войдет какой-либо другой множитель m .

Таким образом:

$$A_2 = \frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{m^2 \cdot h^2}$$

При переходе системы от прежнего стационарного состояния в это новое и обратно должна соответственно поглощаться или излучаться энергия

$$A_1 - A_2 = \frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Но согласно пункту В допущений Бора $A_1 - A_2 = h \nu$.

Отсюда:

$$h \nu = \frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ или } \nu = \frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Если мы примем $\frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^3} = N$ и $n = 2$, мы получим, что

$$\nu = N \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

т. е. мы получим формулу, совпадающую с формулой Бальмера. Оказалось даже, что, если подставить вместо μ , π , e и h соответствующие им значения, мы можем вычислить для N числовое значение = 110,100, почти совпадающее с той величиной, что эмпирическим путем получено для N в формулы Бальмера, а, именно, по недавним определениям *Raschen'a*—109787.

Приведенный нами теоретический вывод эмпирической формулы Бальмера имеет для нас то значение, что он дает нам возможность ориентироваться в физическом смысле цифр m и n в этой формуле. Эти цифры соответствуют, как

мы теперь понимаем, отдельным возможным орбитам электрона водорода при его вращении вокруг ядра. Рис. 16 дает нам наглядное указание, с какой орбиты и на какую перекидывается этот электрон, когда мы при разных внешних условиях получаем разные линии и разные серии спектральных линий.

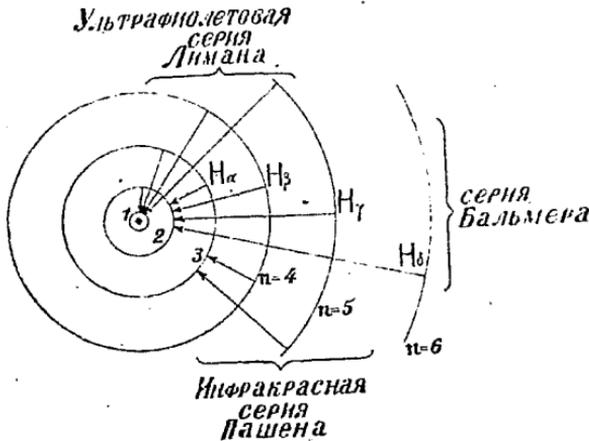


Рис 16.

Легко понять, что, если подставить в выведенной выше формуле

$$A_1 = \frac{2 \mu \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^2 \cdot n^2}$$

соответствующие значения для μ , π , e и h , а n последовательно принять равным 1, 2, 3, 4 и т. д., мы можем вычислить кинетическую энергию, соответствующую разным стационарным состояниям атома водорода. Так, например, если принять заряд электрона $e=4,78 \cdot 10^{-20}$, отношение заряда к массе $\frac{e}{\mu}=5,31 \cdot 10^{17}$, и $\frac{e}{h}=7,27 \cdot 10^{16}$ 1), то (при $n=1$) $A_1=2,0 \cdot 10^{-11}$ эрг.

Отсюда следует, что $\frac{A_1}{e}$, т.е. множитель напряжения, соответствующий энергии A_1 электрона в атоме Н на первой его орбите, т.е. при $n=1$, равен 0,048, что соответствует 18 вольтам.

1) Выражение $\frac{e}{h}=7,27 \cdot 10^{16}$ вычислено на основании экспериментальных данных Е. Warburg'a, Е. Leithäuser'a, Е. Нурка и С. Müller'a, см. Ann. d. Phys. XI, 611 (1913).

Опыт дает 11 вольт ¹⁾. Легко также вычислить и радиус a каждой орбиты, если в простейшем случае, как это сделал Н. Бор, принять ее для атома Н за круговую, можно также вычислить и число оборотов ω , что на данной орбите проделывает при своем вращении электрон. Из предыдущего следует, что

$$a = \frac{c^2}{2\Delta_1}. \text{ Следовательно, при } n=1,$$

$$a = \frac{e^2 \cdot h^2}{2 \cdot 2\mu \cdot \pi^2 \cdot e^4} = \frac{h^2}{4\mu \cdot \pi^2 \cdot e^2} = 0,55 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Точно также легко показать, что при $n=1$ число оборотов, что проделывает электрон,

$$\omega = \frac{4\pi^2 \cdot e^4 \cdot \mu}{h^3} = 6,2 \cdot 10^{15}.$$

Таковы расчеты Н. Бора, выяснившего главные свойства водородного атома. Для упрощения расчетов он принял, как мы видели, орбиты электрона за круговые. Но тому основному допущению, какое принял Н. Бор, а, именно, что угло-

вой момент должен быть равен $\frac{h}{2\pi}$, удовлетворяет и ряд

эллипсов, в фокусе которых находится ядро. В дальнейшем весьма тонкие теоретические изыскания *Зоммерфельда* ²⁾ показали, что движение электрона в атоме водорода, в действительности, более сложны, чем представлял себе Н. Бор. *Зоммерфельд* углубил и расширил соображения последнего, причем он исходил из того положения, что при той энергии движения и при тех скоростях, какими обладает электрон в атоме водорода, должна несколько изменяться его масса, имеющая, как мы уже знаем, чисто электромагнитный характер. Если же электрон имеет переменную массу, зависящую от скорости движения, то и характер этого движения должен также несколько изменяться: оно не только происходит по эллипсу, но сам эллипс как будто медленно вращается около своего фокуса, около ядра ³⁾. Энергия движения по орбитам также должна слегка изменяться. Все это

¹⁾ J. J. Thomson, *Philosoph. Magaz.* 24, 218 (1912).

²⁾ Sommerfeld, *Atombau*, Brannschweig 1922.

³⁾ Д. С. Рождественский, *Спектральный анализ и строение атома*, стр. 29, Петербург 1922.

приводит к тому, что каждая линия спектра водорода должна быть не простой, а сложной и должна состоять из многих линий, тесно расположенных одна около другой. И вот эти теоретические выводы Зоммерфельда блестяще подтвердились экспериментально в удивительных по точности наблюдениях — *Paschen's a* ¹⁾, который, изучив множество линий водородного спектра, нашел их на тех местах, какие предсказаны были Зоммерфельдом, опиравшимся в своих выводах на той же теории Н. Бора.

Но самым существенным, что мы можем вывести из всех расчётов Н. Бора и Зоммерфельда, является то, что таким образом даже на простейший из элементарных атомов, т. е. на атом Н, мы должны смотреть, как на целый микрокосм, в котором ядро играет роль солнца, а электрон роль планет. Но в небесных системах, например, в нашей солнечной системе солнце велико по сравнению с планетами, во всякой же атомной системе, наоборот, ядра по своим размерам скорее меньше электрона; однако, как и солнце по сравнению с планетами в солнечной системе, ядро в системе атомной имеет значительно большую массу, чем электрон. Вместо сил тяготения мы тут имеем дело с силами электростатического притяжения. Но закон тяготения Ньютона совершенно сходен с электростатическим законом Кулона, и поэтому для атомного микрокосма, каков, например, атом водорода, применимы и сохраняют свое значение те три закона *Кеплера*, что установлены для небесных тел. Однако к этим трем законам для той маленькой планетарной системы, какой является атом, например атом водорода, приходится прибавить еще четвертый закон, выведенный из теории Н. Бора и теории излучения Планка.

Приведем те три закона, которые вывел Кеплер, основываясь на наблюдениях *Тихо-де-Браге* и своих собственных над движением планеты Марса, и которые в общих чертах применимы к движениям всех небесных тел солнечной системы:

1) орбиты, описываемые планетами, суть плоские кривые, в которых радиус вектор, соединяющий центр солнца с центром планеты, описывает площади, пропорциональные времени;

¹⁾ Paschen, Ann. d. Phys., 50, 903 (1916).

2) эти орбиты, представляют собой эллипсы, один из фокусов которых занят солнцем;

3) квадраты времен обращения планет пропорциональны кубам больших осей.

Параллельно с этими законами Кепплера приведем и те 4 закона, что установлены Зоммерфельдом ¹⁾ для атомной системы атома водорода:

1) электрон движется по эллипсу, в одном из фокусов которого находится ядро;

2) квадраты периодов обращения относятся, как кубы больших осей;

3) площади, описанные радиусом вектором, относятся, как времена, в которые они описаны;

4) отношение площади орбиты ко времени обращения есть целое кратное постоянной величине $\frac{h}{\pi \mu}$, где μ масса электрона, а $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг.-сек.

Ряды электронов в разных элементарных атомах.

Так обстоит дело с простейшим из элементарных атомов—с атомом водорода. Когда мы приходим ко второму только из элементов периодической системы, дело обстоит хуже. Как верно указывает *Д. С. Рождественский* ²⁾, ведь, как известно, „задача трех тел“ математически неразрешима, и нельзя ни исследовать, ни вычислить наперед те сложные орбиты, по которым может направиться движение трех тел, притягивающихся по закону Ньютона или закону Кулона. Следовательно, уже вопрос о строении атома гелия, состоящего из ядра и двух вращающихся вокруг него электронов, является задачей чрезвычайно трудной. Еще более затруднений представляет вопрос о строении атома третьего элемента Менделеевской системы—лития с его тремя электронами и с ядром, несущим тройной заряд. Между тем все это простейшие атомы, все же следующие далее в системе элементарные атомы имеют все большее и большее количество зарядов в ядре и все большее и большее количество электронов, вращающихся во-

¹⁾ Sommerfeld, *Atombau*, стр. 261, 269, 286, Braunschweig 1922 г.

²⁾ Д. С. Рождественский, *Спектроскопический анализ и строение атомов*, стр. 15, Петербург 1920 г.

круг ядра, вплоть до урана, имеющего 92 заряда в ядре и столько же электронов вокруг ядра. Очевидно, тут микроастрономические расчеты уже должны быть чрезвычайно сложные.

Но при изучении микроастрономического мира атомов исследователь всетаки поставлен в лучшие условия, чем астроном, так как в его распоряжении имеются во 1-х эксперимент, опыт, которого лишена астрономия, и во 2-х в его распоряжении—выводы соседних наук и в первую очередь выводы экспериментальной описательной химии. Но во всяком случае мы еще находимся в начальном периоде обсуждения строения более сложных атомов и в настоящее время какое-либо точное решение вопросов о строении более сложных атомов, чем водород, едва ли возможно, и разные исследователи, в зависимости от исходного пункта своих рассуждений и расчетов, приходят к различным результатам, и к различным, например, группировкам электронов в системе того или другого атома. Таких различных схем электронных группировок предложено в настоящее время множество и они все же должны в конечном итоге привести к установлению тех группировок, кои имеют место в действительности.

Первую попытку установить такую группировку электронов, входящих в состав разных элементарных атомов, мы находим уже в первых статьях самого Н. Бора ¹⁾. Исходя из тех же соображений, какие привели его, например, к выражению

Схема строения разных элементарных атомов по Бору и Косселю.

$$\nu = \frac{2 \pi^2 \cdot \mu \cdot e^2 \cdot e^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

для электрона в атоме водорода, и принимая для He, Li, Be заряды ядра соответственно равными 2e, 3e и 4e, Бор приходит для чисел колебаний, соответствующих электронам в атомах He, Li, Be к следующим аналогичным выражениям:

для гелия:

$$\nu = \frac{2 \pi^2 \cdot \mu \cdot e^2 \cdot 4e^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{2 \pi^2 \cdot \mu \cdot e^4}{h^3} \left(\frac{1}{(n/2)^2} - \frac{1}{(m/2)^2} \right)$$

¹⁾ N. Bohr, Philosoph. Magaz., 26, 486 и 493 (1913).

для лития:

$$r = \frac{2\pi^2 \cdot \mu \cdot e^3 \cdot 9 e^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{2\pi^2 \cdot \mu \cdot e^4}{h^3} \left(\frac{1}{(n/3)^2} - \frac{1}{(m/3)^2} \right)$$

для бериллия:

$$r = \frac{2\pi^2 \cdot \mu \cdot e^3 \cdot 16 e^2}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \frac{2\pi^2 \cdot \mu \cdot e^4}{h^3} \left(\frac{1}{(n/4)^2} - \frac{1}{(m/4)^2} \right)$$

Из этих выражений Н. Бор последовательно делает расчет числа колебаний, соответствующего электронам каждого из этих элементарных атомов. Таким образом он приходит к интересному заключению, что разные линии, замеченные *Pickering*'ом в спектре звезды ζ созвездия *Puppis*, а равно линии, замеченные незадолго до этого времени (1918 г.) *Fowler*'ом в спектрах трубок, содержавших следы Н и He, и отнесенные как первым, так и последним к линиям спектра водорода, должны быть приписаны спектру гелия, что затем оправдалось в действительности при наблюдениях с чистым гелием и чистым водородом.

Подобно тому, как он это ранее сделал для атома водорода, Н. Бор вычисляет и для всех перечисленных элементов соответствующие каждому из них кинетическую энергию движения их электронов, радиус орбиты этих последних и число оборотов в единицу времени. Однако же эти расчеты не вполне правильны и ряд исследователей, каковы *Зоммерфельд*, *Рождественский*, *Landé* и другие, показали, что уже в гелии дело обстоит сложнее, так как оба электрона, как выясняется, вращаются по разным орбитам, находящимся, быть может, даже не в одной плоскости.

Еще сложнее обстоит дело с другими элементарными атомами, в коих электронов и электронных рядов или сфер уже гораздо больше. Число электронов во внешних рядах их устанавливается всеми авторами главным образом по химической валентности соответствующих атомов, число же электронов в более глубоких рядах главным образом по действию этих последних на проходящие через атомы рентгеновские лучи. И вот уже Н. Бор дает первую схему распределения электронов в отдельных рядах первых 24 элементов Менделеевской системы.

Приведем эту схему, как она несколько позднее дополнена и исправлена W. Kossel'ем ¹⁾.

	H 1 (1)							
He 2 (2,0)	Li 3 (2,1)	Be 4 (2,2)	B 5 (2,2)	C 6 (2,2)	N 7 (2,2)	O 8 (2,2)	F 9 (2,2)	Ne 10 (2,8)
Ne 10 (2,8,0)	Na 11 (2,8,1)	Mg 12 (2,8,2)	Al 13 (2,8,2)	Si 14 (2,8,2)	P 15 (2,8,2)	S 16 (2,8,2)	Cl 17 (2,8,2)	Ar 18 (2,8,8)
Ar 18 (2,8,8,0)	K 19 (2,8,8,1)	Ca 20 (2,8,8,2)	Sc 21 (2,8,8,2)	Ti 22 (2,8,8,2)	V 23 (2,8,8,2)	Cr 24 (2,8,8,2)	Mn 25 (2,8,8,2)	

Более крупным шрифтом без скобок в этой схеме указано общее количество электронов в каждом атоме, в скобках же указаны количества электронов в каждом их ряде, причем количество так называемых *валентных* электронов во внешнем ряду напечатано мелким шрифтом и подчеркнуто черточкой. Вот каким образом Коссель схематически изображает систему каждого атома первого горизонтального ряда Менделеевской системы, т. е. от He до Ne:

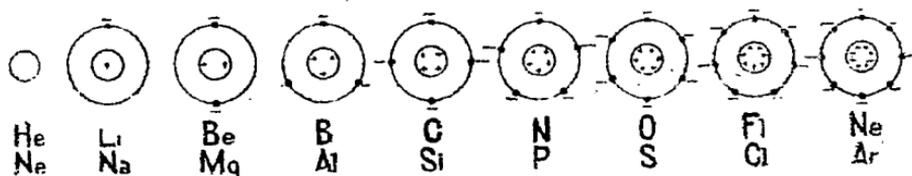


Рис. 17.

Внутренние круги обозначают всю совокупность атома без внешнего ряда валентных электронов.

Приведем еще несколько схем предложенных разными авторами, каковы, например, схемы St. Meyer'a ²⁾ Vegard'a ³⁾ и Compton'a ⁴⁾. Другие схемы, предложенные различными авторами.

¹⁾ W. Kossel, Ann. d. phys. 49, 352 (1916).

²⁾ St. Meyer, Elsters Festschrift 146, 1915.

³⁾ Vegard, Verhandl. d. Phys. Ges. 20, 97, 121 (1919).

⁴⁾ Compton, Phys. Rev. 9, 29 (1917).

Ст. Мейер для первых 17 элементов периодической системы, следовательно, начиная с He и кончая Cl, предлагает следующие группировки электронов:

№	2	3	4	5	6		7			8		9	10	11	12	13	14		15		16		17
Кольца	2	2	2	2	2	2	4	2	2	4	2	4	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	0	1	2	3	4	2	3	2	5	2	2	4	2	2	2	2	2	4	2	2	4	2	4
						2	3		2	4	1	0	1	2	3	4	2	3	2	5	2	2	4
																	2	3		2	4	1	

Разные группировки, однако, по расчетам Ст. Мейера, возможные для одного и того же элемента, быть может, объясняют, почему для некоторых элементов возможно существование аллотропических видоизменений и, в особенности, как мы увидим позднее, быть может, объясняют нам причину различия свойств разных валентностей одного и того же элементарного тела.

Вегард, исходя из изучения рентгеновских спектров, приходит в следующим группировкам электронных рядов:

He 2	Ne 3, 7	La 3, 7, 8, 10, 8, 10, 8, 3
Li 2,1	Na 3, 7, 1	Ce 3, 7, 8, 10, 8, 10, 8, 4
Be 2,2	Ar 3, 7, 8	Pr 3, 7, 8, 10, 8, 10, 8, 1, 4
Bo 2,3	K 3, 7, 8, 1	Au 3, 7, 8, 10, 8, 10, 8, 14, 10, 1
C 2,4	Ni 3, 7, 8, 10	Ur 3, 7, 8, 10, 8, 10, 8, 14, 10, 8,6
N 2,5	Cu 3, 7, 8, 10, 1	
O 2,6	Kr 3, 7, 8, 10, 8,	
Fl 2,7		

Комптон приходит к иным группировкам; о которых мы можем получить понятие по рис. 18, представляющему собой предлагаемую им группировку для атомов Na, Ca, S, O и Cl.

Мы видим, таким образом, что окончательного и строгого подсчета электронных рядов еще не существует. Микроастрономические расчеты и вычисления, касающиеся как числа электронов в отдельных кольцах или сферах, так и размеров радиусов орбит и вообще характера этих орбит,

равным образом подсчеты скоростей движения электронов в каждой орбите, энергии этого движения и т. д., еще только теперь начаты и представляют серьезные, как мы уже знаем, затруднения при их математической обработке.

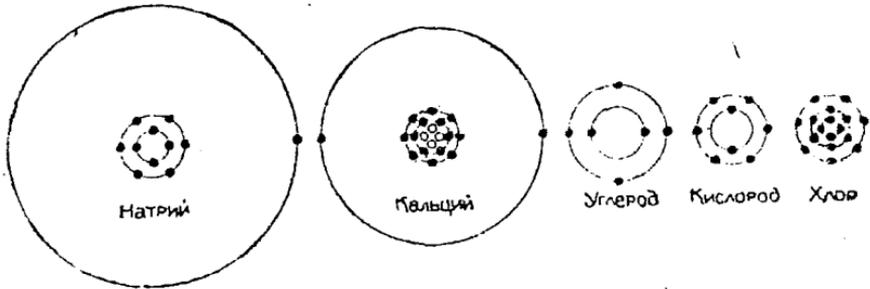


Рис. 18.

Но, как верно указывает Зоммерфельд ¹⁾, всех больше в настоящее время занятый такими вычислениями и расчетами, задачей ближайшего будущего и является выработать *математическую химию*, которая могла бы установить полную *топологию* внутренних частей атома, могла бы выяснить нам еще туманное, как мы увидим далее, понятие о химической валентности, могла бы предопределять все поведение атома и способность его давать при данных условиях определенное химическое соединение, и могла бы по крайней мере в типических случаях предсказывать нам ход химических реакций. Но такая математическая химия, которая должна существовать на ряду с существующей уже около 100 лет математической физикой, пока еще только зарождается.

¹⁾ Sommerfeld, *Atombau*, стр. 86. Braunschweig 1923.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Молекула и ее образование.

Когда два атома непосредственно и близко встречаются и сталкиваются между собой, они могут образовать тесно связанную между собой систему из двух атомов, называемую химиками молекулой или частицей получающегося при этом химического соединения. Такая молекула представляет собой, прежде всего, предел физической делимости этого последнего; переходя, например, в парообразное состояние, всякое представленное каким-нибудь видом вещества тело разбивается, в громадном большинстве случаев, на отдельные молекулы, так как действием тепла ослабляется сила взаимного притяжения или сцепления, которое соединяет молекулы в составляющий данное тело агрегат. Наоборот, атомы представляют собой как бы предел химической делимости вещества и лишь в редких случаях получают отдельные атомы при действии физических факторов; пары некоторых металлов, например, представлены отдельными атомами, а не молекулами из двух или нескольких атомов; в подобном случае говорят, что молекулы состоят из одного атома каждая. Встречающиеся между собой и образующие молекулу атомы могут быть атомами одного и того же элемента или же разных элементов. В последнем случае при образовании молекул мы из двух исходных видов вещества получаем новый вид, т.е. при этом происходит то, что называется химическим процессом. Во многих случаях такая встреча, приводящая к химическому процессу между атомами с образованием молекулы, возможна не непременно между двумя какими-

нибудь атомами, а между несколькими и даже многими атомами, причем эти последние располагаются в пространстве или в объеме, занимаемом образовавшейся молекулой, в определенном порядке, образуя каждый раз в зависимости от количества соединяющихся атомов, от порядка их соединения между собой и от относительного расположения их в пространстве разные молекулы и, следовательно, разные виды вещества.

Но естественно является вопрос, отчего, по какой причине происходит сочетание двух или нескольких атомов между собой при их непосредственном столкно-

История воззрений на причину, приводящую к образованию молекул.

вений или, иначе, отчего между атомами должен, или вернее, может происходить химический процесс с образованием химической молекулы всякий раз, когда атомы встречаются и сталкиваются между собой. Еще древние философы пытались дать ответ на этот вопрос или, вернее, вообще на вопрос о причине взаимодействия между собой разных тел или разных видов вещества. Еще в V веке до Р. Хр. *Эмпедокл* приписывал последним человеческие свойства любви и ненависти; образование нового вида вещества из двух других видов его и, наоборот, распадение этого нового вида на два исходных вида вещества он приравнивал к браку и разводу у людей. Современник Эмпедокла *Гиппократ* тоже приписывал соединяющимся между собой телам своего рода естественную близость, симпатию друг к другу, словом, свойство, которое много позднее алхимиками конца 17-го века названо *сродством* (*affinitas*), т.е. термином, сохранившемся в науке поныне. Но почти одновременно с Гиппократом другой греческий философ *Гераклит*, наоборот, причину образования нового тела из двух исходных усматривал в контрастах между свойствами соединяющихся тел.

С тех пор, как *Джон Дальтон* ввел в химию учение об элементарных атомах, на молекулу стали смотреть, как на систему, в которой отдельные части ее, представленные атомами, удерживаются между собой особыми силами притяжения. Одни, как, например, *Бергман*, *Бертолле* и другие, видели в этих силах обычные силы всемирного тяготения. Но очень скоро стало ясно, что силы притяжения, действующие между

атомами, не суть силы тяготения, так как эти последние действуют на расстоянии, силы же химического сродства лишь при непосредственном соприкосновении; кроме того, они отнюдь не пропорциональны массам, как это имеет место при действии сил тяготения: сила притяжения, например, между атомами магния и кислорода значительно превышает силу притяжения между тем же атомом кислорода и атомом, например, ртути, хотя масса атома ртути больше чем в 8 раз превышает массу атома магния.

И вот очень скоро, уже в начале Электро-химическая XIX века, т.е. почти на заре современной теории Берцелиуса. ной научной химии, *Davy* и, особенно, *Berzelius*, в силах притяжения, удерживающих атомы друг около друга, стали усматривать силы электрического характера. Дэви высказывал мысль, что соединяющиеся между собою атомы наэлектризовываются только при их взаимном приближении; наоборот, Берцелиус предполагал, что атомы включают в себе оба вида электричества уже в самом начале независимо от того, приближаются они между собой или нет. Он утверждал, что электричество является обязательным свойством материи, что в каждом атоме надо предполагать существование двух противоположных электрических полюсов и, наконец, что химическое сродство между атомами является лишь следствием их электрических свойств. Однако полюсы эти не содержат равных количеств электричества; в атомах всякого элемента электричество одного полюса преобладает над электричеством другого; таким образом в одних атомах преобладает количество отрицательного электричества, в других — положительного. Первые атомы и соответствующие им элементы Берцелиус называет *электроотрицательными*, вторые — *электроположительными* и, именно, металлы он признает электроположительными элементами, а металлоиды — электроотрицательными. Считая, что *электричество есть первая действующая сила окружающей нас природы*, Берцелиус и химическое сродство между атомами считал следствием электрических свойств атомов и предполагал, что сродство обуславливается, как он выражался, *интенсивностью полярности*, т.е. количеством электричества, содержащегося на обоих полюсах. Когда два атома непосредствен-

но соприкасаются между собой, они притягиваются друг к другу своими противоположными полюсами и, именно, теми, кои в каждом атоме наиболее интенсивно выражены, и обмениваются свободными электричествами. Наоборот, если образовавшиеся при этом молекулы подвергаются действию электрического тока, последний возвращает атомам потерянную ими при их соединении в молекулу полярность и молекулы распадаются на составляющие их части.

Такова сущность так называемой *электрохимической теории* Берцелиуса, сыгравшей очень важную роль в установлении многих основных понятий современной нам химии. Однако, она уже к началу 40-х годов прошлого столетия сошла со сцены. Ряд новых фактов пошатнули ее бывшее значение. Одним из существенных фактов, которые нельзя было согласовать с теорией Берцелиуса, было замещение электроположительных атомов водорода атомами хлора, т. е. атомами безусловно электроотрицательными, в молекуле уксусной кислоты. Оказалось, что полученная при этом *Dumas* (Дюма) и изученная *Laurent*'ом (Лораном) трихлоруксусная кислота обладает в общем теми же свойствами, что уксусная кислота, между тем, как по теории Берцелиуса свойства всякой молекулы зависят от свойств входящих в ее состав атомов; резкое изменение свойств, составляющих молекулу атомов, должно резко изменять свойства молекулы, между тем ничего подобного не замечалось в свойствах трихлоруксусной кислоты по сравнению со свойствами обыкновенной уксусной кислоты.

В следующий почти сорокалетний период истории химии вопрос о сущности химического средства мало занимал химиков, внимание которых было занято

Учение о
валентности.

другими вопросами, в особенности вопросами строения химических соединений и связанными с ними вопросами о валентности элементарных атомов. Развитию учения о валентности предшествовало установление понятия об *эквивалентном весе* элементарных атомов, как стали называть количество элемента, которое способно соединяться с одним атомом водорода или замещать его в его соединениях с другими элементами. Под *валентностью* же стали понимать частное от деления атомного веса на эквивалентный вес.

того же элемента. Понятие о валентности дало возможность установить, со сколькими атомами водорода может образовывать молекулу атом данного элемента. Таким образом атом водорода был принят при определении валентности за единицу, и атомы, способные образовать молекулу с двумя атомами водорода и обладающие таким образом двумя единицами валентности, стали называть *двухвалентными*, с тремя атомами водорода — *трехвалентными* и т. д. Если же такой атом с водородом соединений не дает, то об его валентности стали судить по соединениям его с атомами таких элементов, с которыми он может давать соединения. Так как все элементарные атомы дают соединения с атомами кислорода, которые сами являются двухвалентными, то валентность скоро стали определять также по соединениям всех элементарных атомов с атомами кислорода. И вот вскоре выяснилось, что приходится говорить о двоякого рода валентности, о валентности по кислороду и о валентности по водороду, так как оказалось, что валентности эти для большинства элементарных атомов, способных образовать молекулы химических соединений как с кислородом, так и с водородом, не совпадают: так, например, атом азота всегда трехвалентен по водороду, но может проявлять до пяти единиц валентности, т. е. быть пятивалентным по кислороду. Далее оказалось, что в то время, как по водороду валентность всех элементов, которые только могут с ним давать соединения, — является величиной постоянной, валентность по кислороду может меняться в том смысле, что по отношению к нему атомы многих элементов могут обнаруживать разную валентность; например, тот же азот может по отношению к кислороду быть одновалентным, двухвалентным, трехвалентным, четырех — и, наконец, пятивалентным. То же обнаружено и для всех других многовалентных элементарных атомов.

Учение о валентности оказалось очень полезным и плодотворным для развития Система Менделеева и его взгляды. учения о строении химических соединений, особенно же органических. В области же минеральной химии оно сыграло лишь ту важную роль, что сделало более ясной и возможной систематику элементов; благодаря учению о валентности сделались очевидными

аналогии между элементами, что привело в конце-концов к периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Периодическая система элементов.

Грды.	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В.																									
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII																	
1	—	H 1,008	—	—	—	—	—	—	—																	
2	He 4,0	Li 7,03	Be 9,1	B 11,0	C 12,0	N 14,04	O 16,00	F 19,0																		
3	Ne 19,9	Na 23,05	Mg 24,3	Al 27,0	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45																		
4	Ar 38	K 39,1	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe Co Ni (Cu) 55,9 59 58,7																	
5		Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70,0	Ge 72,5	As 75	Se 79,2	Br 79,95																		
6	Kr 81,8	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 94,0	Mo 96,0	—	Ru Rh Pd(Ag) 10,7 103,0 106,6																	
7		Ag 107,9	Cd 112,4	In 115,0	Sn 119,0	Sb 120,0	Te 126,87	J 126,97																		
8	Xe 128	Cs 132,9	Ba 137,4	La 139	Ce 140,25	—	—	—																		
9	—	—	—	—	—	—	—	—																		
10	—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os Ir Pt(Au) 191 193 194,9																	
11	—	Au 197,2	Hg 200,0	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208	—	—																		
12	—	—	Rd 225	—	Th 232	—	U 238,5																			
<p>В ы с ш и е с о л е о б р а з н ы е о к и с л ы .</p> <table border="1"> <tr> <td>R</td> <td>R₂O</td> <td>RO</td> <td>R₂O₃</td> <td>RO₂</td> <td>R₂O₅</td> <td>RO₃</td> <td>R₂O₇</td> <td>RO₄</td> </tr> </table> <p>В ы с ш и е г а з о о б р а з н ы е в о д о р о д н ы е с о е д и н е н и я :</p> <table border="1"> <tr> <td>—</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>RH₄</td> <td>RH₃</td> <td>RH₂</td> <td>RH</td> </tr> </table>										R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄	—	—	—	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH
R	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄																		
—	—	—	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH																			

В основе этой периодической системы лежит то положение, что, если распределить все элементы по возрастающему их атомному весу, мы через определенные промежутки

встречаем элементы с совершенно аналогичными физическими и химическими свойствами и, прежде всего, с одинаковой валентностью. Д. И. Менделеев показал, что атомный вес каждого элемента, как оказывается, равен среднему арифметическому из атомных весов всех его непосредственных соседей в системе, и что, именно, от атомного веса как бы находятся в причинной зависимости все изученные им свойства элементарного атома. На этом основании Д. И. Менделеев мог с помощью своей системы предсказать существование, а равно главнейшие свойства элементов, которые еще не были известны ранее, и он мог их предсказать только на основании положения тех пустых еще мест, кои оказались в его таблице и соответствовали этим неизвестным элементам. Однако, система Менделеева, поскольку речь идет о химических свойствах элементов, может нам указать только, каковы должны быть те соединения, что соответствуют данному элементу, каковы, например, кислородные его производные, водородные и т. д. Но на целый ряд других весьма существенных вопросов, касающихся, прежде всего, поведения данного элемента в химическом процессе, система Менделеева ответа дать не может. Она во многих случаях, например, бессильна указать, каким другим элементом может быть вытеснен данный элемент из соединения, каким окислителем он может быть окислен и каким нет, до какой степени валентности в отдельных случаях может быть при действии того или другого окислителя или восстановителя доведен данный элемент и т. д. И прежде всего система бессильна указать связь всех подобных свойств элементов между собой и зависимость одного такого свойства от другого.

Поскольку речь идет о сущности химического сродства между элементами Д. И. Менделеев указывает¹⁾, что природа его поныне для нас еще скрыта, так как эта часть наших сведений еще мало разработана, но что есть надежда достигнуть в их изучении значительных успехов, если исходить из механической теории теллоты. По мнению Д. И. Менделеева, тем же, что для небесной механики были Коперник и Кеплер, которые постигли внешнюю эмпирическую простоту небесных явлений, Лавуазье и Дальтон являются в

¹⁾ Д. И. Менделеев, Основы химии, стр. 22, 5-е издание, (1889).

отношении к химической механике молекулярного мира. Но Ньютон еще не явился в ней.

Что касается отождествления химических сил с электрическими, то по мнению Д. И. Менделеева, оно не могло устоять при опытной проверке, причем он эту опытную проверку прежде всего усматривает в уже известном нам факте с трихлоруксусной кислотой, опровергнувшей старую электрохимическую теорию Берцелиуса. И, таким образом, Д. И. Менделеев склонен считать силы химические, т. е. так называемое химическое сродство, силами *sui generis* и считает, что вопрос об ее сущности является текущей задачей науки. Он должен быть разработан в той части этой последней, которую лучше всего обозначить названием *химической механики*.

Взгляды Д. И. Менделеева до сравнительно недавнего времени разделяло большинство химиков, и мы еще в настоящее время встречаем их в наиболее распространенных учебниках химии. Однако под напором вновь открытых фактов, под напором стройного ряда классических работ последнего времени, связанных с электронной теорией строения атома, пробита решительная брешь в этих старых воззрениях ученых и важно отметить, что удары по этим ортодоксальным взглядам химиков стали наноситься главным образом со стороны физиков.

Взгляды Гельмгольца
Абега и Бодлэндера.

Первый шаг в этом направлении был сделан еще в 1881 году (*Helmholtz'ем* ¹⁾), который в своей знаменитой речи, посвященной памяти Фарадея, вновь возбудил интерес физиков и химиков к старой теории Берцелиуса, уже к тому времени почти совсем забытой. Имея возможность использовать уже ясно установившееся к этому времени в науке понятие о валентности, об единице валентности и смешивавшейся с последней единице сродства, Гельмгольтц высказывает ту мысль, что каждой такой единице валентности или единице сродства элементарного атома всегда соответствует строго определенный эквивалент электричества, либо отрицательного, либо положительного, и что молекула всякого электронейтрального соединения может образоваться

¹⁾ Helmholtz. Wissenschaftliche Abhandlungen, B. 3, 52. Leipzig, 1895.

исключительно под влиянием мощного электрического притяжения, которое испытывает каждая в отдельности единица положительной валентности со стороны единицы валентности отрицательной другого атома. Таким образом, каждая единица валентности одного атома связывается с одной и только одной единицей валентности другого атома, как это следует и по теории валентности, принятой химиками.

Дальнейшее развитие идеи Г. Гельмгольца мы находим у *Abbeg'a и Bodländer'a*¹⁾, которые вместо общепринятого понятия о сродстве одного элементарного атома к другому и вместо водородной валентности предлагают новое понятие об *электро-сродстве* (Electroaffinität), т.-е. понятие о сродстве элементарного атома к электрическому заряду. Мерилом такого электро-сродства они считают *электровалентность* (Electrovalenz), которая устанавливается по тому количеству единиц электричества или электронов, которое атом при своем соединении с другим атомом от него получает или ему уступает. Таким образом, по предложению Абега, следует различать для каждого элементарного атома *электровалентность положительную* и *электровалентность отрицательную*. Первая определяется по количеству электронов, которое данный атом уступает другому атому, с которым он соединяется, а вторая, т.-е. валентность отрицательная, по количеству электронов, которое данный атом снимает с какого-нибудь другого атома, с ним соединяющегося. Величина той и другой валентности в каждом элементарном атоме может варьировать как по знаку, так и по количеству в зависимости от характера того другого атома, с которым данный атом вступает в соединение. Однако обе эти валентности, как положительная, так и отрицательная, не могут для каждого атома превышать определенного максимума, сумма же обеих максимальных валентностей, как оказывается, для всех атомов равна 8.

Но особенно стройно, наглядно и понятно развиты те же по существу своему взгляды на сущность химического сродства между атомами, на единицы этого сродства и на ва-

Междуатомные силы
по Томсону.

¹⁾ Abbeg и Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 20, 453 (1899.).

„ „ „ 39, 330 (1904.).

лентность Ж. Ж. Томсоном в его уже знакомой нам корпускулярной теории строения вещества.

Ж. Ж. Томсон ¹⁾ приводит следующую весьма остроумную аналогию для наглядного пояснения взаимодействия, что должно иметь место при непосредственном сближении между собой двух элементарных атомов, построенных так, как Томсон представляет себе строение атома в своей корпускулярной теории. Представим себе два стеклянных шарика А и В, которые наполнены, но не сполна, водой и подвешены на пружинах; пусть оба шарика будут соединены между собой сифонной трубкой, которая проходит через пробки, затыкающие верхние отверстия в шариках. (Рис. 19). Шарики находятся в равновесии, но это равновесие неустойчивое. Пусть по какой-либо хотя бы случайной причине (например, вследствие толчка, которому подвергся один из шариков) немного воды перетечет из шарика А в шарик В. Последний теперь станет тяжелей и слегка опустится вниз; тогда вода в В окажется на более низком уровне, чем в А, и вследствие этого она не только не перетечет обратно из В в А, а наоборот будет продолжать перетекать из А в В до тех пор, пока давление сжатого при этом в верхней части В воздуха не уравнивает разности давления, обуславливаемого разностью уровней воды. Таким образом соединение двух этих шариков приведет к переходу воды из одного в другой до установления нового и притом более устойчивого равновесия.

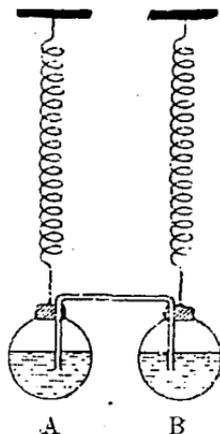


Рис. 19.

Нечто аналогичное имеет место при соединении между собой двух хотя бы и одинаковых атомов, при коем образуется молекула из двух атомов. Представим себе два атома, имеющих строение, соответствующее, например, строению той атомной модели Ж. Ж. Томсона, которая представляет собой систему из заряженного положительным электричеством шара и из 62 электронов. Предположим, что по какой-либо случайной причине один электрон с системы одного

¹⁾ Ж. Ж. Томсон, Корпускулярная теория, стр. 114.

такого атома перекинулся к системе другого атома. Тогда в первом атоме останется всего 61 электрон, а во втором окажется 63 электрона. Но система, содержащая 61 электрон, менее устойчива, чем система, содержащая 63 электрона, и мы можем сказать, что меньшая устойчивость первой из этих систем является следствием того, что в ней как бы устанавливается большее давление электронов, чем во второй более устойчивой системе подобно тому, как устанавливается большее давление воды в первом стеклянном шарике по сравнению со вторым, когда из первого переливалось немного воды во второй. Вследствие большего электронного давления в первом атоме еще некоторое количество электронов должно стремиться перейти из первого атома во второй, а такой переход электронов должен продолжаться до тех пор, пока все увеличивающееся взаимное отталкивание электронов в системе второго атома не составит достаточного противовеса и не уравнивается с электронным давлением в первом атоме. Таким образом первый атом, который потерял некоторое количество электронов, получит положительный заряд, равный числу ушедших электронов, а во второй атом получит отрицательный заряд, равный числу полученных им электронов, и после этого установится равновесие более устойчивое, чем было в атомах вначале.

Еще с большим, конечно, успехом такое передвижение электронов от одного атома к другому должно иметь место, когда сблизятся между собой два разных атома, имеющие каждый свое определенное давление электронов, от которого зависит большая или меньшая устойчивость атома. Количество ушедших с одного из этих атомов электронов определяет собой ту положительную валентность, которую получает при этом данный атом, а количество электронов, полученных вторым атомом, определяет отрицательную валентность этого второго атома. Положительная валентность первого может оказаться равной отрицательной величине второго, как это имеет место при соединении, например, атома натрия с атомом хлора. Но обе эти валентности могут быть и не равными между собой; например, атом алюминия может потерять 3 электрона, а атом кислорода, с которым он соединяется, при этом получает всего два. Наиболее полное равновесие с образованием прочной электронейтральной молекулы мо-

жет образоваться в подобном случае только тогда, когда образуется такая система из атомов, в коей общее количество перетянувшихся с атомов одного элемента электронов будет строго равно количеству электронов, полученных атомами другого элемента, причем количество тех и других определяется строением этих атомов и прежде всего минимумом электронов, что должно остаться в атоме, теряющем электроны, и возможным их максимумом в атоме, получающем электроны, при коих достигается наименьшее электронное давление в каждой и наибольшая устойчивость в обеих атомных системах.

Несколько иначе представляет себе образование молекулы из элементарных атомов *J. Stark* ¹⁾, также являющийся одним из первых пионеров в учении об электронном строении химических атомов и молекул. *Штарк* считает твердо установленным, что всякий элементарный атом заключает в себе определенное количество отрицательных электронов; что же касается положительной части атома, то *Штарк* предполагает, что она составлена из отдельных положительно заряженных сфер, имеющих гораздо более обширное протяжение, чем электроны.

Взгляды И. Штарка.

Эти положительно заряженные сферы он предлагает называть *архионами*. Масса такой положительной сферы значительно превышает массу электрона и она во всяком случае является величиной того же порядка, что масса атома, по меньшей мере, что масса легчайших атомов, каковы атомы водорода и гелия. *Штарк* воздерживается от рассмотрения вопроса о строении внутренней части атома и занимается лишь вопросом о строении поверхности атома. Поверхность эта составлена из поверхностей отдельных, положительно заряженных сфер; между ними или над ними на подобие точек расположены электроны.

Штарк высказывает гипотезу, что в этих то поверхностных электронах и положительных сферах и находятся сосредоточия тех сил, что соединяют атомы в молекулы, и предлагает электроны поверхности называть *валентными* (*Valenzelectronen*), так как, именно, они служат для соединения атомов

¹⁾ J. Stark, Principien der Atomdynamik, Leipzig, 1911.

между собой; число их в атоме ограниченное и оно соответствует величине валентности данного атома. Эти валентные электроны размещены в строго определенных местах поверхности атома, и эти места определяются тем положением, что в них потенциальная энергия электрона по отношению к соответствующим положительным сферам является минимальной; передвигать электрон на другие места атомной поверхности без действия деформирующих атом сил и без затраты энергии нельзя.

Если сдвинуть электрон на некоторое расстояние с места его нормального положения при равновесии (Bindungsstelle), обнаруживается сила, стремящаяся вернуть электрон на прежнее его место, лишь только прекратится действие извне действующих сил. Когда атом находится в статическом состоянии, электромагнитное поле между электроном и соответствующей ему положительной сферой имеет чисто электрический характер, так как электроны не имеют никакой скорости по отношению к соответствующим им сферам; магнитные линии сил и магнитная энергия появляется в элементарном поле валентного электрона только тогда, когда электрон получает ускорение по отношению к своей положительной сфере.

Валентные электроны разных элементарных атомов различаются своими линиями электрических сил. Так как расстояния валентных электронов от соответствующих им положительных сфер различны в различных атомах, то различны и их электрические поля. На рис. 20 мы можем видеть, как представляет себе Штарк схематически атомы разных эле-



Рис. 20.

ментов в продольном их сечении (рис. 20). Валентные электроны изображаются в этих схемах кружками со

знаками минус, кривые со знаками плюс изображают положительные сферы атома; при этом Штарк неоднократно подчеркивает, что отнюдь не следует думать, что всякая такая положительная сфера имеет обязательно шарообразную форму. Углубления в сферах изображают места, близ коих фиксируются валентные электроны; промежуточные пространства между валентными электронами и положительными сферами заняты линиями сил.

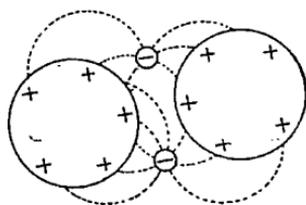


Рис. 21

При приближении к какому-либо атому второго атома—электрические силовые линии отделяются от положительных сфер своего собственного атома и прикрепляются к положительным сферам чужого атома, частью же остаются связанными со своим собственным атомом, и таким образом устанавливается связь между различными химическими атомами, и силы, связывающие атомы один с другим, таким образом имеют чисто электрическую природу.

Рис. 21 изображает молекулу, составившуюся из соединения двух одновалентных атомов, рис. 22 молекулу из двух двухвалентных атомов.

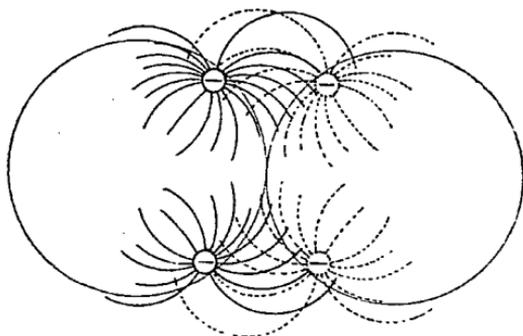


Рис. 22.

При возникновении электрического соединения между атомами, когда отрицательные валентные электроны одного атома приближаются к положительным сферам другого, силовые линии, расположенные близ одного атома, укорачиваются и происходит сжатие лежащих на поверхности атомов электрических силовых полей. Вследствие этого при химической реакции имеет место изменение или, точнее, сокращение объема, что сопровождается выделением определенного количества тепла. На это, как мы увидим далее,

впервые указал *Th. W. Richards* ¹⁾; особенно же настойчиво мысль об обязательном сжатии атомов при химическом соединении их между собой в молекулу проводил *I. Traube* (Траубе) ²⁾.

Образование молекулы по теории Резерфорда—Бора.

Познакомимся теперь с тем, как следует представлять себе образование молекулы из двух или нескольких одинаковых или разных атомов с точки зрения нуклеарной или планетарной теории строения атома Резерфорда—Бора. О том, как, надо полагать, образуется молекула из двух атомов водорода, указывает уже в первых своих статьях сам Н. Бор, но особенно подробно вопрос о строении молекулы и о ходе образования ее при непосредственном прикосновении между собой двух атомов, мы находим у *W. Kossel*'я ³⁾. По Бору, когда два атома водорода при встрече сталкиваются между собой и орбиты их электронов взаимно пересекаются, получается система симметрии, в коей электроны обоих атомов движутся по одной общей круговой орбите вокруг линии, соединяющей центры ядер обоих атомов, и эти ядра таким образом в системе молекулы как бы противопоставлены одно другому. (Рис. 23).

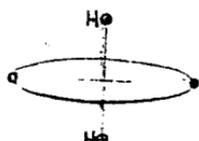


Рис. 23

При этом согласно пунктам Е и F допущений, положенных Бором в основу своей теории, угловой момент ⁴⁾ каждого вращающегося таким образом вокруг центра

своей новой орбиты электрона равен $\frac{h}{2\pi}$, так как система, т.-е. в данном случае молекула H_2 , находится в *нормальном состоянии*, или в таком, в коем общая ее энергия является минимальной. Подобная конфигурация системы молекулы водорода является наиболее стойкой из всех возможных других.

По расчетам Н. Бора радиус такой орбиты двух электронов, которые вращаются в экваториальной плоскости, лежащей

¹⁾ Th. W. Richards, Zeitsch. f. phys. Chemie, 4, 169, 597 (1902).

²⁾ I. Traube, Grundriss der physikalischen Chemie, стр. 284, (1904).

³⁾ W. Kossel, Ueber Molekubildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. стр. 350 (1916).

⁴⁾ Угловой момент равен произведению *m*, *a* и *v*, в коем *m* равно массе, *a* — расстоянию от центра движения и *v* — скорости.

по середине между обоими ядрами, равен $0,95$ радиуса a первой возможной орбиты электрона в атоме Н (т. е. при $n=1$) и, именно, диаметр этой орбиты равен $1,05 \cdot 10^{-8}$ см. Число оборотов этих электронов в секунду равно $1,10$ числа оборотов ω электрона в атоме Н и кинетическая энергия, какую имеют оба вращающиеся в молекуле H_2 электрона равна $2,20$, если за единицу принять соответствующую энергию электрона в атоме Н. Отсюда следует, что молекула H_2 должна образовываться из двух атомов с выделением энергии и, следовательно, молекула должна быть, как система, прочнее атома. Если кинетическая энергия электрона в одном атоме Н, как мы видели, равна $2,0 \cdot 10^{-11}$ эрг, то, принимая число молекул в грамм-молекуле $N = 6,2 \cdot 10^{23}$, мы получаем, что образование грамм-молекулы H_2 сопровождается выделением $2,5 \cdot 10^{12}$ эрг, что соответствует 60 больших калорий. Опыт *Langmuir'a* ¹⁾ приводит к теплоте диссоциации молекулы H_2 при действии раскаленной проволоки на $2H$, т. е. на два атома, равной $13 \cdot 10^4$ мал. калор.; теплота же диссоциации должна быть равна теплоте образования молекулы H_2 из двух атомов Н. Таким образом теоретически вычисленная Н. Бором величина является величиной того же порядка, что найденная на опыте, но все же она значительно меньше последней. *Debye* ²⁾ показал, что модель атома Н. Бора дает возможность вычислить величину показателя преломления водородного газа, совпадающую с найденной на опыте. Ясно, что модель молекулы H_2 Бора близка к действительности, но все вполне удовлетворительной ее считать нельзя ³⁾.

Ту же мысль, какую проводит в этом случае для изображения модели молекулы водорода Бор, развивает далее он же и, в особенности, несколько позднее *Kossel* для других элементарных атомов. *Kossel* прежде всего указывает на то существенное различие в свойствах, которое следует принять для внешнего ряда электронов или, точнее, для внешней как бы скорлупы (*Schale*) из электронов всякого элементарного атома и для внутренних рядов из электронов.

¹⁾ Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. 60, 860 (1912).

²⁾ Debye, Ann. d. Phys. 46, 80 (1915).

³⁾ Sommerfeld, Atombau, стр. 94—96 (1922).

⁴⁾ W. Kossel, Valenzkräfte und Röntgenstrahlen, Berlin 1921.

W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 358 (1916).

В то время, как свойства атома, зависящие от этих последних, изменяются *последовательно* от элемента к элементу, как это Мозелеем доказано для чисел колебаний, соответствующих рентгеновским лучам серий К и L, свойства элементарных атомов, связанные с внешним рядом электронов, и между ними прежде всего их химические свойства изменяются *периодически*. Эти электроны внешнего ряда или *валентные*, как их подобно Штарку называет и Коссель, являются не только наиболее доступными, но и наиболее легко отщепляемыми и число их следует считать равным числу единиц положительной валентности атома, т. е. число их равно 0 в атоме гелия, равно 1 в атоме лития и т. д. до 7 в атоме фтора и 8 в атоме неона. Но неон не вступает ни в какие химические соединения, т. е. он не может проявлять никакой положительной валентности; следовательно, ни один из 8 электронов его внешнего ряда ни при каком химическом процессе отщеплен быть не может; отсюда следует, что весь этот ряд из 8 электронов весьма устойчив. И вообще устойчивость внешнего ряда электронов последовательно растет от лития до неона, т. е. пропорционально росту числа электронов в ряду. Далее в атоме натрия мы опять встречаемся с легкой отщепляемостью одного электрона; отсюда Коссель заключает, что, следовательно, этот электрон уже начинает собой новый внешний ряд; в следующем за Na в системе Менделеева элементе, а, именно, в Mg — таких электронов в этом новом ряду уже 2, в алюминии — 3 и т. д. до хлора, в коем их собирается опять 7, и аргона, в коем их опять 8, и тут это новое кольцо или скорлупа из 8 электронов опять настолько устойчива, что аргон также не может обнаруживать никакой положительной валентности, т. е. никакой электрон из внешнего его кольца в 8 электронов быть отторгнут при химическом процессе не может. То же повторяется и далее.

Представим себе теперь, что должно происходить при встрече двух атомов, например, атомов Na и Cl между собой, когда орбита 7 валентных электронов внешнего ряда Cl пересечет орбиту единственного валентного электрона Na. Как только этот последний при своем вращении попадает на точку пересечения его орбиты с орбитой семи внешних электронов атома Cl, он так же, как эти последние, по закону

Кулона начинает сильнее притягиваться к положительному ядру Cl, чем к ядру своего атома Na; таким образом он вместе с 7 электронами хлора образует такое же устойчивое кольцо из 8 электронов, какое мы находим в атоме следующего за хлором в периодической системе аргона. Подобно тому, как это имеет место при образовании молекулы из двух атомов водорода, составившееся таким образом из 8 электронов кольцо начинает теперь вращаться вокруг линии, соединяющей центры обоих атомов, т. е. атома Na и атома Cl, однако же оно вращается не вокруг середины этой линии, как это, по Бору, имеет место в молекуле H₂, а вокруг точки на этой линии, лежащей значительно ближе к Cl, чем к Na, но отнюдь не вокруг одного только ядра Cl. Если встретились атомы, например, Ca и O, два валентных электрона Ca отходят ближе к кислороду и образуют вместе с 6 валентными электронами кислорода такое же кольцо из 8 электронов. Если сталкивается атом бора с атомами, например, азота, три валентных электрона Bo образуют кольцо опять из тех же 8 электронов с 5 электронами N. По мере того, как увеличивается число электронов, отходящих от одного атома и составляющих кольцо из 8 электронов с электронами другого атома, кольцо располагается все ближе и ближе к первому атому и все дальше и дальше от второго, как это можно усмотреть на рис. 24.

Естественно, что, если под влиянием каких-либо сил произойдет разрыв в образовавшейся таким образом молекуле из двух атомов, все кольцо из 8 электронов останется при том атоме, к которому оно в молекуле было ближе. Этим самым предопределяется и отрицательная валентность того второго атома, который при этом должен включить в свою систему все те электроны, что отошли от первого атома; она равна дополнительной величине до 8 к числу собственных электронов внешнего ряда этого второго атома, т. е. она равна 1 в хлоре, 2 в кислороде, 3 в азоте и т. д. Таким образом Коссель приходит к тому же, что мы знаем, в свое время предложено Аббегом и Бодлэндером. Итак, когда два атома одного и того же или двух разных элементов сталкиваются между собой, с системы каждого из этих атомов отходит определенное количество их электронов, соответствующее числу электронов их внешнего ряда, и все эти

электроны вместе образуют кольцо, которое содержит не более 8 электронов и связывает своим электрическим полем оба эти атома между собой, образуя прочную систему молекулы.

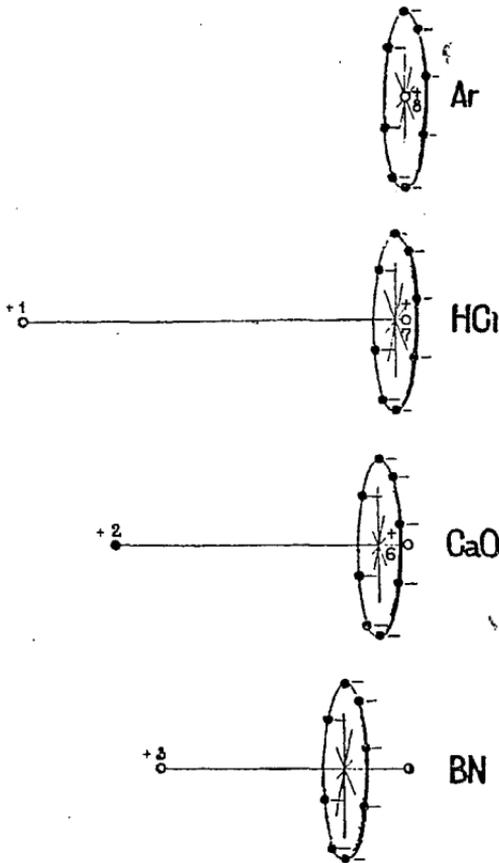


Рис. 24.

Но, если первый атом содержит в своем внешнем ряду, скажем, всего только один электрон, как, например, атом Н, а другой сталкивающийся с ним атом, например, атом О или С содержат в своем внешнем ряду всего соответственно 6 или 4 электрона, то только 2 или соответственно 4 атома Н могут с одним атомом О или С давать прочное кольцо из 8 электронов, и, следовательно, и прочную систему молекулы H_2O или CH_4 . В этом случае кольцо из 8 электронов должно быть расположено в системе образующейся молекулы так, чтоб все эти атомы равномерно сдерживались бы между собой. Коссель не приводит схемы относительного расположения электронного кольца для всех атомов, соединяющихся таким образом в молекулу, но мы могли бы себе представить, что кольцо или, вернее, сфера или скорлупа из электронов расположена вокруг атома О или С, а все атомы водорода размещаются симметрично в пространстве в равных расстояниях от этой сферы из электронов. И, например, в случае CH_4 атомы водорода должны расположиться в концах тетраэдра, построенного вокруг атома углерода и образующегося кольца или сферы из 8 электронов (Рис. 25).

И, например, в случае CH_4 атомы водорода должны расположиться в концах тетраэдра, построенного вокруг атома углерода и образующегося кольца или сферы из 8 электронов (Рис. 25).

Если, наоборот, атом одного из соединяющихся элементов содержит два или более электронов в своем внешнем ряду, каковы, например, атомы Mg или Al, содержащие соответственно 2 и 3 электрона, атом же другого элемента, например, атом Cl—7, то ясно, что в системе образующейся молекулы имеет место образование двух или трех колец в 8 электронов каждое, и в этом случае мы к схеме расположения

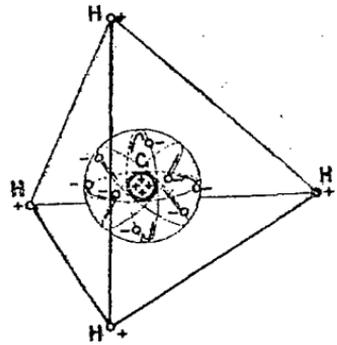


Рис. 25.

колец и атомов в молекуле, например, хлористаго магния можем себе представить так, как это изображено на рис. 26.

Итак, по Косселю, при образовании химической молекулы из двух или нескольких элементарных атомов дело сводится к тому, что валентные электроны отдельных атомов сближаются между собой, образуя законченные системы восьмерок из электронов. Мы увидим позднее, как Коссель распространяет ту же точку зрения на ход образования более сложных молекулярных систем и как он таким образом прекрасно объясняет нам возможность образования более сложных молекул, каковы, например, молекулы комплексных и им подобных соединений.

Диффракция света и диффракционные решетки.

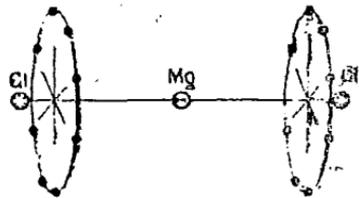


Рис. 26.

Но эти основные взгляды Косселя были развиты другими исследователями далее и в первую очередь *Max Born*ом, который воспользовался ими ¹⁾ для объяснения структуры так называемых *кристаллических решеток*, фактическое существование которых можно в настоящее время считать строго доказанным. Отдельные атомы, составляющие молекулы вещества кристалла, размещаются в такой кристаллической решетке в периодической последовательности, а в каком-либо

¹⁾ Born, *Der Aufbau der Materie*, Berlin 1920.

Борн, *Строение материи*, Петроград 1922 г. (русский перевод).

сечении в строго определенном, как бы в шахматном, порядке, в чем можно наглядно убедиться на рис. 27, который представляет собой рентгенографические снимки двух кристаллов, сделанные по способу *Laue, Bragg*'ов или других исследователей. Самая идея о возможности получения рентгенографических снимков, способствующих изучению внутренней структуры кристалла, возникла из предпосылки, сделанной Лауэ, что в кристалле *должна* быть такая кристаллическая решетка и что она *должна* при этом быть настолько частая, что ею можно пользоваться для изучения коротких рентгеновских лучей вместо так называемой *диффракционной* решетки, давно уже применяемой для изучения явлений диффракции обыкновенных лучей света.

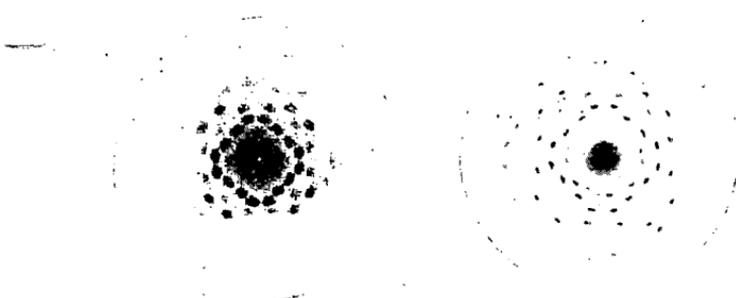


Рис. 27.

При этом вспомним, что явлениями *диффракции* или *загибания* лучей света называются такие явления, которые имеют место, когда луч света перестает быть прямым, а, отклоняясь и огибая то препятствие, что стоит на пути к распространению его колебаний, заходит в пределы геометрической тени, соответствующей этому препятствию. Если в какой-нибудь точке *С* имеют место определенные световые колебания, то, как известно, очень скоро вокруг нее образуется сферическая световая волна; легко показать, что, тем не менее, если мы возьмем точку *Е* на продолжении некоторого луча *СВ* (рис. 28), то, когда свет распространяется в однородной среде, не встречая препятствий, которые задерживали бы некоторые части световых волн, колебания частицы *Е* зависят только от колебаний частиц, лежащих лишь чрезвычайно близко к линии *СЕ*; остальные же точки

световых волн не оказывают никакого влияния на световое состояние точки *E*. Не трудно себе представить вокруг точки *B* пояса, соответствующие на плоскости рисунка отрезкам *Ba*, *Ba'*, *ab*, *a'b'*, *bc*, *b'c'* и т. д. по обоим сторонам от точки *B*, чтоб расстояния точек *a* и *a'* до *E*, т.-е. *Ea* и *Ea'* отличались бы от расстояния *BE* как раз на половину длины волны $\frac{\lambda}{2}$;

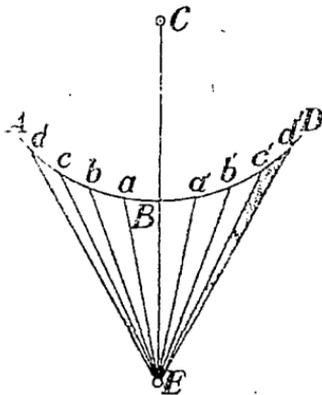


Рис. 28.

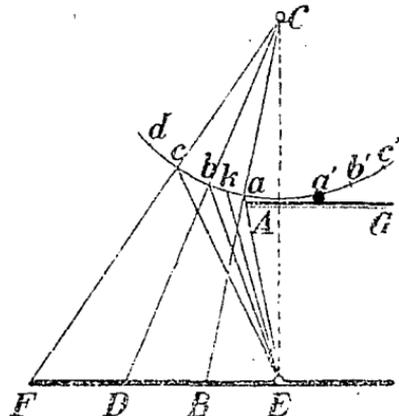


Рис. 29.

также *Eb* от *Ea* или *Eb'* от *Ea'* и т. д. В этом случае каждому лучу, испускаемому *ab* соответствует в *bc* такой луч, путь которого до точки *E* отличается от пути первого луча на $\frac{\lambda}{2}$; оба луча, естественно, доходя до *E*, взаимно уничтожаются. Но только отрезок *ab* больше отрезка *bc*; следовательно, в нем имеется большее количество лучей, и эта ближайшая к *CE* зона будет преобладающей, хотя бы потому, что будет включать в себе большее количество лучей. Отсюда и возникло понятие о прямолинейном распространении света и о прямолинейном световом луче.

Но луч света перестает быть прямым, т.-е. колебания точки *E* будут зависеть не только от колебаний точек, лежащих непосредственно на *CE* или очень близко к *CE*, коль скоро часть волны будет задержана каким-либо препятствием, каковыми, например, в диффракционной решетке являются непрозрачные для света штрихи или нарезки, производимые на стекле с помощью алмаза делительной машины.

И вот представим себе, что правая сторона волны ac' (рис. 29), распространяющейся от C , задержана от a до c' непрозрачным экраном AG . Если мы опять поверхность волны разделим на пояса или зоны и будем рассуждать так же, как в предыдущем случае, мы увидим, что точка E будет освещаться лишь частью и, именно, приблизительно половиной первой зоны, незадерживаемой экраном, т. е. свет от C дойдет до E не по прямой линии, а будет *загибаться* по некоторой ломанной линии C_1E ; аналогично, если экран заходил бы еще более влево, луч стал бы огибать и это новое препятствие, заходя за геометрическую тень, отбрасываемую препятствием.

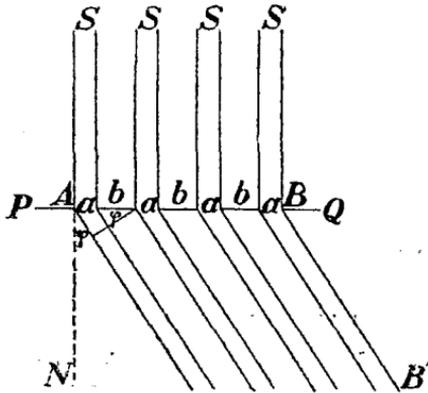


Рис. 30.

Далее вспомним, что диффракционной решеткой называется совокупность весьма большого количества щелей одинаковой ширины, находящихся на одинаковых расстояниях одна от другой и параллельных между собой. В знаменитых диффракционных решетках *Rowland'a* на 1 миллиметр приходится до 1700 нарезок и щелей. При прохождении чрез такую решетку падающих на нее, например, нормально к ее плоскости лучей S и в ней вследствие диффракции отклоняющихся с определенным углом φ , образуемом направлением исходящих из щелей лучей с нормалью к поверхности решетки, может оказаться, что разность хода пучков лучей, исходящих из двух крайних, например, щелей решетки равна длине волны λ (рис. 30). В этом случае, если всех щелей имеется N , их можно разделить на две группы по $\frac{1}{2}N$.

в каждой, чтоб разность хода пучков лучей, соответствующих каждой группе щелей, было равно $\frac{1}{2}\lambda$; в этом случае колебания, исходящие из двух групп щелей, взаимно уничтожаются. Наоборот, в тех случаях, когда разность хода лучей соседних щелей равна целому числу волн, они, интерферируя, должны давать весьма большую амплитуду и *максимальную силу света*. Такие максимумы мы имеем при:

$$\text{Sin } \varphi = 0, \frac{\lambda}{a+b}, \frac{2\lambda}{a+b}, \frac{3\lambda}{a+b} \text{ и т. д.}$$

или при: $(a+b) \text{ Sin } \varphi = \lambda, 2\lambda, 3\lambda$ и т. д.,

где a равно ширине щели, b —расстоянию между щелями и λ —длине волны соответствующего луча; $(a+b) \text{ Sin } \varphi$ представляет собой разность хода лучей, проходящих чрез 2 соседние щели. Таким образом для каждого данного λ при соответствующих углах φ получаются весьма резкие максимумы в виде очень тонких и ярких линий, параллельных длине щели. Положение таких линий зависит от длины волны λ и меньшему λ соответствует и меньший угол φ . Если свет, падающий на решетку,—белый, то при прохождении лучей через рядом расположенные щели образуется *диффракционный спектр*. Мы видим таким образом, что при явлениях диффракции света, имеющих место при прохождении лучей через диффракционные решетки, существует определенная зависимость между длиной волны λ и между $(a+b)$, и можно по $(a+b)$ судить о величине λ и, наоборот, по λ о величине $(a+b)$, при условии однако, чтоб $(a+b)$ и λ были величинами одного порядка ¹⁾.

Эти то соображения и привели Лауэ к мысли, что для лучей с такой короткой длиной волны, какими являются лучи рентгеновские, естественной диффракционной решеткой может явиться кристаллическая решетка,

О кристаллических
решетках по Лауэ и
Борну.

образуемая отдельными атомами, которые входят в состав молекул вещества кристалла. Правда, такая решетка является более сложной, чем обыкновенная искусственная диффракционная решетка, уже хотя бы потому, что она является трехмерной, и явления вследствие этого в ней проходят несколь-

¹⁾ Хвольсон, Курс физики, том 2-й, стр. 627, Петербург 1911 г.

ко сложнее; однако и тут между углом отклонения и периодом решетки, т.е. между φ и $a+b$ с одной стороны и длиной волны λ рентгеновского луча с другой существует связь, как это имеет место в случае обыкновенных лучей в искусственной дифракционной решетке. И из этих соображений исходя, мы можем измерить длину волны рентгеновского луча, если известно расстояние между отдельными атомами в кристаллической решетке, и, наоборот, мы можем измерить это расстояние, если нам известна длина волны рентгеновского луча. И таким образом можно в то же время получить подтверждение факта существования такой кристаллической решетки. На рис. 31

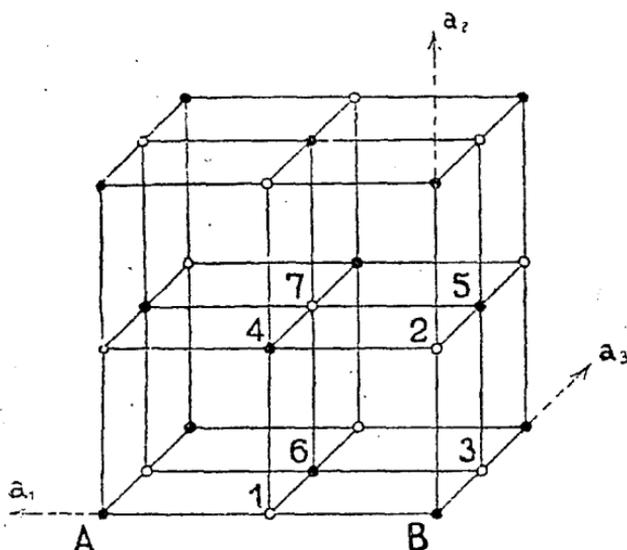


Рис. 31.

можно видеть, каким образом Лауэ и Борн представляют себе строение кристаллической решетки кристалла поваренной соли.

Борн ¹⁾ позднее показал, что можно еще проще определить расстояние δ между двумя одинаковыми атомами, например, между двумя атомами Na или двумя атомами Cl в кристалле той же поваренной соли. Это расстояние δ является ребром одного из элементарных кубиков, из совокупности которых и составляется данный кристалл поваренной соли. Объем такого кубика равен δ^3 ; если плотность поваренной соли равна ρ , то $\delta^3 \rho$ есть масса кубика. Но в таком элемен-

¹⁾ Борн, Строение материи, стр. 73.

тарном кубике в общем имеется всего 4 молекулы, так как, состоя из 4-х более мелких кубиков, чем он сам, он—весь в совокупности содержит атомов одного элемента один целый по середине и 12 четвертей по середине ребер, т. е. всего 4, атомов другого элемента—6 половин по середине каждой грани и 8 восьмушек в углах всего элементарного кубика, т. е. также всего 4 атома. В таком случае масса одной молекулы равна $\frac{\delta^3 \rho}{4}$.

С другой стороны, если атомный вес Na равен μ_{Na} , а атомный вес Cl равен μ_{Cl} , то $\mu_{Na} + \mu_{Cl}$ представляет собой вес грамм-молекулы поваренной соли NaCl, и если мы этот молекулярный вес разделим на так называемое число Авогадро N, т. е. на число молекул в грамм-молекуле, мы получим, что вес одной молекулы поваренной соли равен $\frac{\mu_{Na} + \mu_{Cl}}{N}$. Ясно, что

$$\frac{\mu_{Na} + \mu_{Cl}}{N} = \frac{\delta^3 \rho}{4}$$

и, так как μ_{Na} , μ_{Cl} , ρ и N известны, можно определить δ .

Что в каждом отдельном как бы узле решетки, например кристалла NaCl, имеется лишь один атом т. е. атом, Na или атом Cl, а не целая молекула NaCl, может быть еще доказано изучением тепловых свойств кристалла. В самом деле, теплота, присущая всякому телу, определяется движениями мельчайших частиц, что его составляют, или, точнее, в случае кристалла колебаниями этих частиц около их положения равновесия. Согласно требованиям статистической механики энергия этих колебаний в среднем является одинаковой для каждой отдельной частицы и величина ее хорошо установлена из кинетической теории газов. Таким образом можно определить, сколько частиц с этим запасом энергии должно находиться в единице массы данного тела, чтоб мог получиться тот запас тепла, что все тело и, соответственно, единица его массы имеет в действительности. И вот при этом оказывается, что, если отдельные частицы, из коих составлен кристалл поваренной соли, представлены были бы молекулами NaCl, а не отдельными двумя атомами, единица массы должна была бы иметь половину того количества тепла, что она имеет в действительности. Следовательно, отдельными компонентами или частицами, составляющими кристалл, являются не целые молекулы, а отдельные атомы.

Сущность сил молекулярного сцепления в представлении можно сделать и какой был кристаллах. Существенный вывод, какой из этих сделан Борн'ом, и является то, что, следовательно, каждый атом Na со всех сторон окружен атомами Cl, а каждый атом Cl со всех сторон окружен атомами Na. Таким образом всякий кристалл является как бы громадной молекулой, где все атомы стянуты между собой так же, как по нашим обычным представлениям атомы стянуты в молекулу. Следовательно, те силы, что раньше назывались *силами молекулярного сцепления*, представляют собой те же электростатические силы, что соединяют в молекулу отдельные атомы. Если же это так, то, спрашивается, как же быть с восьмерками из валентных электронов, что соединяют, по представлениям Косселя, атомы один с другим? Единственным выводом, к какому пришел Борн, изо всего изложенного является то, что дело обстоит несколько иначе, чем представляет себе Коссель, и что при встрече и взаимодействии атомов, например, Na и Cl валентный электрон с первого сразу перекидывается на второй, и мы получаем сразу то, что называется ионом Na' и ионом Cl'. Внешний ряд электронов каждого иона Na', так равно и внешний ряд иона Cl', теперь представлены восьмерками из электронов, у иона Na' своих собственных, у иона Cl' из 7—собственных и одного, перешедшего с атома Na. Оба иона представляют собой теперь прочные системы с восьмерками из электронов в наружном кольце и они стягиваются между собой по закону Кулона, так как в общем они имеют разноименные заряды. Однако они не сходятся между собой до непосредственного соприкосновения, а между ними остается расстояние δ , зависящее от того, что при взаимном сближении обоих ионов должен иметь место такого рода предел, когда энергия взаимного отталкивания двух восьмерок из электронов сравнивается с энергией взаимного притяжения ионов Na' и Cl'. Если одновременно встречаются не одна пара ионов Na' и Cl', а множество таких пар, то они все вместе связываются между собой, располагаясь симметрично так, как это имеет место в кристаллической решетке. В данном случае взаимное притяжение ионов всегда происходит по электростатическому закону Кулона, а в нем нет никаких ограничений для числа стягивающихся между собой тел за исключением того, что

должно иметь место равновесие между притяжением разноименно и отталкиванием одноименно заряженных тел.

Все это приводит между прочим к совершенно новой точке зрения на сущность твердого тела: надо различать твердое тело *кристаллическое* от твердого тела *аморфного*. В первом, следовательно, стянуты отдельные атомы или точнее, ионы; в последнем мы имеем лишь жидкость с большим коэффициентом внутреннего трения. Однако же старое воззрение на сущность твердого тела, по коему предполагается, что во всяком твердом теле связаны между собой всетаки уже готовые целые молекулы, а не отдельные, как бы разрозненные атомы или ионы, заставляет исследователей искать путь примирения между прежними взглядами и этими новыми,—и вот является мысль, что всетаки имеется определенная разница в расстояниях между ионами, входящими в состав одной молекулы и всеми теми ионами решетки, что принадлежат разным молекулам, но что при настоящих недостаточно точных измерениях рентгеновских лучей мы не можем установить этой разницы. Рис. 32 дает нам модель кристаллической решетки по *Smits'у* и *Scheffer'у* ¹⁾, являющимся защитниками этого компромиссного взгляда.

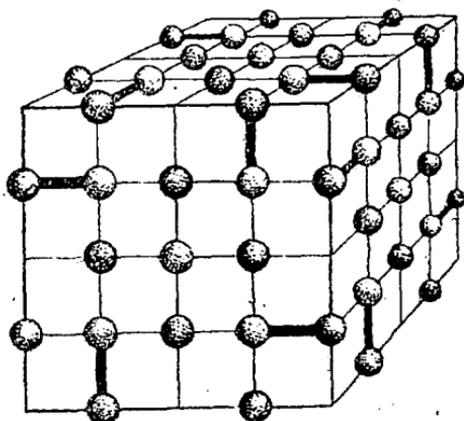


Рис. 32.

В отличие от кристаллической решетки Лауэ, принимаемой и Борном, мы на чертеже этой новой модели можем видеть, что некоторые ионы Na^+ и Cl^- связаны между собой иначе, чем каждый из них связан с другими ионами, несущими противоположные *каждому* из них заряды.

Таким образом по основным представлениям Бора, Косселя, Смита и Шеффера и многих других исследователей все атомы, составляющие систему моле-

Способы изображения химических молекул. Химические формулы.

¹⁾ Bein, Das Chemische Element, стр. 45, Leipzig und Berlin, 1920.

кулы, остаются электронейтральными, и только в том случае, если какая-либо сила растолкает соединившиеся между собой атомы, по уже понятным нам теперь основаниям, кольца, составившиеся из 8 валентных электронов, могут остаться при тех из атомов, которые, так сказать, имеют в этих кольцах или сферах более крупные вклады. Каковы те силы, вследствие действия которых такое распадение имеет место, мы выясним себе далее. Но только очевидно, что в этом случае те атомы, которые при таком распадении молекулы потеряют свои валентные электроны, получают положительные заряды, количество коих соответствует количеству потерянных каждым атомом электронов, а те атомы, что, наоборот, включают в свое внешнее кольцо из валентных электронов лишние электроны, получают отрицательные заряды, количество коих равно дополнительному числу к числу присутствующих каждому атому валентных электронов до 8, т. е. атом кислорода, например, получает два, атом азота—три, атом углерода—четыре заряда.

Появление заряда, положительного или отрицательного, будет иметь место таким образом только при разрыве молекулы. Однако, дабы получить возможность изображать все изложенные нами представления, касающиеся образования и строения молекулы, мы можем условиться обозначать точкой каждый из валентных электронов, что тот или другой атом должен потерять при возможном разрыве молекулы, и запятой—каждый из электронов, что другой атом при этом должен получить лишних. Таким образом молекулу из натрия и хлора мы можем условно изображать выражением $\text{Na}^{\cdot}\text{Cl}^{\cdot}$, молекулу воды— $\text{H}_2^{\cdot}\text{O}^{\cdot}$, молекулу метана $\text{C}^{\cdot}\text{H}_4$, молекулу из магния и хлора $\text{Mg}^{\cdot}\text{Cl}_2^{\cdot}$, из алюминия и кислорода $\text{Al}^{\cdot}\text{O}_3^{\cdot}$ и т. п. В этих так называемых *химических формулах*, изображающих наши представления о том, из каких количеств атомов каждого сорта элементов составлена молекула, цифрами, которые мы ставим справа внизу у буквы, обозначающей название элементарного атома, мы указываем число атомов каждого элемента, что должно входить в состав полной и прочной молекулы.

Легко видеть, что общее количество обозначаемых точками положительных зарядов на атомах одного из соединяющихся элементов равно общему количеству обозначае-

мых запятыми отрицательных зарядов, коими должны обладать все атомы другого из соединяющихся в молекулу элементов. Понятно, что иначе и быть не может, так как каждому отходящему от одного из соединяющихся элементов электрону соответствует одновременное образование отрицательного заряда на атоме другого входящего в состав молекулы элемента.

С другой стороны мы на этом основании можем легко сообразить, какое количество атомов каждого элемента должно входить в состав молекулы, ибо мы знаем количество положительных или отрицательных зарядов, какое должен получить каждый из соединяющихся между собой элементарных атомов, и вместе с тем знаем, что общее количество положительных зарядов должно равняться общему количеству отрицательных зарядов. Если, например, мы желаем знать, из скольких атомов каждого элемента должна состоять молекула, образуемая при образовании соединения из углерода и алюминия, мы должны рассуждать так: атом алюминия содержит в своем внешнем кольце 3 валентных электрона, атом углерода—4; стало быть, по уже известным нам основаниям атом алюминия представляет собой систему менее прочную, чем атом углерода, и вследствие этого при встрече Al с C электроны отходят от Al к C, а не обратно, и в формуле молекулы образующегося при этом соединения мы должны атом алюминия изображать символом Al^{'''}, а атом углерода—C^{''''}. Общие количества положительных и отрицательных зарядов должны быть равны между собой, и стоит найти наименьшее кратное из чисел зарядов каждого сорта и соответственные каждому из них дополнительные множители, чтоб сообразить, из скольких атомов Al^{'''} и скольких атомов C^{''''} составится молекула из обоих этих элементов. Наименьшее кратное для 3 и 4 равно 12, дополнительный множитель для Al^{'''} равен 4, а для углерода C^{''''} равен 3. Следовательно, молекула получающегося соединения, должна быть изображена формулой Al^{'''}₄ C^{''''}₃. Рассуждая таким же образом, молекулу соединения, составившегося из магния и азота, мы должны изобразить формулой Mg^{''}₃ N^{'''}₂, молекулу соединения из фосфора и серы формулой Ph^{''''}₂ S^{'''}₃ и т. п.

Лёгко понять, что атом всякого элемента в зависимости от того, с атомом какого другого элемента он вступает в

соединение, может или сдать свои электроны в образующееся при этом кольцо или сферу из 8 электронов и при возможном разрыве молекулы потерять эти свои валентные электроны и получить вследствие этого положительный заряд, или же, наоборот, может при разрыве образующейся молекулы получить лишние электроны, т. е. получить отрицательный заряд, если образуемое его валентными электронами совместно с валентными электронами другого атома кольцо из 8 электронов останется при этом первом атоме. Например, те же атомы N, которым в молекуле $Mg''_3 N'''_2$ мы приписываем по три отрицательных заряда, при соединении с атомами кислорода, представляющими более прочные системы с 6 собственными валентными электронами каждый, — сдают свои электроны атомам кислорода и получают при этом по 5 положительных зарядов каждый. Молекула образующегося при этом соединения может быть изображена формулой $N''''_2 O''_5$. Молекула соединения, составившегося из фосфора и кальция, должна быть изображена формулой $Ca''_3 P''''_2$.

Совершенно аналогично, хотя несколько сложнее, выводятся формулы для молекулы соединения, в состав которого входят не два, а три или более разнородных элемента. В случае, например, трех соединяющихся между собой элементов к атомам одного из них, содержащим большее число валентных электронов в своем внешнем ряду и представляющим вследствие этого более прочные системы, отходят электроны с атомов двух других элементов, содержащих каждый меньшее количество валентных электронов и представляющих поэтому менее устойчивые системы. Таким образом один из соединяющихся элементов является как бы связующим звеном между двумя остальными. Учет зарядов, а равно количества атомов, входящих в состав молекулы, делается тем же порядком, что в случае молекулы соединения из двух элементов. Таким образом, например, молекулу соединения из калия, водорода и кислорода мы должны изображать формулой $K'O''H'$; и атом кислорода O'' как бы связывает собой атомы K и H; молекулу соединения из Mg, H и N формулой $Mg'' N''''H'$; молекулу соединения из H, N и O формулой $H' N'''' O''_3$; из Mg, S и O формулой $Mg'' S'''' O''_4$ и т. д. Во всех этих формулах число всех положительных зарядов, как нетрудно убедиться, равно

числу всех отрицательных зарядов. Но бывают случаи несколько более сложные; например, если мы желаем образовать молекулу соединения из Al, S и O, расчет числа атомов, входящих в составы молекул, несколько осложняется. Дело тут в том, что атом алюминия должен получить три положительных заряда, так как он содержит в своем внешнем электронном ряду три валентных электрона, атом серы содержит шесть валентных электрона и должен получить 6 положительных заряда, каждый же атом кислорода, представляющий собой наиболее прочную систему по сравнению с атомами Al и S, может получить лишь по два отрицательных заряда. Внешний ряд валентных электронов в атоме кислорода также содержит 6 электронов, как и в атоме S, но он находится ближе к центру ядра и поэтому стянут с этим последним сильнее, чем в атоме S, у которого между рядом его валентных электронов и ядром еще имеется ряд из 8 электронов; поэтому к атомам кислорода отходят валентные электроны с атомов Al и S, а не наоборот, и атомы кислорода получают по два отрицательных заряда каждый. Число отрицательных зарядов, следовательно, обязательно будет числом четным, а, если в молекулу ожидаемого соединения вошли бы лишь по одному Al⁺⁺⁺ и S⁺⁺⁺⁺, сумма положительных зарядов равнялась бы числу нечетному. Отсюда ясно, что количество атомов алюминия, что войдет в молекулу, не может быть меньше двух. Если же мы возьмем два Al⁺⁺⁺ и хотя бы по одному атому S⁺⁺⁺⁺, минимальная сумма положительных зарядов равна 12 и, следовательно, атомов O^{''} должно войти в молекулу 6; формула молекулы изобразится тогда Al₂S·O₆. Если же атомов S⁺⁺⁺⁺ мы возьмем также 2, то положительных зарядов будет всего 18 и, следовательно, атомов O^{''} войдет в такую новую молекулу 9 и формула ее будет Al₂S₂O₉; если атомов S⁺⁺⁺⁺ возьмем 3, то положительных зарядов уже будет 24 и, следовательно, атомов O^{''} должно войти в молекулу 12 и формула молекулы уже третьего возможного соединения будет Al₂S₃O₁₂. И все такие соединения, действительно, легко могут быть получены и существуют.

В номенклатуре простейших химических соединений принято, если молекула состоит из атомов всего только двух элементов, брать в именительном

Номенклатура
химических
соединений.

падеже название того элемента, которое получает при образовании молекулы как-бы лишние электроны, с присоединением к нему окончания „ид“, и в родительном падеже название того элемента, который теряет свои валентные электроны или, точнее, от которого эти последние оттягиваются ближе к атомам первого элемента. Таким образом $\text{Na} \cdot \text{Cl}'$ называют *хлоридом* натрия, $\text{Mg}'' \text{O}''$ — *оксидом* магния, $\text{S}'''''' \text{O}_3''$ — *оксидом* серы или, точнее, *оксидом* шестизарядной положительной серы, $\text{Pb}_2'' \text{S}''_5$ — *сульфидом* фосфора $\text{Ca}''_3 \text{P}''''_2$ — *фосфидом* кальция и т. д. Или же, наоборот, берут в именительном падеже название того элемента, что теряет электроны, и составляют определение для него в виде прилагательного из названия того элемента, атомы которого получают электроны с атома первого элемента, например, NaCl называют *хлористым* натрием, $\text{Pb}_2 \text{S}_5$ — *сернистым* фосфором, $\text{Ca}_3 \text{Pb}_2$ — *фосфористым* кальцием.

Если же молекулы соединения составились из атомов трех элементов, берут в именительном падеже слово, составленное из корей названий двух из взятых элементов, из коих один обязательно тот, что получает электроны от обоих других, с прибавлением того же окончания „ид“, и в родительном падеже берут название другого элемента, от коего отходят при образовании соединения электроны, и, именно, название того элемента, который всего более отличает получившееся соединение от других аналогичных, т. е. содержащих те же два других элемента, что вошли в молекулу данного соединения. Таким образом $\text{K} \cdot \text{O}'' \cdot \text{H}$ называют *гидроксидом* калия, $\text{Na}_2 \text{H} \cdot \text{N}''''$ — *гидронитридом* натрия и т. д.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Термохимия и механохимия простейших химических соединений.

В предыдущей главе мы познакомились с ходом рассуждений, какой необходимо себе усвоить, чтоб получить понятие о том, какое химическое соединение может или должно образоваться при взаимодействии атомов двух или нескольких элементов между собой. Легко убедиться, какую большую помощь может нам при этом во многих случаях оказать периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Если между собой реагируют атомы двух или нескольких каких-либо элементов, стоящих в одном и том же горизонтальном ряду системы, от атомов того из них, который стоит левее, отходят валентные электроны к атомам элемента, который в том же ряду стоит правее. Нам понятно и то, почему это так происходит: мы уже из расчетов Ж. Ж. Томсона и из теории строения атома Резерфорда-Бора знаем, что чем левее стоит элементарный атом в периодической системе, тем кольца или сферы из его валентных электронов прочнее, ибо тем больше они содержат электронов, соответственно больше и число положительных зарядов, что содержит ядро атома или, тот остаток атома, что получается после удаления валентных электронов, и, следовательно, согласно электростатическому закону Кулона пропорционально больше и сила действующая между всеми этими противоположными зарядами; система вследствие этого крепче стянута и является более устойчивой и прочной.

Факты, предусмотренные системой Менделеева.

Точно также нам понятно, что при взаимодействии, например, двух элементов, стоящих в одной вертикальной строчке или группе таблицы, от атома того элемента, что стоит ниже в группе, отходят валентные электроны к атому

другого элемента, что стоит выше; например, при образовании молекулы $S^{\dots\dots}O'_3$ от атома серы отходят электроны к атомам кислорода, в молекуле $J^{\dots\dots}Cl'_5$ от атома иода к атомам хлора и т. д. В этих случаях мы объясняем это тем, что, хотя количество валентных электронов в атомах S и O или атомах Cl и J соответственно и одинаковое, но расстояние кольца валентных электронов от ядра больше в атомах тех элементов, что стоят ниже в системе и меньше в атомах тех элементов, что стоят выше, так как с каждым горизонтальным рядом системы увеличивается и общее число всех электронов, что соответственно содержит элементарный атом, и увеличивается число колец или сфер, что находятся между кольцом или сферой из валентных электронов и ядром атома. С увеличением же расстояния между разноименными зарядами по тому же закону Кулона уменьшается сила их взаимного притяжения и, следовательно, уменьшается и прочность кольца валентных электронов и увеличивается легкость отхода от него отдельных электронов к системе другого более прочного атома того элемента, что стоит в системе выше.

Факты, не предусматриваемые системой Менделеева.

Однако же вопрос о том, к атому какого элемента и от атома какого другого должны отходить электроны, осложняется в тех случаях, когда взаимодействие имеет место между атомами элементов, стоящих одновременно и в разных горизонтальных рядах и в разных вертикальных группах Менделеевской системы. Если, например, реагируют между собой атомы Cl и O, нельзя на основании определения места, соответственно занимаемого этими элементами в системе Менделеева, решить, у какого из них кольцо или сфера валентных электронов прочнее и у какого оно менее прочно и, следовательно, нельзя решить, от какого из них и к какому отойдут при их взаимодействии электроны. Опыт показывает, что электроны отходят от хлора к кислороду, и кольцо или сфера из 6 валентных электронов в атоме кислорода прочнее кольца или сферы из 7 валентных электронов в атоме хлора, т. е. большая близость кольца к ядру в атоме кислорода по сравнению с атомом хлора с избытком компенсирует увеличение количества электронов в кольце валентных электронов хлора. Однако же точных вычислений соответствующих сил притяжения, которые могли бы нам дать воз-

возможность определить относительную прочность каждого кольца, при нынешнем состоянии наших знаний о строении элементарных атомов, не имеется. Мы видели, что для простейшего случая, для атома водорода, уже Бор вычисляет диаметр вращения единственного электрона, имеющегося в этом атоме и, следовательно, и общий об'ем атома. Но мы знаем что таких микроастрономических расчетов еще пока не удалось с достаточной достоверностью сделать для атомов других элементов, и поэтому точного суждения относительно сравнительной прочности системы всякого атома мы составить себе не можем, и по положению элемента в системе еще нельзя во многих случаях предопределить, как должен вести себя атом одного элемента при всем непосредственном столкновении с атомом другого элемента.

Нельзя на том же основании отдавать себе отчет и в свойствах молекул, получающихся при соединении атомов двух элементов между собой; нельзя предсказать, какое, когда и почему соединение, образуемое атомами двух элементов, будет прочным или непрочным или менее или более прочным, чем другое соединение, образуемое одним из этих же двух элементов с каким-нибудь третьим, почему, например, оксид одного элемента в каждом отдельном случае прочнее оксида другого, почему, например, $Mn^{++}O^{--}$ прочнее $Hg^{++}O^{--}$, когда оба металла имеют по два положительных заряда, или почему водородистое соединение или гидрид $S^{--}H_2$ менее прочен, чем гидрид $N^{--}H_3$, когда мы знаем, что атом серы имеет во внешнем кольце своих электронов 6 валентных электронов, а атом N всего 5. Мы не можем предпринимать вопроса о том, будут ли атомы Al вытеснять атомы Zn или Mn из соединений $ZnCl_2$ или, $MnCl_2$, или обратно, эти последние атомы будут вытеснять атомы Al из соединения $AlCl_3$, так как, хотя Al стоит левее в системе, но атомы Zn или Mn стоят значительно ниже.

На все подобные вопросы система элементов Д. И. Менделеева, ответа дать Ряд напряжений. не может и равным образом достаточно точных вычислений, основанных на современной теории строения элементарных атомов и могущих дать ответы на подобные вопросы, — пока не имеется. В некоторых случаях несколько более определенный ответ при выяснении поведения атомов, когда они

при своем взаимодействии образуют химические молекулы, или когда они взаимно вытесняются один другим из своих соединений с атомами какого-либо третьего элемента, может нам дать так называемый ряд напряжений элементов.

Ряд напряжений впервые был составлен еще *Volta*, который показал, что можно распределить разные элементы в некоторый такой ряд, что всякий предшествующий элемент этого ряда при своем соприкосновении с каждым из последующих получает, как теперь в физике принято выражаться, большее электрическое напряжение или *большой потенциал*, а при прикосновении с каждым предшествующим ему в ряду элементом, — меньшее напряжение или *меньший потенциал*, чем соответствующий ему в ряду сосед; если же элемент приходит в соприкосновение с различными элементами, то разность их потенциалов тем больше, чем дальше второй элемент отстоит в этом ряду от первого.

Позднее *Ritter* и в особенности Берцелиус, творец старой электро-химической теории химических соединений, показали, что и по своим химическим свойствам элементы могут быть распределены также в один общий ряд, начинающийся с кислорода, серы, селена, азота, фтора, хлора и т. д. и кончающийся магнием, кальцием, стронцием, барием, литием, натрием и, наконец, калием. Оказалось, что последовательность металлов в этом ряду Берцелиуса такая же, как в ряду Вольта, и что таким образом соответствующая металлам часть ряда Берцелиуса совпадает с рядом Вольта.

Ряд, установленный Берцелиусом, еще поныне сохранил свое значение, и еще сравнительно недавно *Leblanc* ¹⁾, *Neumann* ²⁾ и другие в общем подтвердили за некоторыми исправлениями правильную последовательность элементов в этом ряду, определив к тому же точными измерениями в вольтах соответствующее каждому элементу электрическое напряжение. Мы позднее познакомимся, к каким следствиям и заключениям приводят все эти новейшие данные, касающиеся ряда напряжений, а равно познакомимся с теми методами, какими можно пользоваться для измерения этих напряжений. Мы тогда же поймем, в чем заключаются те затруднения,

¹⁾ Leblanc, Zeitschr. f. phys. Chemie 12.345 (1893).

²⁾ Neumann, Zeitschr. f. phys. Chemie 14.225 (1894).

с какими исследователям и пришлось встретиться при установлении этого ряда напряжений в особенности для металлоидов, для которых ряд этот и в настоящее время установлен далеко не так полно, как для металлов. Вот каков этот ряд для металлов:

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Этот ряд напряжений, действительно, может нам указать, в каком последовательном порядке один металл может вытеснять другие металлы из их соединений, какова сравнительная легкость, с какой дает соединение с кислородом тот или другой элемент и т. д. И мы видим, что элементы в этом ряду расположены совершенно без всякого соответствия с их местами в системе элементов Д. И. Менделеева: за Mg, помещающемся во второй группе этой системы, в ряду напряжений следует Al из третьей группы, далее Mn из седьмой, еще далее Zn снова из второй и т. д. Никакой определенной связи между системой Менделеева и этим рядом напряжений установить, казалось бы, нельзя.

Однако же это не так; мы сумеем установить эту связь, если обратимся к изучению тех термохимических эффектов, что сопровождают всякого рода взаимодействие между атомами элементарных тел.

Причины, вызывающие термохимические эффекты при взаимодействии атомов.

Мы уже знаем, что при таком взаимодействии имеет место отход валентных электронов от одного элементарного атома к другому, при чем эти валентные электроны, как выясняет Коссель, образуют вместе с соответствующими валентными электронами этого другого атома общее кольцо из электронов, связывающее оба атома между собой.

Отдадим себе прежде всего отчет, как представить себе механизм такого взаимодействия между двумя атомами, например, между атомом Na с атомом Cl. Процесс начинается прежде всего с их взаимного столкновения между собой. Более прочный атом хлора, в коем семь валентных электрона крепко стянуты с его ядром, также имеющим семь зарядов,—повидимому, сначала выдерживает неизбежный при этом столкновении удар или толчек без всякой деформации или изменения своей системы. Наоборот, в системе атома натрия его единственный валентный электрон, гораздо слабее стянутый

со своим ядром и вращающийся по относительно далекой от ядра орбите, при этом ударе, надо полагать, перескакивает на другую более близкую к ядру орбиту. После такой деформации атома натрия количество оборотов, что должен теперь проделывать его валентный электрон в единицу времени, должно увеличиться, так как радиус его новой орбиты теперь неизбежно должен был уменьшиться, а сила притяжения с уменьшением расстояния до центра ядра должна увеличиться. Словом, кинетическая энергия валентного электрона должна увеличиться, но общая энергия системы должна при этом уменьшиться. В самом деле, если бы мы пожелали вернуть электрон на его прежнюю орбиту, мы должны были бы затратить энергию, чтоб оторвать его и отодвинуть дальше от центра его кругового движения; следовательно, наоборот, когда электрон передвинулся на более близкую орбиту и объем атома вследствие этого сократился, система должна выделить часть присущей ей энергии. И надо таким образом *à priori* ожидать, что при взаимодействии атома натрия с атомом хлора или со всяким другим элементарным атомом должно выделяться некоторое определенное количество тепла соответственно с сокращением его атомного объема,

Обсудим теперь, что должно произойти далее при образовании системы NaCl . Орбита семи валентных электронов хлора может или, вернее, должна пересечь новую орбиту валентного электрона натрия, и скоро должен наступить момент, когда при своем вращении вокруг своего ядра этот последний электрон попадет на точку пересечения его новой орбиты с орбитой семи валентных электронов хлора. Возникает вопрос, какова должна быть дальнейшая судьба валентного электрона натрия, должен ли он продолжать движение вокруг одного только своего ядра, или, вследствие гораздо большего притяжения, какое он теперь должен испытывать со стороны семизарядного ядра хлора, он должен теперь начать вращение около последнего вместе с семью валентными электронами хлора, или же, наконец, образовавшееся общее кольцо из 8 электронов теперь должно начать вращение вокруг линии, соединяющей оба ядра, поместившись уже при своем образовании значительно ближе к ядру хлора, чем к ядру натрия. Мы уже знаем, что, по Косселю,

именно, последнее и имеет место, причем больше, так сказать, прав на это кольцо, большим хозяином над ним должен оставаться атом хлора, так как он имеет в этом общем кольце вклад в 7 электронов, а атом натрия лишь в один электрон; если при воздействии внешних сил образовавшаяся молекула NaCl разорвется, мы знаем, все кольцо останется при атоме хлора. Но это кольцо (или, быть может, сфера) из 8 электронов, теперь составившееся, по сравнению с прежним кольцом из 7 электронов хлора должно сократиться, так как с увеличением количества электронов должна была увеличиться и сила притяжения их к положительным зарядам ядер, несмотря на увеличившееся, конечно, одновременно взаимное отталкивание электронов кольца между собой. Если же кольцо валентных электронов сократится, опять должна увеличиться кинетическая энергия кольца и уменьшиться общая энергия системы, т.-е. таким образом выходит, что и атом хлора при своем соединении с атомом натрия должен сократить свой объем и выделить некоторое определенное количество тепла.

Но мы можем представить себе и несколько иной случай, чем какой мы имеем при образовании молекулы NaCl . Изучим взаимодействие между собой атомов Ph и Cl , т.-е. двух металлоидов, или атомов Ag и Cl , т.-е. атома одного из так называемых благородных металлов и атома Cl . В обоих этих случаях все взаимодействующие между собой атомы достаточно устойчивы; при взаимном ударе каждый из этих атомов сохраняет свою систему без изменения. Но когда орбита внешнего, т.-е. валентного ряда электронов каждого атома Cl пересекает орбиту валентных электронов атома Ph или Ag , семизарядное ядро атома Cl оттягивает к себе еще по одному электрону и уменьшается в своих размерах, как это имело место в случае образования соединения атома с атомом Na , при этом кольцо из 8 электронов стягивается по сравнению с прежним кольцом из 7 электронов в атоме Cl , вследствие чего выделяется энергия, которая тут же одновременно частью и расходуется на то, чтоб оттягивать валентные электроны с атомов Ph или Ag на более далекие орбиты, пока не установится равновесие, сопровождающееся образованием молекулы Ph Cl , или Ag Cl . Таким образом на отход электрона с системы Ph или Ag расходуется энергия, но в общем итоге, чтоб

процесс такой мог иметь место, количество энергии, выделяемое атомом Cl должно превышать или, в худшем случае, быть равно количеству энергии, поглощаемой одновременно атомом Ph или Ag.

Понятие о механо-химии. Таким образом как атом натрия, так и атом хлора прежде всего при своем взаимодействии, когда они вместе образуют систему молекулы NaCl, должны оба сократиться в своем объеме и должны оба выделить определенное количество тепла. Наоборот, атом Ph или Ag должны при взаимодействии с хлором увеличиться в своем объеме. И то и другое, действительно, наблюдается на опыте. Еще в 90-ых годах прошлого века *J. Traube* ¹⁾ отстаивал мысль, что атомный объем в поведении и в свойствах элементарного атома играет отнюдь не меньшую, если не большую роль, чем атомный вес, причем атомный объем равен частному от деления атомного веса a на удельный вес s , т.-е. равен $\frac{a}{s}$. Выяснилось, что молекулярный объем, равный частному от деления молекулярного веса m на удельный вес s соединения, т.-е. $\frac{m}{s}$, является суммой атомных объемов атомов, составляющих эту молекулу. Однако объем атома не представляет собой такой постоянной величины, как атомный вес, а меняется в зависимости от степени притяжения его соседними атомами. Поэтому, если желательнее сравнивать атомные объемы разных элементарных атомов, следует сравнивать их в соединениях с одними и теми же другими элементарными атомами и в сравнимых между собой состояниях. Выяснилось далее, что одинаковые по свойствам элементарные атомы имеют атомные объемы, отношение которых между собой может быть выражено простыми числами; при переходе свободного атома в химическое соединение с другими атомами, как уже было указано, меняется и его объем и, если мы обнаруживаем для одинаковых соединений разных элементарных атомов одинаковые или, вернее, близкие свойства, то эти атомы имеют оди-

¹⁾ Traube, Der Raum der Atome, Ahrens Sammlung chem. und techn. Vorträge, 1899.

Traube, Grundriss der Phys. Chemie, стр. 55, 64., 1904.

наковые или, вернее, близкие об'емы. Атом серебра ближе по своим свойствам походит на атом золота, чем на атом натрия, и поэтому атомы Ag и Au имеют близкие атомные об'емы, резко отличающиеся от атомного об'ема атома Na; но в своих соединениях Ag более сходно с соединениями Na, и поэтому в них, наоборот, близки между собой их атомные об'емы.

Таким образом всякий химический процесс безразлично между элементарными атомами или между молекулами химических соединений, по Траубе, связан с изменением соответствующих им об'емов, и для изучения хода всякого химического процесса необходимо поэтому изучение имеющего при нем место *сжатия* или *расширения* об'емов реагирующих тел, безразлично, будут ли это молекулы или атомы, а равно необходимо изучение, как выражается Траубе, *давление сродства* между атомами (Affinitätsdrucke) и изучение *внутренних давлений* (inneren Drucke) отдельных атомов. Траубе устанавливает особый отдел физической химии, который он называет *механохимией* и который должен заниматься измерением химического сродства в единицах механической энергии, точнее, об'емной энергии реагирующих атомов или молекул. Траубе высказывает при этом сожаление ¹⁾, что этот отдел науки еще слишком мало разработан и слишком мало имеется исследований, касающихся об'емов реагирующих тел. Но он же и, в особенности, *Th. W. Richards* ²⁾ показали, что сжатие атомов и молекул в химических процессах тесно связано с теплотой образования получающихся соединений. Ричардс показал, что, например, атомные об'емы металлов при их соединении с хлором или бромом сжимаются приблизительно пропорционально соответствующим теплотам образования получающихся хлоридов или бромидов. Таким образом главной причиной, ведущей к выделению тепла при химическом процессе, является имеющее место сжатие атомов или молекул, участвующих в нем. Таким образом механохимия, по выражению Траубе, тесно связывается с *термохимией* химических соединений, при чем сжатие (Kontraktion) атомов является прямым, непосредственным мерилем химического сродства атомов между со-

¹⁾ Loc. cit., стр. 226.

²⁾ Richards, Zeitschr. f. phys. Chemie, 40, стр. 169 и 597, 1902 г.

бой при образовании химических соединений, теплота же образования лишь приблизительным, и в эту последнюю при ее определении необходимо вводить поправки, зависящие от изменения теплоемкости полученных соединений по сравнению с исходными атомами, от изменения концентраций и т. п.; во всяком случае необходимо с подобными поправками считаться и иметь в виду влияние их на величину теплоты образования. Однако теплота образования, определяемая гораздо проще и легче, является безусловно достаточно приближенным мерилом как сжатия атомов при их соединении, так и химического сродства их между собой.

Все эти воззрения Траубе и Ричардса, как мы видим, получают свое теоретическое обоснование в современных нам воззрениях на строение атома и в новейших теориях Рёзерфорда, Бора, Косселя и других. Микроастрономические расчеты орбит отдельных электронов в атомах разных элементов, надо полагать, приведут к вычислениям величины сжатия, имеющего место при образовании молекул всякого рода химических соединений из атомов. Но пока во всяком случае достаточно приближенные представления и указания при обсуждении поведения отдельных элементарных атомов могут нам давать термохимические определения теплот образования химических молекул, а равно теплот, выделяющихся при всякого рода процессах между молекулами. Однако в связи с современными представлениями о строении элементарных атомов следует несколько изменить основную точку зрения прежде всего на теплоту образования молекул всякого рода соединений из электронейтральных атомов. Не следует теплоты образования относить к целому атому в совокупности и следует понять, что тепловой эффект при образовании молекулы из свободных электронейтральных атомов каждый раз должен быть связан с передвижением и перемещением отдельных электронов каждого атома. Таким образом теплота образования, например, хлористого натрия представляет собой сумму двух слагаемых, из которых одно соответствует теплоте, выделяющейся при *отходе* электрона с системы атома натрия, а другое — теплоте, выделяющейся при *присоединении* этого же электрона к кольцу валентных электронов атома хлора; оба

слагаемых, составляющие эту сумму, соответствуют, как мы видели, происходящему в самом деле при этом сжатии атомов, которое связано с электростатическими силами притяжения между электронами и соответствующими ядрами с одной стороны и отталкивания ядер между собой—с другой. В данном случае, т.-е. в случае NaCl, когда атом Na как-бы сдает всего один электрон, а атом Cl получает лишь один электрон, теплота, соответствующая переходу одного электрона в конечном итоге от атома Na к атому Cl, может быть отнесена к каждому из этих атомов в целом. Но сложнее обстоит дело, когда мы имеем дело с атомами, сдающими или принимающими не по одному электрону каждый, а по два, три, четыре и т. д. В этом случае теплоты, соответствующие каждому отдельному электрону, уже *a priori* нельзя ожидать непременно равными между собой. И мы можем говорить или о теплотах, соответствующих каждому электрону в отдельности, или же о *средней* теплоте, соответствующей отходу одного электрона от одного и того же атома, и о *средней* теплоте, соответствующей присоединению одного электрона к системе другого электронейтрального атома.

Термохимия не дает и не может дать из непосредственных калориметрических определений даже этих средних величин, соответствующих отдельному элементарному атому в целом. Всякого рода прямыми и косвенными определениями удастся установить лишь теплоты образования молекулы при соединении двух или нескольких атомов между собой, например, может быть определена теплота образования молекулы NaCl, но не могут быть определены отдельные слагаемые, соответствующие атому Na и атому Cl порознь. Однако же мы можем и из термохимических данных составить себе суждение об относительном количестве теплоты, вносимой в теплоту образования молекулы, каждым атомом в отдельности или каждым электроном в среднем или даже, как мы увидим позднее, каждым электроном порознь, и, именно, если, например, мы сопоставим теплоты образования соединений разных металлов с одним и тем же металлоидом, и теплоты образования соединений одного и того же металла с разными металлоидами. И мы позднее увидим, что изо всех определяемых таким образом величин теплот образования соединений можно

вывести ряд полезных обобщений и определенную закономерность.

Как известно, единицами тепловой энергии, принятыми в термохимии, считается так называемая *большая*, а также *малая калория*, причем *большой калорией* считается количество тепла, что нужно затратить, чтоб нагреть 1 килограмм воды или соответственно 1 грам. воды на 1°C ; градус этот берут или от 0° до 1°C , или от 15° до 16° , или берут *средний градус* от 0° до 100°C . Так как теплоемкости воды при всех этих температурах довольно существенно различаются между собой, то во всех этих трех случаях должны различаться и соответствующие калории, и поэтому отдельно говорят о *калории нулевой точки* (Nullpunktkalorie), и об *обыкновенной калории*, т.-е. о калории соответствующей обыкновенной комнатной температуре в $15-16^{\circ}$ и о *средней калории*, соответствующей средней температуре между 0° и 100° . В виду этого в новейших термохимических исследованиях уже часто берут вместо калории соответствующий ей *эквивалент механической энергии*, равный $4,177 \cdot 10^7$ эрг или, принимая 10^7 за 1 джоуль, приравнивают 1 обыкновенную калорию 4,177 джоулям. Для средних расчетов тепловой энергии мы можем ввести еще другую новую тепловую единицу, представляющую собой более определенную величину, чем обыкновенная калория, а, именно, мы можем за единицу тепла принимать ту теплоту, что соответствует переходу электронов с атомов, содержащихся в одном грамм-атоме или, что—тоже, в одном грамм-эквиваленте водорода, к эквивалентному количеству кислорода с образованием соответствующего количества жидкой воды. Эта единица, которую мы можем называть *водородной калорией*, легко может быть определена из теплоты горения грамм-молекулы водорода в кислороде. Эта последняя теплота горения равна 67,5 больш. калорий. Ясно, что теплота, соответствующая одному грамм-атому или грамм-эквиваленту водорода, при его соединении с кислородом, равна 33,75 больш. калор. Одну десятую долю этой водородной калории, равную 3,375 обыкновенных больш. калор. мы будем называть *малой водородной калорией*, и в этой единице мы будем в дальнейшем указывать теплоты

образования всех других химических соединений, а равно, как увидим далее, теплоты, соответствующие отходу электрона с одной атомной системы и присоединения его к атомной системе другого атома.

Эта новая термохимическая единица является более постоянной, чем колеблющаяся в своей величине в зависимости от тех или других температурных пределов обыкновенная калория. Теплота, выделяемая при образовании всякого химического соединения, отнесенная к грамм-эквиваленту исходных электронейтральных элементарных тел и соответствующая в среднем отдельному электрону, передвигающемуся при образовании соединения с одного атома на другой,—эта теплота может быть всегда с достаточным приближением выражена в простых целых числах малых водородных калорий. Таким образом, например, теплота горения одного грамм-эквивалента, т. е. 3 граммов углерода и, именно, алмаза, сгорающего при этом в углекислый газ, равна 7 мал. водор. кал. ¹⁾, теплота образования грамм-молекулы NaCl равна 29 мал. водород. кал. ²⁾ и т. д.

Изучая теплоты образования разных химических соединений, выраженных в Закономерность в этих малых водородных калориях, т. е. теплотах образования. в единицах относительно более крупных, чем обыкновенные калории, что делает излишними сравнительно небольшие поправки на изменение теплоемкости, концентраций и т. д., мы можем прежде всего легко установить то, на что указывалось выше, а именно, что теплота образования всякой молекулы, повидимому всегда является суммой двух слагаемых, из которых в случае, например, бинарной молекулы одно зависит от атомов одного из составляющих молекулу элементарных тел, а другое от атомов второго элементарного тела. Если мы сравним теплоты образования LiCl и NaCl, KCl и т. д., т. е. молекул, образующихся при соединении газообразного хлора с разными металлами первой вертикальной группы Менделеевской системы, мы увидим, что эти теплоты отличаются между собой и со-

¹⁾ Тепл. горения грамм-атома, т. е. 12 гр. алмаза = 94,5 б. калор., что соответствует 23,625 б. калор. или 7 мал. водород. кал. на 1 грамм-эквивалент. или на 3 гр. алмаза.

Теплота образов. NaCl равна 97,9 б. кал. = 29 мал. водород. а.

ответственно равны 28, 29, 31 и т. д. малых водородных калорий¹⁾. При сравнении теплот образования NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 и т. д., т.-е. соединений, образующихся при взаимодействии атомов того же Cl с атомами разных элементов одного и того же горизонтального ряда Менделеевской системы, мы найдем, что теплоты эти соответственно равны 29, 23, 17 мал. водород. калорий²⁾, причем эти цифры относятся к одному грамм-эквиваленту каждого из этих металлов, т.-е. представляют собой среднюю теплоту, соответствующую переходу к каждому хлора от атома металла каждого из его валентных электронов в отдельности. Если мы теперь далее сравним теплоты образования молекул таких, например, соединений, как NaFl , NaCl , NaBr и NaI , т.-е. соединений, образуемых при соединении атома одного и того же элементарного тела, именно натрия, последовательно с атомами галоидов Fl , Cl , Br , I , каковые теплоты соответственно равны 33, 29, 25, 21 малых водородных калорий³⁾, мы можем усмотреть тоже, что в предыдущих случаях, т.-е., что параллельно с изменением слагаемого, какое в общую сумму теплоты образования соединения вносит каждый из перечисленных галоидов в отдельности, изменяется и самая эта сумма, т.-е. вся теплота образования

¹⁾ По *Бертело* (*Thermochemie*, Т. II, Paris, 1897) тепл. образ., соответственно равны:

LiCl	93,9 б. кал.	\equiv	28 мал. водор. кал.
NaCl	97,9 " "	\equiv	29 " " "
KCl	105,7 " "	\equiv	31 " " "

²⁾ По *Бертело* тепл. образ. грамм-эквив: соответственно равны:

Na Cl	97,9 б. кал.	\equiv	29 мал. водор. кал.
$\frac{\text{MgCl}_2}{2}$	$\frac{151,2}{2}$ " "	\equiv	$\frac{45}{2} = 23$ мал. водор. кал.
$\frac{\text{AlCl}_3}{3}$	$\frac{161,8}{3}$ " "	\equiv	$\frac{51}{3} = 17$ " " "

³⁾ По *Бертело* тепл. образ. грам.-эквив. соответственно равны:

NaFl	\equiv	110,7 б. кал.	\equiv	33 мал. вод. кал.
NaCl	\equiv	97,9 б. кал.	\equiv	29 " " "
NaBr (Br жидк.)	\equiv	86,1 б. кал.	\equiv	25 " " "
" (Br газ.)	\equiv	89,8 " "	\equiv	26 " " "
Na I (I тверд.)	\equiv	69,1 " "	\equiv	21 " " "
" (I газ.)	\equiv	75,9 " "	\equiv	22 " " "

соответственного соединения. Тоже самое мы найдем в громадном большинстве случаев и при сравнении теплот образования всех возможных других соединений, независимо от того, к какому горизонтальному ряду или вертикальной группе относятся элементарные атомы, входящие в состав молекул этих соединений.

И вот внимательно изучая все такого рода определения теплот образования, отнесенные к одному грамм-эквиваленту обоих соединяющихся между собой элементов и представляющие достаточное приближенное мерило энергии, которая освобождается при образовании молекулы из атомов двух соединяющихся между собой элементов, мы до некоторой степени можем проследить ту же закономерность, какую Д. И. Менделеев установил для атомных весов всех элементов, а именно, что количество тепла, соответствующее в среднем одному передвигающемуся электрону и отнесенное к грамм-эквиваленту данного элемента, *приблизительно* является средним арифметическим тех количеств тепла, которые соответствуют в среднем отдельному электрону в двух соседних элементах, стоящих правее и левее в том же горизонтальном ряду Менделеевской системы или же выше и ниже в одной и той же вертикальной группе этой системы, при том однако условии, что все сравниваемые элементы, равно как и продукты взяты и соответственно получены в одинаковом физическом состоянии. Таким образом теплота образования NaCl, равная 29 мал. вод. кал., представляет собой среднее арифметическое из теплот образования LiCl и KCl, соответственно равных 28 и 31 мал. вод. кал., т. е.:

$$\frac{28+31}{2}=29$$

Точно также теплота образования MgCl₂, отнесенная к грамм-эквиваленту и равная 23 мал. вод. кал., является *приблизительно* средним арифметическим из теплот образования, также отнесенных к грамм-эквивалентам, NCl и AlCl₃ и равных 29 и 17 мал. вод. кал., т. е.:

$$\frac{29+17}{2}=23.$$

Теплоты образования $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, отнесенные к грамм-эквивалентам этих металлов, соответственно равны 23, 26, 28 и 29 мал. вод. кал.¹⁾, и мы можем видеть, что:

$$\frac{23+28}{2} = 26$$

$$\frac{26+29}{2} = 28$$

Тоже самое мы можем установить для теплот образования, соответствующих $NaFl$, $NaCl$, $NaBr$ и NaJ , уже указанных выше и равных 33, 29, 26 и 22 мал. вод. кал.:

$$\frac{33+26}{2} = 29$$

$$\frac{29+22}{2} = 25$$

Все эти приблизительные величины средних арифметических в общем не менее сходны с найденными на опыте величинами теплот образования, чем средние арифметические величины атомных весов с действительно установленными на опыте атомными весами элементарных атомов. Например, атомный вес Mg равный 24,3, принимается равным среднему арифметическому из атомных весов Na и Al , соответственно равных 23 и 27,1; атомный вес Sr , равный 87,6, принимается равным среднему арифметическому из атомных весов Ca и Ba , соответственно равных 40,1 и 137,4 и т. д.

Таковы же обобщения, какие можно установить при изучении теплот образования разных соединений и в частности галоидных соединений металлов. Между тем не надо упускать из вида, что все те величины теплот образования, что лежат в основе этих обобщений, являются только прибли-

Поправки, зависящие от физического состояния исходных и получающихся тел.

1) По Бертело тепл. образ. грамм-эквивалента соответственно равны:

$$\frac{MgCl_2}{2} = \frac{151,2}{2} \text{ б. к.} = \frac{45}{2} = 23 \text{ мал. водор. кал.}$$

$$\frac{CaCl_2}{2} = \frac{169,9}{2} \text{ б. к.} = \frac{50}{2} = 26 \text{ " " "}$$

$$\frac{SrCl_2}{2} = \frac{184,7}{2} \text{ б. к.} = \frac{55}{2} = 28 \text{ " " "}$$

$$\frac{BaCl_2}{2} = \frac{194,7}{2} \text{ б. к.} = \frac{51}{2} = 29 \text{ " " "}$$

зительными и что для установления точных величин должен быть еще обязательно введен ряд необходимых поправок. Дело в том, что при определении всех этих теплот образования *J. Thomsen, Berthelot, Бекетов* и все другие исследователи обыкновенно брали элементы в тех состояниях, какие им соответственно свойственны при комнатной температуре, при $15-16^{\circ}$ Ц., и при обыкновенном атмосферном давлении: все металлы, за исключением, конечно, ртути брались в твердом состоянии, из галоидов хлор—в газообразном, бром в жидком и иод в твердом состоянии и т. д. Что же касается соединений, получающихся при взаимодействии тех или других элементарных тел, то они также брались в тех состояниях, какие они фактически имеют при комнатной температуре. Так как, например, газообразный хлор, соединяясь с металлом, дает кристаллический хлорид, тоже жидкий бром и твердый иод, и эти твердые кристаллические соединения брались при определениях соответствующих им теплот образования, то ясно, что выделяющиеся при переходе газообразного хлора или жидкого брома в конечном итоге в кристаллическое состояние определенные количества тепла, т.-е. скрытые теплоты сжигания и затвердевания, неизбежно должны были увеличивать собой теплоту образования соответствующего тела из элементов при тех методах, по коим теплоты эти обычно определялись. Кроме того эти твердые кристаллические или аморфные соединения представляют собой агрегат из молекул, которые, соединяясь между собой в такой агрегат,—также должны выделять определенное количество тепла. Таким образом а priori все эти термохимические данные о теплотах образования надо бы считать вовсе несравнимыми между собой. Между тем мы видели, что на самом деле величины этих теплот не только сравнимы между собой, но в них еще можно проследить определенную закономерность, аналогичную той закономерности, что замечено Д. И. Менделеевым для атомных весов.

Представляется поэтому крайне интересным ввести все соответствующие поправки и попытаться установить теплоты образования, например, хлоридов, бромидов и иодюров, исходя из парообразных состояний как обоих реагирующих тел, так и продуктов их соединения, дабы проследить, как отразится введение этих поправок на замеченной закономерности

в росте или падении величины теплоты образования. К сожалению, однако вполне точно ввести такие поправки невозможно, так как экспериментально установленных теплот испарения, например, металлов или теплот испарения полученных хлоридов, бромидов или других соединений почти не имеется вовсе. Однако же с достаточной степенью приближения к величине этих теплот испарения удалось подойти теоретически *William Sutherland*'y ¹⁾ из выработанной им кинетической теории твердых тел. И вот, если ввести соответствующие поправки в теплоты образования, например, галогидных солей металлов, т.е. если прибавить к полученным на опыте теплотам образования величины, соответствующие теплотам испарения исходных элементов и вычесть, наоборот, теплоты испарения получающихся соединений, как это и сделал Сэзерлэнд, мы получаем для грамм-эквивалентов каждого из соединений следующие цифры в мал. водород. калор.:

	NaCl,	<u>MgCl₂.</u>	<u>AlCl₃</u>	26, 24, 19
		2	3	
<u>MgCl₂,</u>	<u>CaCl₂,</u>	<u>SrCl₂,</u>	<u>BaCl₂</u>	24, 27, 29, 30
2	2	2	2	
NaFl,	NaCl,	NaBr,	NaI	29, 26, 23, 19 ²⁾

Аналогичные цифры получены Сэзерлэндом и для других элементов и других соединений. Легко видеть, что замеченная закономерность, по коей теплота образования соединения одного элемента с каким-нибудь другим элементом

¹⁾ W. Sutherland, *Philosoph. Magaz.*, 5 serie, 40,1 (1895).

²⁾ Сэзерлэнд приводит цифры для:

NaCl 87,9 б. кал.=26 мал. вод. кал.		<u>MgCl₂</u>	82,3 б. кал.=24 мал. вод. кал.
<u>MgCl₂</u>	82,3	2	
2	24	"	"
<u>AlCl₃</u>	61,6	2	
3	19	"	"
		<u>CaCl₂</u>	91,1 " 27 "
		2	
		<u>SrCl₂</u>	96,7 " 29 "
		2	
		<u>BaCl₂</u>	99,6 " 30 "
		2	
NaFl 97,6 б. кал.=29 мал. вод. кал.		NaBr 78,8 б. кал.=23 мал. вод. кал.	
NaCl 87,9 " 26 "		NaI 63,6 " 19 "	

приблизительно равна среднему арифметическому из теплот образования соединений с тем же вторым элементом соседней первой элемента в периодической системе,—сохраняет свое значение и после введения поправок на теплоту испарения.

Это, конечно, может быть, объясняется тем, что, стало быть, такого же рода закономерность, как в теплотах образования, имеет место и в теплотах испарения соответствующих элементов и их соединений. И в самом деле теплоты испарения, например, фтористых соединений металлов второй вертикальной группы периодической системы в обыкновенных больших калориях равны для $\frac{\text{Mg Fl}_2}{2}$ 13,2, $\frac{\text{Ca Fl}_2}{2}$ 14,0, $\frac{\text{Sr Fl}_2}{2}$ 15,2, $\frac{\text{Ba Fl}_2}{2}$ 16,0 ¹⁾.

Однако же и ту величину теплоты образования, какую мы для всякого химического соединения можем вычислить после введения поправки на теплоту испарения исходных и полученных тел, ни в каком случае еще нельзя считать правильной. Нужна еще другая поправка. Если предшествовавшая поправка касалась *физического* состояния реагирующих элементов и тех соединений, что получаются в результате их взаимодействия, то новая поправка, которую мы теперь имеем в виду, носит исключительно *химический* характер. Дело в том, что, когда мы говорим о теплоте образования какого-нибудь соединения, мы имеем в виду образование его из элементарных атомов, между тем как фактически даже в том случае, когда реагировать будут элементы в парообразном или газообразном состоянии, они вступают в реакцию в виде молекул, а не атомов. Газообразные водород, кислород, хлор, бром и т. п. элементы, как известно, составлены из молекул, в свою очередь состоящих из двух атомов каждая; в иных случаях молекулы состоят из большего числа атомов, например, молекула озона из трех атомов. Необходимо поэтому для получения правильной величины теплот образования ввести еще поправку на теплоту диссоциации газообразных молекул на отдельные атомы; если мы берем, например, водород и хлор, прежде чем они соеди-

Поправка на теплоту диссоциации молекул на атомы.

¹⁾ Sutherland, loc. cit., 25 стр.

нятся в хлороводород HCl , молекулы их должны распасться на отдельные атомы ¹⁾.

Но, если мы так мало еще поныне знаем о теплотах парообразования разных элементов, мы еще меньше знаем о тех *теплотах диссоциации*, о которых теперь идет речь. До недавнего времени были сделаны лишь отдельные крайне не многочисленные определения таких теплот диссоциации. *Boltzmann* вычислил теплоту диссоциации молекулы иода и нашел ее равной 28,5 больш. калор., т. е. около 8 мал. водор. калор.; далее *Wiedemann* сделал попытку определить теплоту диссоциации молекулы водорода помощью приема, который и в то время не мог считаться безупречным ²⁾, и определил ее равной 126 больш. калор. или около 38 мал. водор. кал. В последнее время явился целый ряд работ, стремившихся установить теплоту диссоциации прежде всего молекулы водорода и вот *Langmuir* ³⁾, вызвав диссоциацию молекул водорода действием на газообразный водород накаленной вольфрамовой нитью, определил теплоту диссоциации водорода равной 84 больш. калор. или около 25 мал. водор. кал. Уже в самое недавнее время *J. Frank*, *P. Knipping* и *Thea Krüger* ⁴⁾ заставили молекулы водорода диссоциировать, подвергая их ударам электронов, обладавших определенной скоростью и определенным напряжением, и определили теплоту диссоциации водорода в $81,3 \pm 5,5$ больш. калор., т. е. в 24–26 мал. водор. калор. Много внимания в работах последнего времени исследователями уделяется определению теплот испарения одновалентных металлов, и, например, *Haber* ⁵⁾ пытается определить теплоту испарения щелочных металлов в виде отдельных атомов, исходя из предположения, что в кристалле, представленном чистым металлом, имеет место кристаллическая решетка подобная той, какую мы встречаем в кристалле поваренной соли; только вместо отрицательных ионов хлора мы здесь имеем электроны, и подобно тому, как Борн, с чем мы

1) Яв, Основы термохимии, стр. 18, С.-Петербург, 1893.

2) Из количества энергии, необходимой для превращения полосчатого спектра водорода в линейный, причем *Wiedemann*, *Helmholtz* и др. считали, что полосчатый спектр свойственен молекулам, а линейный—атомам.

3) *Langmuir*, *Zeitshr. f. Electroch.*, 23, 417 (1917).

4) *Frank*, *Knipping* und *Thea Krüger*, *Verhand. d. D. Phys. G.*, 21, 729 (1919).

5) *F. Haber*, *Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wissensch.* 30, 56 (1919)

познакомимся далее, определил энергию образования кристаллической решетки поваренной соли, Габер пытается определить энергию образования кристалла металла и энергию испарения металла на отдельные атомы.

Во всяком случае, если в настоящее время уже имеется ряд попыток к установлению тех величин, какие соответствуют теплотам диссоциации разных молекул на атомы, несомненно, что их и теперь известно еще слишком мало, чтоб можно было провести соответствующие им поправки в теплоту образования любого соединения. Мы можем такую поправку ввести в теплоту образования, например, иодистого водорода, так как можно считать, что теплоты диссоциации молекулы J_2 на $2J$ и молекулы на H_2 на $2H$ установлены достаточно точно, но мы не можем того же сделать для громадного большинства других соединений. Однако на основании всего того, что мы теперь знаем о строении элементарных атомов, мы можем с достаточной основательностью предположить, что в теплотах диссоциации молекул разных элементарных тел должна иметь место та же закономерность, какая замечена нами в теплотах образования соединений, так как последние представляют собой алгебраические суммы тепловых эффектов, обусловленных всеми химическими и физическими изменениями, имеющими место при образовании соединения ¹⁾. Понятно, что только в том случае возможна подобная закономерность в алгебраической сумме, если она имеет место в отдельных слагаемых, ее составляющих.

Нам должно быть на основании всего изложенного понятно стремление целого ряда исследователей подробнее разобратся в величине тел отдельных слагаемых, что составляют эту алгебраическую сумму. Казалось бы несомненным, и мы на это уже указывали раньше, что теплота образования (RS) ²⁾ молекулы всякого химического соединения RS должна представлять собой сумму двух слагаемых (R) и (S) , из коих каждое является тем вкладом, что вносится в общую теплоту образования

Теоретические вычисления теплот образования соединений.

Взгляды Борна.

¹⁾ Ян. loc. cit., стр. 18.

²⁾ Теплоты образования всякого соединения по предложению Томсена обозначают скобками, в кои включена его формула.

молекулы атомами R и S, входящими в ее состав. Этой точки зрения держались уже самые ранние исследователи в области термохимии, как *Hess, Andrews, Favre* и *Silbermann, Thomson, Berthelot, Tommasi* и другие. Но уже *Sutherland* ¹⁾ в своем исследовании, касающемся основных атомных законов термохимии (*The fundamental atomic laws of thermochemistry*), указывает, что этот взгляд должен быть изменен в том смысле, что кроме вкладов, вносимых каждым атомом в отдельности в суммарную теплоту образования молекулы, например, бинарного соединения, входит еще компонент, который зависит от обоих составляющих молекулу атомов вместе взятых, т. е. является функцией RS. Однако, он же далее приходит к заключению, что для минеральных соединений и эта величина может быть разбита на два фактора, из коих один зависит от R, другой от S, или, как это выражает *Sutherland*,

$$rRS = \psi R \cdot \psi S.$$

Сэзерлэнд пытается на основании своей кинетической теории твердых тел вычислить эти ψR и ψS .

Ту же в общем точку зрения Сэзерлэнда развивают и исследователи самого последнего времени, интересовавшиеся аналогичными вопросами, и в первую очередь *Born* ²⁾, но только той поправки, к какой в конце концов пришел Сэзерлэнд, они не делают пока вовсе. С результатами работ Борна мы прежде всего и познакомимся: по его мнению теплота образования всякого, например, бинарного соединения представляет собой алгебраическую сумму трех слагаемых, из коих одно представляет собой теплоту образования положительного иона из одного из соединяющихся атомов, другое — теплоту образования отрицательного иона из другого атома и третье представляет собой теплоту, соответственно выделяющуюся при электростатическом стяжении обоих этих ионов в молекулу.

Сам Борн всего больше интересуется выяснением величины этого третьего слагаемого, при этом он и не пытается изыскать способ для выяснения доли, вносимой в это слагаемое каждым из стягивающихся между

Метод определения теплот соединения ионов между собой.

Сам Борн всего больше интересуется выяснением величины этого третьего слагаемого, при этом он и не пытается изыскать способ для выяснения доли, вносимой в это слагаемое каждым из стягивающихся между

¹⁾ *Sutherland, Philosoph. Magaz., 1, 1895.*

²⁾ *Born, Структура материи, стр. 68, Петроград, 1922.*

Born, Berichte d. Deutsch. Chem. G., 53 (1920).

собой атомов порознь, как это пытался сделать Сёзерланд. Но что касается величины всего этого слагаемого, т.-е. всего того общего количества энергии, что выделяется при стяжении обоих ионов между собой, то Борну удалось изыскать совершенно новый и оригинальный метод к его вычислению. Метод этот основан на определении энергии и затем теплоты образования кристаллической решетки, образуемой соединением противоположно заряженных ионов, например, в кристалле NaCl ионов Na⁺ и Cl⁻, причем Борн ¹⁾ пользуется гипотезой, особенно развитой Косселем ²⁾, что при образовании молекулы из заряженных атомов или ионов, а следовательно и при образовании целой кристаллической решетки из этих же ионов, надо считаться не только с силами притяжения разноименных зарядов обоих соединяющихся сортов ионов, но и с силами отталкивания, действующими между электронными восьмерками, что образуют наружные кольца или сферы, как в положительных ионах, например, в ионе Na⁺, так и в отрицательных, например, в ионе Cl⁻; в случае же кристаллической решетки надо еще считаться с взаимным отталкиванием одноименно заряженных ионов. При расстояниях между ионами, имеющих место как в отдельной молекуле, так и в кристаллической решетке, когда устанавливается равновесие в действии электростатических сил притяжения и отталкивания, потенциальная энергия образующейся системы равна алгебраической сумме энергии притяжения и энергии отталкивания. Эта энергия с другой стороны равна энергии, какую нужно затратить, чтоб обратно разбить молекулу или соответственно весь кристалл на отдельные ионы. Если e есть заряд одного электрона, а расстояние между такими однозарядными ионами, например, между ионами Na⁺ и Cl⁻ в молекуле NaCl будет равно r_0 , то действующая между ними сила притяжения равна $\frac{e^2}{r_0^2}$, соответствующая же этой силе энергия равна $\frac{e^2}{r_0}$, так как она должна быть равна силе, умноженной на пройденный путь; последний же в данном случае равен также r_0 , и, следовательно:

¹⁾ Борн, Строение материи, стр. 67.

²⁾ W. Kossel, Naturwissenschaften, I, 339 (1919).

W. Kossel, Ann d. Phys, 49, 350 (1916).

$$- \frac{e^2}{r^2} \cdot r_0 = - \frac{e^2}{r_0} \quad 1)$$

В кристаллической решетке, где, как мы уже знаем, вокруг каждого положительного иона со всех сторон располагаются и с ним стягиваются ионы отрицательные и, наоборот, вокруг каждого отрицательного — ионы положительные, соответствующая суммарная энергия притяжения между каждым ионом и окружающими его ионами противоположного заряда, как особенно подробно выяснил Madelung²⁾, равна

$-\frac{a}{\delta_0}$, где δ_0 равна так называемой *постоянной решетки*, т. е. расстоянию между двумя одноименными ионами, а a пропорционально e^2 и зависит от структуры решетки, и, по Маделунгу, в кристалле NaCl оно равно $18,94e^2$, в кристалле плавикового шпата CaF_2 оно равно $46,93e^2$ и т. д.

Что же касается энергии, которая соответствует силе отталкивания, имеющей место между электронными восьмерками двух соединяющихся разноименных ионов, то она при больших расстояниях исчезающе мала и постепенно, но не бесконечно быстро нарастает с уменьшением расстояния. Борн по аналогии с законом Кулона выражает ее формулой

$$\varphi = + \frac{\beta}{r_0^n},$$

где β и n являются постоянными, а r_0 равно расстоянию, что устанавливается между ионами. В случае кристаллической решетки Борн соответствующую энергию взаимного отталкивания одноименных зарядов определяет выражением $+\frac{b}{\delta_0^n}$, где b и n также являются величинами постоянными, а δ_0 есть та же постоянная решетки.

Таким образом общая суммарная потенциальная энергия двух однозарядных соединившихся между собой в молекулу ионов равна:

$$\varphi = - \frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^n},$$

потенциальная же энергия ионов, стянувшихся в кристаллическую решетку равна:

¹⁾ Знаком минус — в физике обозначают выделение энергии; знаком + поглощение ее. В термохимии, наоборот, знаком + выделение и знаком — поглощение тепла.

²⁾ Madelung, Phys. Zeitschr., 19, 524 (1918).

$$\Phi = -\frac{a}{\delta} + \frac{b}{\delta^n},$$

т. е. подобно тому, как потенциальная энергия стянувшихся в молекулу ионов φ_0 зависит от расстояния между ними r_0 , так и потенциальная энергия кристаллической решетки зависит от δ_0 .

И вот крайне интересным является тот подход, с помощью которого Борн приходит к тому выводу, что постоянная b может быть выражена чрез расстояние между ионами δ_0 . Он подискивает для выяснения этой зависимости b от δ_0 аналогию и находит ее в модели натянутого лука, где также имеет место равновесие между стягивающими и растягивающими силами (Рис. 33).

Древко лука стремится выпрямиться, а тетива стягивает его концы. Если бы мы знали упругие силы изгиба древка и растяжения тетивы, мы могли бы вычислить равновесное состояние и длину тетивы, которая аналогична расстоянию δ_0 между ионами. Если известна

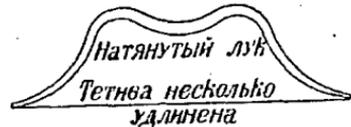


Рис. 33.

стягивающая сила тетивы и ее длина, мы можем вычислить растягивающую силу древка. Точно также, зная силы притяжения между разноименными ионами и зная δ_0 , мы можем найти путь к определению $\frac{b}{\delta_0^n}$. Весь вопрос, таким образом,

сводится в данном случае к определению показателя n . И вот Борн показал, что этот последний может быть определен из коэффициента сжатия кристалла, подвергнутого всестороннему равномерному давлению. Изменение объема кристалла при этом должно зависеть только от расстояния δ_0 между ионами, так как внешнее давление при подобном сжатии действует в том же смысле, что те электрические силы, что связывают ионы кристалла между собой. В уравнении, какое установлено для определения коэффициента сжатия, входит тот же показатель n , который нас интересует, а именно:

$$k = \frac{9 \delta_0^4}{a(n-1)}$$

Если k известен из опыта, можно определить n , и, оказывается, $n = 9$.

Таким образом, мы видим, все постоянные в выражении

$$\Phi = -\frac{a}{\delta_0} + \frac{b}{\delta n}$$

могут быть определены и, следовательно, может быть определена и потенциальная энергия кристаллической решетки. А зная энергию всей решетки из ионов, можно математически вычислить потенциальную энергию, соответствующую двум отдельным ионам.

Мы подробно познакомились с тем, как мы могли видеть, совершенно новым методом, каким Борн мог подойти к установлению третьего слагаемого, входящего в состав теплоты образования молекул. Разбивать это слагаемое на два составляющие его компонента, которые соответствовали бы каждому из соединившихся ионов порознь, как мы уже указывали, Борн не считает нужным. Это и понятно из той основной точки зрения на ход образования всякой, например, бинарной молекулы, из коей Борн исходит. Мы знаем, что по его предположениям дело при этом сводится к тому, что одни атомы сразу теряют свои электроны, другие же атомы их тут же сполна получают, т.е. одни превращаются в положительные, другие в отрицательные ионы и оба вида этих ионов стягиваются по электростатическому закону Кулона. Мы знаем далее, что, по Борну, вследствие этого при образовании кристаллической решетки никакого различия между ионами одного знака, которые стянуты с одним ионом противоположного знака,—нет и быть не может. Следовательно, если мы еще определим теплоту образования положительного иона и теплоту образования отрицательного иона, мы будем знать все те слагаемые, что составляют теплоту образования молекулы из ионов. А если мы еще прибавим сюда теплоту диссоциации молекул исходных элементарных тел на отдельные атомы, а равным образом и теплоту испарения агрегатов исходных элементарных тел и образуемого ими соединения, мы сумеем теоретически вычислить ту теплоту образования данного соединения, что нам известно из опыта.

Что касается теплоты образования положительного иона, то Борн считает возможным для его вычисления пользоваться прямыми измерениями энергии *ионизации*, произведенными *Frank*'ом и *Hertz*'ом ¹⁾ и основанными на том, что в образуемый данным элементарным веществом пар или газ пускают пучек электронов, имеющих определенную скорость и, следовательно, обладающих определенной энергией. Когда при бомбардировке данного атома этими извне действующими электронами валентные электроны его срываются с их крайней при данных внешних условиях орбиты, имеет место *ионизация* этого атома. И мы можем сказать, что при этом энергия бомбардирующих электронов, равна той энергии, что необходима для ионизации атома данного элемента. Момент, когда валентный электрон отрывается от атома и последний ионизируется, как оказалось, можно легко заметить по линиям спектра лучей, испускаемых атомом при такой бомбардировке его извне действующими электронами. Электрон отрывается, когда по излучению всех лучей соответствующей серии излучается луч, находящийся на границе этой серии с числом колебаний ν_{∞} . Энергия, которой обладает при этом слетающий с атома электрон, равна $h\nu_{\infty}$, а суммарная энергия электронов, слетающих с грамм-атома равна $Nh\nu_{\infty}$, где N есть число Авогадро, т.е. число молекул в грамм-молекуле или атомов в грамм-атоме. И вот в следующей таблице указаны эти ν_{∞} (в числах волн, укладывающихся на одном сантиметре длины) для элементов первой вертикальной группы:

Методы определения теплот ионизации положительных и отрицательных ионов.

Элементы.	ν_{∞}	J в бол. кал.	J в мал. вод. кал.
Li	43484	123,0	36
Na	41445	117,0	34
K	35036	99,0	30
Rb	33685	95,1	29
Cs	31407	88,6	27

¹⁾ Frank und Hertz, Phys. Zeitschr. 17, 409, 430 (1916); 20, 132 (1919).

системы Менделеева, а также соответствующие им теплоты ионизации J и выраженные как в обыкновенных больш. калориях, так и в малых водород. калориях.

По более новым работам *Haber's* а ¹⁾ и *Fayans's* а ²⁾ эти величины J равны для:

Li	103	больш. к.	или	31	м. в. к.
Na	85	"	"	25	" " "
K	66	"	"	20	" " "
Rb	60	"	"	15	" " "

Как не трудны подобного рода измерения, мы видим, что в полученных цифрах с достаточным приближением можно установить ту закономерность, что теплота ионизации одного элемента является средним арифметическим из теплот ионизации двух соседних элементов.

Гораздо труднее определить теплоту ионизации отрицательных ионов, входящих в состав молекулы. Тут уже прямого способа для ее определения пока найти не удалось, и Борн определяет ее из термохимической теплоты образования данного соединения из элементов, вычитая из алгебраической суммы, какую, как мы знаем, теплота образования собой представляет, постепенно все другие ее составляющие слагаемые, уже нам известные. Прделав это с разными соединениями, содержащими тот же нас интересующий ион, и сопоставив несколько таких независимых определений, мы можем, проверить их между собой и установить некоторую среднюю величину. И вот Борн дает для ионов Cl' , Br' и J' следующие теплоты образования E_{Cl} , E_{Br} и E_J выраженные в больших калориях:

$$E_{Cl}=119 \quad E_{Br}=84 \quad E_J=77$$

Если в определениях теплот ионизации положительных ионов могли оказаться такие резкие различия в цифрах, полученных различными исследователями, то нам понятно, насколько неточны могут оказаться эти цифры Борна для E_{Cl} , E_{Br} и, E_J . По этой причине мы в этих цифрах и не видим той закономерности, что наблюдали до сих пор во всех аналогичных определениях: величина, вычисленная для E_{Br} , не является средним арифметическим из величин E_{Cl} и E_J .

¹⁾ Haber, Verhandl. d. deutsch. Phys. G. 21,750 (1919).

²⁾ Fayans, Verhaudl. d. deutsch. Phys. G. 21.714,723 (1919).

И вот из определенных таким образом слагаемых можно, конечно, составить сумму, которая явится теоретически вычисленной теплотой образования данного соединения. Вычисляя такую сумму, мы при этом исходим из отдельных как бы неподвижных атомов, т. е. как бы находящихся при абсолютном нуле температуры. Если мы примем во внимание теплоту образования элементарных молекул из исходных атомов, а равным образом теплоту образования целых агрегатов из таких молекул, и соответствующие им поправки введем в вычисленную теплоту образования данного соединения из атомов, мы можем теоретически установить теплоту образования данного соединения не из атомов, а из тех агрегатов, в виде которых соответствующие элементы были взяты при взаимодействии, т. е. мы можем вычислить теоретически ту теплоту, что мы знаем из термохимических определений. И вот в самом деле во многих случаях при таких подсчетах получается довольно хорошее совпадение теоретически вычисленной теплоты образования с найденной на опыте.

Возражения против теории Борна.

Однако это еще далеко не всегда говорит в пользу того, что все слагаемые, кои, как мы видели, разными исследователями вычислены,—соответствуют действительности. Ведь, имеется не мало оснований предполагать, что дело образования молекулы происходит вовсе не так, как представляет себе Борн; равным образом не совсем так, как представляет себе тот же Борн, быть может, образуется и кристаллическая решетка. Вспомним те основные взгляды Косселя на ход образования молекулы, по коим восьмерки из валентных электронов обоих соединяющихся атомов остаются между обоими атомами, располагаясь по окружности, перпендикулярной к линии, соединяющей центры обоих атомов. Вспомним далее, как представляют себе кристаллическую решетку *Smits* и *Scheffer*, которые считают, что и в кристалле каждый данный ион, например, ион Na^+ всетаки более связан с одним из ионов Cl^- , чем с другими, и кристалл всетаки определенным образом стяннут не из одних только отдельных ионов, а из целых молекул. Вспомним, наконец, что мы могли представить себе действие, например, того же атома хлора на атом натрия вовсе не так, как представляет себе его Борн, и вовсе так,

что при столкновении обоих этих атомов валентный электрон атома Na, орбита которого отнесена далеко от его ядра, вследствие удара отскакивает на более близкую от него орбиту и только при пересечении этой орбиты орбитой валентных электронов атома хлора образуется электронная восьмерка, размещающаяся между обоими атомами и связывающая их между собой. Если дело происходит так, нам для определения теплоты образования соединения, в данном случае молекулы NaCl не нужно знать теплоту полной ионизации ни положительного иона, ни отрицательного; мы вместо них получим некоторые другие слагаемые, сумма которых также равна теплоте образования соединения. На величине этой суммы—это обстоятельство, быть может, и не отразится вовсе, так как одновременно с некоторым уменьшением расхода энергии на ионизацию атомов, т. е. на перемещение валентных электронов, сократится с другой стороны, быть может, в том же размере и приход, т. е. уменьшится то количество энергии, что соответственно выделяется при электростатическом стяжении ионов между собой.

Если все это так, то напрашивается мысль, для *практических* целей, для целей непосредственного суждения о поведении атома при его взаимодействии с другими атомами, словом, для суждения о химической натуре данного элементарного атома, нельзя ли обойтись без этих детальнейших, пока еще далеко не прочно установленных данных, касающихся энергии ионизации, энергии, соответствующей электростатическому стяжению ионов между собой и т. д., и нельзя ли ограничиться установлением теплового эффекта, что соответствует теплоте образования всякого рода ионов, когда они образуются из исходных элементарных тел, взятых или в парообразном состоянии, т. е. в виде отдельных молекул, или же даже в виде тех агрегатов, какими мы реагирующие между собой элементы знаем при комнатной температуре. Непосредственными *термохимическими* методами эти интересующие нас тепловые эффекты мы определить, конечно, не можем, но мы можем подойти к ним иначе, и, именно, из *электрохимических* данных. Мы в надлежащем месте детально познакомимся с определением так называемых *потенциалов отдельных элек-*

справедливо, что поможет нам разобраться в методах определения той энергии, какую необходимо затратить, чтоб из отдельных ионов получить агрегат данного элементарного тела. Если мы воспользуемся подобным определением только для одного какого-нибудь элемента, например, воспользуемся таким образом установленной энергией обратного получения металлического цинка из ионов Zn^{++} , мы можем определенную таким образом электрическую энергию перечислить в тепловую, выразив ее в тех же, например, малых водород. калориях, и теперь, зная только одну такую величину, мы можем уже из термохимических данных установить термические эффекты, соответствующие всем другим элементам. Мы позднее познакомимся с тем, как делаются подобные пересчеты электрической энергии в тепловую; при таком пересчете мы для грамм-эквивалентного количества ионов Zn^{++} , превращаемого в металлический цинк, получаем тепловой эффект, равный приблизительно 5 мал. водор. калор. То же или во всяком случае очень близкое количество тепла должно, как указывает *Leblanc* ¹⁾, выделяться, когда при химическом взаимодействии грамм-эквивалент металлического Zn превращается в такое же количество ионов Zn^{++} .

Теперь, зная теплоту ионизации грамм-эквивалента металлического Zn в ионы Zn^{++} и зная уже из термохимических данных теплоту образования $ZnCl_2$, равную приблизительно 30 мал. водор. калор., мы можем подсчитать, чему равняется тепловой эффект, соответствующий грамм-эквиваленту газообразного хлора, когда он при обыкновенной температуре переходит в такое же грамм-эквивалентное количество ионов Cl' . Очевидно, он должен быть равен 10 мал. водор. кал. Зная тепловой эффект, соответствующий образованию грамм-эквивалента ионов Cl' , и зная теплоту образования $NaCl$, которая равна 29 мал. водор. кал., мы можем таким же образом подсчитать тепловой эффект, соответствующий теплоте образования грамм-эквивалентного количества ионов Na' из металлического Na, и, именно, он должен быть равен 19 мал. водор. калор. Зная тепловой эффект, соответствующий теплоте образования грамм-эквивалента

¹⁾ Леблан, Учебник электрохимия, стр. 140, Москва 1909.

На и зная теплоту образования NaBr , или NaJ , мы можем подсчитать теплоту образования иона Br' или иона J' и т. д.

Таким образом, мы можем определить постепенно тепловые эффекты, соответствующие, например, всем тем металлам или металлоидам, для которых известны теплоты образования их хлоридов. Если же для какого-либо элемента экспериментальных данных о теплоте образования его хлорида не имеется, мы можем ее подсчитать, пользуясь замеченной нами закономерностью, что теплота образования какого-либо соединения одного элемента с каким-нибудь другим элементом приблизительно равна среднему арифметическому из теплот образования соединений с этим же другим элементом всех соседей первого элемента в периодической системе. Таким образом мы могли, например, вычислить теплоту образования хлористого тория Th Cl_4 в 100 мал. водор. кал. раньше, чем нам стала известна величина, которую на опыте нашел *Ed. Chauvenet* ¹⁾, которая оказалась равной 389,4 больш. кал., т. е. теми же 100 мал. водор. кал., и из этой теплоты образования хлорида нами вычислен тепловой эффект в 15 мал. водор. кал., соответствующий одному заряду в ионе Th'''' . Равным образом нами был теоретически вычислен тепловой эффект в 3 мал. вод. кол., соответствующий отдельному заряду в ионе Ug'''''' , раньше, чем *Mixer* ²⁾ была определена теплота образования UgO_3 , равная 303,9 больш. калор. или 90 мал. вод. кол., из коей для теплового эффекта, соответствующего отдельному заряду иона Ug'''''' вычисляется та же величина в 3 мал. водор. кал.

Следует указать, что приведенный выше метод определения теплот образования отдельных ионов из элементов, основанный на термохимических данных, указан еще *W. Ostwald* ³⁾. Но только этот последний эти теплоты перечисляет из больших калорий в *килоджаули*. Вспомним, что 1 больш. кал. = $4,183 \cdot 10^4$ эрг, а 10^7 эрг = 1 килоджаулю и 1 больш. кал. = 4,183 килоджаулей. Следовательно, все величины тепловых эффектов, определенные

¹⁾ Ed. Chauvenet, Ann. d. Ch. et Phys. [8], 23,425 (1911).

²⁾ Mixer, Amer. Journ. of. Science, [4], 34, 141. (1912).

³⁾ W. Ostwald, Grundriss der Allgemeinen Chemie, стр. 308, Leipzig 1909.

в больш. калор., должны быть при переводе в килоджаули умножены на 4,188. И мы в этом случае имеем нечто обратное тому, чего достигали, выбрав, наоборот, для определения тепловых эффектов мал. водород. калорию, т. е. единицу в 3,375 раз большую, чем обыкновенная большая калория: в последнем случае мы получали относительно большую единицу, что делало излишними всякого рода поправки на изменение теплоемкости, температуры, при какой мы наблюдаем теплоту образования и т. д., так как все подобные поправки сравнительно с этой единицей очень невелики. И вот, только выбрав эту большую единицу, т. е. мал. водор. калорию, мы легко усмотрим, что во всех получаемых нами указанным выше методом теплотах образования положительных и отрицательных ионов из элементов, если только они вычислены для грамм-эквивалентов этих элементов,—мы можем в общем проследить ту же закономерность, какую мы установили для суммарных тепловых эффектов соединений хлористых, бромистых, иодистых и всякого рода других, а именно, что тепловой эффект, соответствующий переходу в ионное состояние грамм-эквивалента всякого элемента приблизительно равен среднему арифметическому из тепловых эффектов его соседей в периодической системе.

Однако при установлении теплот образования разных ионов для сравнения их между собой прежде всего следует выбирать те из них, которые определены во 1-х для высших валентностей атомов исходных элементарных тел и во 2-х определены, исходя из аналогичных соединений, например, тепловые эффекты положительных ионов—из хлоридов, а отрицательных ионов—из натронных соединений, поскольку, конечно, это возможно, так как далеко не для всех элементов известны стойкие хлориды высшей валентности. Например, Pb не дает стойкого $PbCl_4$ или S не дает стойкого соединения SCl_6 , но, например, S дает очень прочное соединение SF_6 и, следовательно, тепловой эффект, соответствующий иону S^{+6} было бы желательно определить из теплоты образования SF_6 ; однако, так как теплота образования этого последнего соединения неизвестна, приходится определить теплоту образования иона S^{+6} из теплоты образования SO_3 . Далее, конечно, следует стараться сравнивать тепловые эф-

факты, установленные для одинаковых физических состояний как исходных элементов, так и полученных соединений; если же это невозможно, то нужно ввести в полученные величины соответствующие поправки. Следует при этом иметь в виду, что наблюдается относительно большая разница в величине теплоты образования не только, если мы берем в одном случае исходные элементы в твердом состоянии, в другом—в жидком или газообразном, или в одном случае соответствующие им соединения получаем твердые, в другом жидкие или газообразные, но даже в том случае, если мы берем в одном случае аморфный исходный элемент, в другом—кристаллический, или получаем в одном случае аморфный продукт, в другом—кристаллический. Нам теперь из всего предыдущего изложения понятно, что аморфное состояние является менее устойчивым состоянием тела, а кристаллическое более устойчивым, и вот это и должно отразиться на тепловом эффекте, так как переход аморфного состояния в кристаллическое и даже одного кристаллического в другое всегда сопровождается выделением тепла. Например, при переходе S ромбической в S моноклиническую выделяется 1 мал. водор. калор. тепла; теплота горения грамма атома аморфного угля на 1 мал. водор. калор. больше теплоты горения того же количества алмаза; отсюда следует, что теплота образования положительного иона C^{+++} на 1 мал. водор. калор. должно быть меньше, если мы ее определим для аморфного угля, чем в случае, если ее определим для алмаза. Теплота образования аморфного фосфорнокислого магния $Mg_3 (PhO_4)_2$ отличается на 24 мал. водор. калор. от теплоты образования той же соли, но кристаллической ¹⁾, т.е. в среднем на 4 мал. водор. калор. на каждый заряд иона Mg^{++} . Нам теперь понятно, что теплоты образования разных ионов, определяемые по теплотам образования кислородных соединений, всегда почти образующих аморфные соединения, должна отличаться от соответствующих теплот образования, что установлены для хлоридов, обыкновенно получающихся в кристаллическом состоянии.

И вот, если мы, приняв во внимание все эти соображения, определим теплоты образования для разных элементов,

¹⁾ Berthelot, Thermochemie, II, 262 Paris. (1897 г.).

мы и установим легко ту закономерность, о которой мы говорили выше и которую мы должны были ожидать *à priori* из всего, что мы теперь знаем о строении атомов элементарных тел. Мы это можем проследить по таблице тепловых эффектов, помещенной дальше.

Раньше, чем приводить эту таблицу, еще раз обратим свое внимание на то, что эту закономерность в теплотах образования мы для положительных ионов можем проследить только, если сравниваем средние тепловые эффекты на один заряд для таких ионов, в коих достигнута *максимальная* валентность, возможная для данного элементарного атома, а отнюдь не какая-нибудь иная. Дело тут в том, что разным валентностям одного и того же элементарного атома должны соответствовать и в действительности соответствуют разные тепловые эффекты. Мы прежде всего должны понять, что последнее должно иметь место и *à priori*, так как сила притяжения между электроном и ядром меняется во 1-х с числом электронов в их кольце и во 2-х с расстоянием кольца от ядра. Из приведенных нами в своем месте схем строения разных атомов мы знаем, что только для первых трех элементов *первого* горизонтального ряда периодической системы большинство исследователей принимают существование одного только кольца валентных электронов; уже относительно 4-го элемента, т. е. углерода и, тем более, относительно азота и кислорода, как мы видели, Ст. Мейер и другие исследователи допускают, что их валентные электроны могут быть разделены на 2 группы: в углероде на две группы в 2 электрона каждая, у азота в 2 и 3, в кислороде в 2 и 4 электрона. В следующих горизонтальных рядах мы уже должны признать различное положение валентных электронов даже у двухвалентной ртути, так как теплота образования первого положительного заряда в атоме ртути резко отличается от теплоты образования второго заряда, как это очевидно при сравнении теплот образования каломели и сулемы.

Тепловые эффекты отдельных зарядов многовалентных ионов.

Все эти различия в свойствах и в теплотах образования каждого отдельного положительного заряда какого-либо элементарного атома, конечно, должны объясняться различием

в силах притяжения соответствующих валентных электронов к ядру. Если эти электроны размещены на одной окружности или на поверхности одной сферы, различия в силе их притяжения к ядру относительно невелики, хотя, конечно, тоже должны иметь место; если же они кроме того расположены в разных кольцах, различие это должно быть уже значительно более резкое. Это естественно должно отразиться на соответствующих этим электронам тепловых эффектах, т.е. на теплоте образования отдельного заряда каждой группы положительных зарядов иона.

Укажем, каким образом мы можем установить различие в тепловых эффектах, соответствующих отдельным группам валентных электронов одного и того же атома. Возьмем, например, ионы Sn^{++} и Sn^{+++} ; для образования первого с атома Sn удалены 2 электрона, для образования второго — 4 электрона. Обычным путем, т.е. из соответствующей теплоты образования мы можем определить теплоту образования иона Sn^{+++} и, следовательно, средний тепловой эффект, приходящийся на каждого из 4 зарядов. Далее из теплоты образования $\text{Sn}^{++} \text{Cl}'_2$ мы можем установить непосредственно тепловой эффект, соответствующий каждому из первой пары валентных электронов: теплота образования $\text{Sn}^{++} \text{Cl}'_2$ равна 80.8 больш. калорий или 24 мал. водор. калор., теплота образования $2\text{Cl}'$ равна 2×10 , т.е. 20 мал. водор. калор.; следовательно, теплота образования иона Sn^{++} из элементарного олова равна 4 мал. водор. калор. и тепловой эффект, приходящийся на каждый заряд этой первой пары равен 2 мал. водор. калор. Но мы можем определить также и тепловой эффект, соответствующий каждому из второй пары положительных зарядов: для этого мы из известной нам теплоты образования $\text{Sn}^{+++} \text{Cl}'_4$, равной 127,3 больш. калор. или около 38 мал. водор. калор., вычтем теплоту образования первых двух положительных зарядов олова, т.е. $2 \times 2 = 4$ мал. водор. калор. и теплоту образования $4\text{Cl}'$, т.е. $4 \cdot 10 = 40$ мал. вод. калор., или всего вычтем 44 мал. водор. калор. Мы получаем остаток, соответствующий теплоте образования второй пары положительных зарядов иона Sn^{+++} и равный $38 - 44 = -6$ мал. водор. кал. Следовательно, тепловой эффект, соответствующий каждому отдельному заряду второй пары, равен -3 мал. водор. кал. В иных случаях, например, в случае Pb мы знаем из термохимических данных теплоту

образования $Pb^{++}Cl_2$, но мы не знаем теплоты образования нестойкого $Pb^{+++}Cl_4$, и вследствие этого приходится теплоту образования второй пары зарядов иона Pb^{+++} определять из теплоты образования соединения $Pb^{+++}O_2$, соединения аморфного, а не кристаллического. Так как тепловые эффекты аморфных соединений по сравнению с кристаллическими всегда больше в среднем на 4 мал. водор. калор. на каждый заряд, мы в конечном итоге получим для каждого положительного заряда второй пары иона Pb^{+++} преувеличенный на 4 мал. водор. калор. тепловой эффект, что и следует иметь в виду в некоторых случаях, в коих, как увидим далее, мы будем пользоваться значениями этих тепловых эффектов для практических целей. В некоторых случаях приходится доискиваться величины тепловых эффектов для зарядов многовалентных ионов только косвенным путем за отсутствием прямых определений теплот образования для соответствующих соединений; например, для пятого, шестого и седьмого зарядов иона Mn^{+++++} , но получаемые при этом значения во всяком случае достаточно определенно характеризуют те различия в тепловых эффектах, которые следует предусматривать теоретически и которые могут приводить к определенным практическим, как мы увидим далее, заключениям.

Но следует отметить, что даже для каждого из двух зарядов даже двух валентных ионов оказалось возможным установить некоторое, а в некоторых случаях довольно значительное различие в их тепловых эффектах, например, для каждого из двух зарядов иона Pb^{++} ; но установить эти различия удалось не прямым термохимическим путем, а исключительно электрохимическим. Из результатов работы *Garrard'a* ¹⁾, произведенной в лаборатории Нернста и касающейся электрических напряжений, необходимых для разложения разных расплавленных солей, можно вычислить разницу в 2 мал. водор. кал. в тепловых эффектах, соответствующих каждому из обоих зарядов иона Pb^{++} ; если конечно, полученные Гаррардом электрохимические данные перечислить на термохимические.

Что касается тепловых эффектов, соответствующих отдельным зарядам отрицательных ионов, то, как мы уже видели, среднюю их величину для каждого иона мы можем определить тем же путем, что для зарядов положительных. Но

¹⁾ *Garrard*, *Zeitschr. f. Anorg. Chem.*, 25, 273 (1900).

величины, соответствующие порознь каждому заряду в многовалентных отрицательных ионах, определить уже значительно труднее, и установить их можно также только из электрических данных. В приводимой таблице тепловые эффекты для отрицательных зарядов приводятся лишь средние, а не соответствующие каждому отдельному заряду порознь.

Таблица тепловых эффектов ¹⁾
(в мал. водор. калор.).

—	H -3	—	—	—	—	—	—	—	—
He 20,5V	Li +18	Be (+9)	B -1 по BCl ₃ +1 1/2 по B ₂ O ₃	+4 C -5 1/2 -7, -6, -5, -4	(+8) N -10 -15, -15, -9, -6, -6.	12 O (-13)	+15 F (-15)		
Ne 16,0V	Na +19	Mg +13	Al +6	+2 1/2 Si -1 (no SiCl ₄) +1 (no SiO ₂)	+3 1/2 Ph -4 -2, -2, -2, -6, -6.	+6 S -7 -6, -6, -6, -9, -9, -9	+10 Cl -13		
Ar 12,0V	K +21	Ca +16	Sc (+10)	Ti +4	V -3 +1	Cr -5 2, 2, 2, 7, 7, -11, -11, -11	Mn -7 7, 7, -12, -12, -16, -16, -16	Fe 2, 2, 2, 1, 1, 1, -2, -7	Co Ni (Cu) 1, 1, 1, 1, 1, -2, -1 -1
Kr (8,0V)	(Cu) (-2)	Zn +5	Ga (+3)	Ge (+1)	As -3	Mo -3	+7 Se (-7)	+6 Br (-12)	Ru Ro Pd (Ag) -1 -1 -6,
Xe (4,0V)	Rb +22 (Ag) (-6)	Sr +18	Y (+13)	Zr (+8)	Nb (+2)	—	-2 Te (-7)	+3 J -10	
	Cs +23	Ba -19	La (+15)	Ce (+10)	—	—	—	—	
		(+1)	(-2)	(-4)	(-6)				
	(+24)	(+20)	Yb (+15)	(+11)	Ta +5	W -2			Os Ir Pt (Au) -5 -10, -11, -11
	(Au) (-10)	Hg -2 -1, -3	Tl (-5) +3, -7, -?	Pb -7 3, 3, -17, -17	Bi (-8) -1, -1, -1, -? -?				
Nt (0,0V)	(+25)	Ra (+21)	Ac (+16)	Th +12	Pa (+7)	Ur +3			

¹⁾ Примечания: 1) Цифры таблицы вычислены по данным, приве-

Присматриваясь к цифрам, установленным в приведенной выше таблице, мы можем прийти к целому ряду важных для разных целей заключений. Мы прежде всего можем констатировать то, на что уже указывали неоднократно ранее, а именно, что тепловой эффект, соответствующий в средней отдельному положительному или отрицательному за-

Выводы, к каким приводит таблица тепловых эффектов.

денным у *Berthelot* (*Thermochimie*, t. II, Paris, 1897 г.) для тех физических состояний, какие свойственны исходным, а равно полученным веществам при обыкновенной температуре и атмосферном давлении; данные Бертело дополнены по новейшим определениям, приведенным у *Traube* (*Grundriss der phys. Chemie*, Stuttgart, 1904), у *Laudolt-Börnstein'a* (*Physikalisch-Chemische Tabellen*, Berlin, 1909), у *Roth'a* (*Handwörterbuch der Naturwissenschaften*, t. IX, Jena, 1913), и в новейшей журнальной литературе (до 1914 г.).

2) Обыкновенным шрифтом обозначены тепловые эффекты, соответствующие положительным зарядам, курсивом—отрицательным.

3) Цифры вычислены из теплот образования хлоридов; где же это было невозможно,—из теплот образования кислородных соединений, и поэтому таблица имеет только относительное значение и отнюдь вполне точной ее считать нельзя.

4) Для С все цифры вычислены по теплотам горения органических соединений.

5) Для отрицательных зарядов S тепловые эффекты вычислены также по теплотам горения соответствующих органических соединений.

6) Для положительных зарядов Cl цифры вычислены по данным *Roth'a* для теплоты образования HClO_4 .

7) Для Ti цифра вычислена из теплоты образования TiO_2 , определенной *Mixter'ом* (*Zeitsch. f. anorg. Chemie* 74, 122, 1910 г.).

8) Для V по *Mixter'у* вычисляется для положительных зарядов +1 (*Amer Journ. of Science* [4], 34, 141), по *Martin'у* —3 (*Zeitsch. f. angew. Chemie* 2, 5, 56, 1902 г.).

9) Для отрицательных зарядов Se тепловой эффект вычислен по данным *Rolla* для H_2Se (*Att. Acad. d. Lincei*, 21, 272).

10) Для Mn цифры взяты у *Berthelot*, *Traube*, *Roth'a* и *Mixter'a* (*Amer. Journ. of Science* [4] 30, 193, 1910 г.).

11) Для Mo цифры вычислены по *Mixter'у* (*Amer. Journ. of Science* [4], 28, 10, 1910).

12) Для Wо цифры вычислены по *Weiss'у* (*Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 65, 269, 338, 397, 1911 г.).

13) Для Th цифры вычислены по *Chauvenet* (*Ann. de Phys. et Chim.* [3] 23, 415, 1911 г.).

14) Для Uг цифры вычислены по *Mixter'у* (*Amer. Journ. of Science* [4] 34, 141).

15) В скобках указаны цифры, вычисленные теоретически, без скобок—цифры, вычисленные из имеющихся в литературе опытных данных.

ряду атома одного элемента, является средним арифметическим соответствующих тепловых эффектов соседних по таблице элементарных атомов того же ряда или той же вертикальной группы, причем по своим тепловым эффектам элементы рядов Cu, Ag и Au (т. е. 5-го, 7-го и 11-го) резко отличаются от элементов других рядов; однако и в этих тепловых эффектах наблюдается определенная закономерность. Далее мы можем видеть, что тепловые эффекты, соответствующие отдельным зарядам положительных ионов, имеют знак +, коим в термохимии обозначается выделение тепла, если речь идет о *типичных* металлах, каковы щелочные, щелочно-земельные металлы, а равно так называемые *неблагородные* металлы, как Al, Zn, Mn, Fe, Sn, Pb и т. п.; наоборот, для полублагородных металлов, каковы Cu или Hg, и, в особенности, для благородных, как Ag, Au, Pt, мы констатируем неизменно в тепловых эффектах знак —, каковым знаком обозначается поглощение тепла. То же всегда имеет место в тепловых эффектах, соответствующих положительным зарядам металлоидов, каковы Cl, Br, J, S, Ph, C и т. д.

Тепловые эффекты соответствующие отрицательным зарядам типичных металлоидов, наоборот, всегда имеют знак + и разве только отрицательным ионам менее типичных металлоидов, каковы As''' и Sb''', соответствуют тепловые эффекты, имеющие знаки—. Для отрицательных ионов металлов мы соответствующих термохимических данных не имеем; между тем, например, в *амальгамах* ртуть, конечно, входит в виде отрицательного иона, точно также в молекуле всякого соединения двух металлов между собой, выкристаллизовывающегося в разного рода металлических сплавах, естественно, один металл входит в виде положительных ионов, а другой в виде отрицательных.

Отсюда мы можем сделать такого рода определение, что такое металл и что—металлоид. *Металлом* является такой элемент, который, вступая в какое-либо соединение, образует положительные ионы, *выделяет* при этом определенное количество тепла; *металлоидом*—такой элемент, атом которого, входя в соединение в виде положительного иона, *поглощает* тепло. Наоборот, входя в соединение в виде отрицательного иона, атом металлоида *выделяет* тепло, а атом металла, надо полагать, *поглощает* тепло.

Во многовалентных ионах тепловые эффекты, соответствующие отдельным зарядам, часто резко различаются между собой, т. е., выражаясь на обычном химическом языке, мы должны сказать, что отдельные единицы валентности во многовалентных атомах, судя по соответствующим им теплотам образования, отнюдь не всегда одинаковы. Даже относительно атома углерода мы должны сказать, что его 4 единицы валентности, судя по их теплоте образования, отнюдь не одинаковы, как это принято думать в ортодоксальной органической химии. Для многовалентных элементарных атомов, например, Cr или Mn мы можем установить, что сначала, т. е. при образовании ими своих первых положительных зарядов, они выступают в качестве типичных металлов, так как образование ионов Cr⁺⁺⁺ или Mn⁺⁺ сопровождается выделением относительно большого количества тепла: по 2 мал. вод. калор. для каждого из трех зарядов иона Cr⁺⁺⁺ и по 7 мал. водор. кал. для каждого из двух зарядов иона Mn⁺⁺, но при дальнейшем отщеплении электронов с иона Cr⁺⁺⁺ или иона Mn⁺⁺ уже имеет место поглощение тепла, и мы получаем ионы металлоидного характера Cr⁺⁺⁺⁺ и Mn⁺⁺⁺⁺, соответственно аналогичные иону S⁺⁺⁺⁺ или ионам Cl⁺⁺⁺⁺, Br⁺⁺⁺⁺ или J⁺⁺⁺⁺. Мы увидим позднее, как мы этим важным обстоятельством воспользуемся, чтоб предусматривать и предсказывать поведение разных ионов в процессах окислительных и восстановительных.

Если мы поместим последовательно в ряд все элементы по нисходящим величинам соответствующих им тепловых эффектов их положительных ионов, мы получим уже знакомый нам ряд напряжений элементов:

K+21, Na+19, Ba+19, Li+18, Sr+18, Ca+16, Mg+13, Al+6, Zn+5, Cd+3, Fe+2, Sn+2, Pb+2, Co+2 и +1, Ni+1, H-2, As-3, Sb-4, Cu-1 и -4, Hg-6(?), Ag-6, Pt-9, Au-10.

Таким образом мы можем связать ряд напряжений с периодической системой элементов, в то время как раньше он, казалось, ни в каком соотношении с этой системой не стоял.

Далее мы можем теоретически с достаточной точностью подсчитать теплоту образования более сложных молекул, для чего стоит только просуммировать тепловые эффекты, соответствующие зарядам отдельных ионов, входящих в состав этой молекулы, так как, мы это уже знаем, в каждый такой

тепловой эффект в виде отдельного слагаемого уже входит кроме теплового эффекта, соответствующего теплоте отщепления или присоединения электрона, также и средний тепловой эффект, соответствующий электростатическому стяжению получающегося при этом заряда с зарядом противоположного знака любого другого иона. Таким образом, например, для фосфорно-кислого Na мы можем вычислить следующую теплоту образования:

$$3 \text{ Na}^{\cdot} = 3 \times 19 = 57$$

$$4 \text{ O}'' = 4 \times 2 \times 12 = 96$$

$$1 \text{ Ph}^{\dots\dots} = 5 \times (-4) = -20$$

Всего 133 мал. вод. калор.

Найдено на опыте 452,4 бол. калор. = 134. мал. водор. калор.

Особенно большое значение это последнее обстоятельство имеет для теоретического вычисления теплот образования органических соединений, так как, зная эти последние, мы можем вычислить соответствующие разным органическим соединениям теплоты образования, а затем и их теплоты горения, и эти величины хорошо в громадном большинстве случаев сходятся с найденными на опыте.

Мы можем на основании таблицы тепловых эффектов вывести еще ряд полезных заключений, но с ними мы будем знакомиться постепенно в дальнейшем изложении.



ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Химический процесс и равновесие.

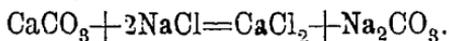
Мы получили понятие о строении элементарных атомов, об образовании положительных и отрицательных ионов и, наконец, о соединении этих ионов в сложные системы или молекулы. Теперь мы должны выяснить себе, каким образом и в силу чего могут взаимодействовать между собой разнородные молекулы. При взаимодействии двух видов молекул, т. е. двух видов вещества, вместо них могут получаться новые молекулы или новые виды вещества; следовательно, мы имеем тут дело с химическим процессом. Мы уже знаем, что причиною химического процесса, равно как и всякого свободно протекающего в природе процесса, является общее в природе стремление к возможному уменьшению напряжения всяких видов энергии, сопровождающемуся обыкновенно частичными переходами одних видов энергии в другие, обыкновенно в тепловую. Так мы смотрим на причину всяких процессов, в том числе и химических. Исходя из этого положения, мы и должны теперь выяснить причину взаимодействия разнородных молекул, ведущего к образованию новых молекул.

Прежние взгляды на причины химических процессов между молекулами.

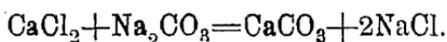
Мы уже указывали, что вопрос о причинах химических процессов с древнейших времен занимал умы исследователей, и взгляды на эти причины менялись неоднократно. Небесполезно для лучшего усвоения современных нам взглядов бегло ознакомиться со взглядами прежних времен. И древние философы, и целый ряд ученых 17-го, 18-го и 19-го веков искали причину химических процессов в специальном свойстве элементов, которое еще алхимики называли *химическим средством*, и, если при взаимодействии двух уже

готовых соединений, например, молекул АВ и CD—происходит процесс, так называемая *реакция обменного разложения* с образованием соединений AD и СВ, то еще шведский ученый *Bergmann* в 18-ом веке об'яснял это тем, что, следовательно, сродство между А и D больше, чем между А и В, а между С и В больше, чем между С и D. Но уже этот самый Бергманн, а, впрочем, несколькими годами до него *Wentzel*, впервые обратил внимание на то, что при образовании химического соединения важна не только природа реагирующих тел, но также и их количества, вернее, их относительные количества. Венцель заметил, что, если какой-нибудь металл опустить в кислоту, то время, в течение которого он растворяется, зависит не только от сорта кислоты или от ее природы, но в немалой степени также и от ее крепости или концентрации. Чем крепче кислота, тем скорее идет процесс растворения металла. Отсюда он делает важный вывод, что „*химическое действие пропорционально количеству вещества, принимающего участие в реакции*“.

Но гораздо основательнее и подробнее учение о значении количеств реагирующих тел было развито в самом начале 19-го столетия французским ученым *C. E. Berthollet*. Последний шел чисто-эмпирическим путем; он обратил внимание на большие количества соды, встречающиеся в Египте у берегов соленых озер, и пришел к заключению, что образование их следует об'яснять только действием поваренной соли на известняки CaCO_3 , из которых образованы ложе или берега таких озер. Следовательно, тут в природе происходит процесс:



Процесс этот прямо противоположен тому процессу, который легко и скоро мы можем проделать в лаборатории, если будем на хлористый кальций CaCl_2 действовать содой:



Это наблюдение привело Бертолле к заключению, что не сила большого или малого сродства между элементами ведет к появлению процесса, но всего больше для процесса и для того или иного его направления имеют значение количества отдельных действующих между собой тел, т.-е., как

он говорил, „избыток количества компенсирует большую слабость средства“. Таким образом, по Бертолле, химический процесс может пройти как в одном направлении, так и в обратном и по мере накопления тел, получающихся в результате процесса, они начинают действовать между собой в обратном направлении, стремясь снова образовать исходные тела, и в конце концов устанавливается равновесие между теми и другими.

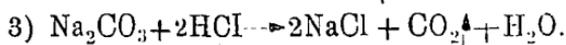
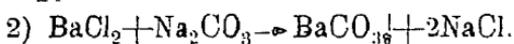
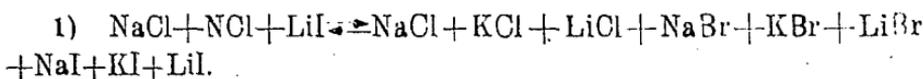
Далее Бертолле первый обратил серьезное внимание на значение для химической реакции физического состояния действующих и получающихся тел. Как он выражался на тогдашнем научном языке, „для хода химического процесса существенное значение имеет большее или меньшее сцепление (cohésion) частиц, ведущее к появлению осадка, а также большая или меньшая эластичность (élasticité) получающихся частиц, ведущая к выделению газа“.

Все заключения, которые Бертолле вывел из своих наблюдений, легко могут быть обобщены в виде следующих эмпирических правил, известных под названием *законов обменных разложений Бертолле*: если два или несколько химических соединений встречаются между собой в смеси, они вступают в химическое взаимодействие между собой, и при этом получают все комбинации, какие только могут образоваться из элементов или групп, составляющих исходные соединения; но если в результате такого химического превращения получается комбинация, выпадающая в виде твердого осадка или выделяющаяся в виде газа, то процесс идет в сторону образования осадка или газа и идет до тех пор, пока только будут выделяться или могут выделяться такие осадки или газы.

Таким образом, если мы на раствор хлористого натрия NaCl будем действовать бромистым калием KBr , получатся четыре возможных тут комбинации: NaCl , KBr , NaBr , KCl . Если прибавим к исходным двум соединениям еще третье — подистый литий, LiI , мы получим девять возможных комбинаций: NaCl , KCl , LiCl , NaBr , KBr , LiBr , NaI , KI , LiI . Но, если мы на хлористый барий BaCl_2 действуем содой Na_2CO_3 , то, так как одна из образующихся при этом комбинаций, а именно углекислый барий BaCO_3 , нерастворима в воде, то процесс идет в сторону образования, именно, этой комбина-

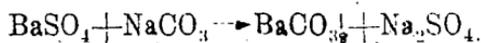
ции и образуются соединения—углекислый барий $BaCO_3$ и хлористый натрий $NaCl$: одного или обоих взятых соединений может при этом не оставаться вовсе. Наконец, если мы на соду Na_2CO_3 действуем соляной кислотой HCl , то процесс идет в сторону образования поваренной соли $NaCl$ и угольной кислоты H_2CO_3 , распадающейся сейчас же на газообразный углекислый газ CO_2 и воду H_2O .

Мы можем следующими уравнениями изобразить приведенные три процесса:

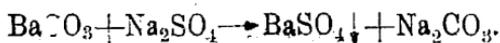


Мы в этих уравнениях горизонтальными стрелками обозначаем возможное направление реакции, а вертикальной стрелкой, опущенной вниз,—образование осадка и вертикальной стрелкой, направленной вверх,—выделение газа.

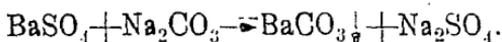
Более 60 лет законы Бертолле удовлетворяли химиков, и, в сущности, в общих чертах эмпирические законы эти годны для выяснения направления химического процесса и поныне. Однако, в свое время законы Бертолле большого к себе внимания не привлекли и, именно, потому, что они уже слишком выдвигали вперед значение массы и почти вовсе не считались с важным значением *химического средства*. Кроме того имеются факты, которые на первый взгляд как будто противоречат отдельным статьям этих законов. Как, в самом деле, с точки зрения законов Бертолле объяснить возможность такого процесса?



Получающееся в результате этой химической реакции соединение $BaCO_3$ несомненно лучше растворяется, чем взятое в реакцию соединение $BaSO_4$, или, выражаясь на языке Бертолле, мы должны сказать, что $BaCO_3$ обладает меньшим сцеплением—*cohésion*, чем $BaSO_4$. Нам совершенно понятен, с точки зрения законов Бертолле, не этот процесс, а обратный, который тоже не трудно осуществить, а именно:



И вот, в конце 60-х годов прошлого столетия два норвежских исследователя *Guldberg и Waage* вновь подтвердили су- Закон действующих масс Гульдберга и Вооге.
 щественное значение для направления химической реакции *количеств* или, как они выразились, *действующих масс*: взятых в дело веществ, но они при этом в отличие от Бертолле обратили внимание на все значение природы действующих тел и *внешних условий* этого действия. Сущность ясно сформулированного ими закона *действующих масс* сводится к тому, что при всяком химическом взаимодействии *отношение произведения масс или концентраций* взятых веществ к *произведению масс или концентраций* полученных веществ является величиной постоянной, зависящей от природы взятых соединений и от внешних условий (температуры и давления). С установлением такого закона нам совершенно понятна возможность приведенного выше процесса:



В самом деле, если мы массы взятого сернокислого бария BaSO_4 обозначим буквою *a*, взятой соды Na_2CO_3 буквою *b*, полученного углекислого бария BaCO_3 буквою *c* и сернокислого натрия Na_2SO_4 буквою *d*, то по закону Гульдберга и Вооге мы имеем:

$$\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = K$$

Буквою *K* обозначается постоянная величина, так называемая *константа*, зависящая от природы взятых тел и от внешних условий, при которых происходит процесс.

Нам теперь понятно, что, если мы в реакцию возьмем большую массу реагента, в данном случае соды, т. е. возьмем большое *b*, то с увеличением числителя должен увеличиться знаменатель, так как отношение обоих должно быть равно постоянной величине *K*; если же должен непременно увеличиться знаменатель, то это значит, что должны увеличиться массы получающихся соединений, или, иначе говоря, что реакция должна пойти в сторону образования углекислого бария и сернокислого натрия. Если же, наоборот, мы в дело возьмем большое *d*, т. е. увеличим массу сернокислого натрия Na_2SO_4 , результатом такого увеличения будет обязательное увеличение *a* и *b*, т. е. масс сернокислого бария

$BaSO_4$ и соды Na_2CO_3 , или химический процесс пойдет в обратном направлении.

Как мы уже указали, законы Бертолле, в особенности после того как они были дополнены законом Гульдберга и Вооге, совершенно применимы и ныне для общей характеристики химического процесса и для суждения об его направлении. Мы только должны научиться теперь на такие вопросы о направлении процесса давать ответы в современном нам освещении. Мы должны показать, что эти первоначально эмпирические законы нам понятны с общей нашей теоретической точки зрения, что они являются постулатами из тех основных законов естествознания, с которых мы начинаем изучение любой отрасли науки о природе, в том числе и химии.

Приступая к изучению современных

Понятие о процессе и равновесии в системе из разных молекул.

взглядов на химические процессы между разнородными молекулами, мы ограничимся примерами таких процессов, в результате которых в состав новых молекул

входят те же виды или сорта ионов, какие составляли прежние молекулы. В таких процессах ионы только меняют свои места, только комбинируются в ином порядке, но сами остаются совершенно такими же, какими были, т.е. не меняют ни числа присущих им зарядов, ни их знака; так, например, при действии гидроксида калия $K'O''H'$ на соляную кислоту $H'Cl'$, оказывается, образуется хлористый калий $K'Cl'$ и вода $H'O''H'$; при действии хлористого бария $Ba''Cl''$ на соду $Na_2C''''O''_3$ образуется углекислый барий $Ba''C''''O''$ и $2Na'Cl'$. Мы видим, что ни один ион не изменился, но ионы обменялись местами; в первом примере ион K' занял место H' , во втором ион Ba'' —место иона Na' . Первое, что приходит нам в голову, когда мы обдумываем сущность такого процесса, это—что, если один ион стал на место другого, значит, первый *сильнее* второго; например, ион K' сильнее иона H' и поэтому вытесняет его из соляной кислоты, а Ba'' сильнее иона Na' и поэтому становится на его место в соде Na_2CO_3'' . Так обыкновенно и теперь объясняет себе причину подобных процессов громадное большинство начинающих изучение химии. Но подобное объяснение совершенно неправильно, так как оно совершенно упускает из

вида, что, если K' становится на место H' в соляной кислоте, то наоборот, и этот последний становится на место K' в $K'O''H'$; если Ba'' вытесняет 2 Na' из соды Na'_2CO'' , то и эти последние вытесняют Ba'' из хлористого бария $Ba''Cl'_2$. Таким образом, никого из них нельзя считать ни сильнее, ни слабее конкурента. Мы теперь знаем, что причину процесса должно искать совсем в другом: здесь процесс происходит на основании уже знакомого нам основного закона природы и именно закона дегградации и превращения энергии. И очевидно, что при образовании новой комбинации обязательно имеет место понижение или падение напряжения какого-либо вида энергии по сравнению с напряжением этой же формы энергии, какое имело место в первоначальной комбинации молекул. Одновременно с этим происходит и превращение этой формы в другие, а именно, обыкновенно, в энергию тепловую.

Во всяком случае исходные комбинации взятых молекул вместе с новыми комбинациями образуют одну систему, а пока в этой системе происходит процесс, т.е пока идет постепенно уменьшение количества старых молекул и накопление новых, — мы должны думать, что в отдельных частях этой системы напряжение какой-нибудь формы энергии неодинаковое. Процесс прекратится тогда, когда во всех частях нашей системы выравняется напряжение этой формы энергии; в этом случае говорят, что система пришла в равновесие.

Итак, равновесием системы мы называем такое состояние системы, когда отдельные части ее находятся рядом, так сказать, бок о бок, несколько не изменяясь, словом, когда между отдельными частями системы не происходит никаких изменений, никакого процесса.

Раньше, чем перейти теперь к изучению условий, влияющих на ход химического процесса и на устаконивание равновесия в системе, разберемся в двух

Системы гомогенные
и негомогенные.
Фазы системы.

возможных видах систем, научимся классифицировать системы. Надо различать системы гомогенные и системы негомогенные. Системой гомогенной называется такая система, отдельные части которой совершенно одинаковы или равны по своим как физическим, так и химическим свойствам.

Обратим внимание, что, говоря о равенстве или тождестве химических свойств, мы вовсе не говорим, что вся система во всех своих частях должна быть составлена из одного какого-либо химического индивидуума; система может представлять собой агрегат из многих разнородных индивидуумов или молекул, но при этом, однако, необходимо, чтобы во всех своих частях система состояла из одного и того же агрегата, одной и той же смеси индивидуумов, и чтобы физическое состояние всех частей было тоже строго одинаковое, т. е. чтобы система вся была или твердая, или жидкая, или газообразная.

Наоборот, системой негомогенной мы называем такую систему, отдельные части которой не равны, не тождественны по своим физическим или химическим свойствам, и, что особенно важно заметить,—эти отдельные части негомогенной системы всегда должны иметь отдельные пограничные плоскости, отделяющие их от других частей той же системы. Такие отдельные части негомогенной системы, характеризующиеся особыми от других частей физическими, химическими, или одновременно теми и другими свойствами вместе и имеющие при этом отдельные, особые пограничные плоскости, называются *фазами* негомогенной системы.

Такие отдельные фазы одной и той же системы могут быть без труда механически отделены одна от другой. Самый простой пример негомогенной системы, содержащей несколько фаз, мы имеем в системе—*лед, жидкая вода и пар*. В этом случае система составлена из одного и того же химического индивидуума—воды, но она выступает тут в трех фазах, отличающихся между собой физическими свойствами и пограничными плоскостями. При атмосферном давлении и 0°Ц. температуры (точнее, при—0,007°Ц.) такая система может существовать, т. е. могут существовать все отдельные ее фазы, не пропадая, бок о бок, рядом одна с другой. В этом случае говорят, что *негомогенная система находится в равновесии*. Другой случай негомогенной системы имеем в насыщенном растворе, например, поваренной соли в воде: при определенном давлении и определенной температуре мы можем одновременно иметь в закрытом сосуде на дне его твердую поваренную соль, далее—раствор поваренной соли в воде и, наконец, поверх раствора—водяной пар. Мы и тут

имеем три отдельных фазы негомогенной системы с различными физическими свойствами и пограничными плоскостями, т. е. твердый лед, жидкий раствор и газообразный пар, но химический состав всех фаз различен, причем в твердой мы имеем отдельный индивидуум NaCl , в жидкой—агрегат или смесь из двух разных химических индивидуумов, поваренной соли и воды, и, наконец, в газообразной фазе мы имеем опять отдельный химический индивидуум—воду. Приведем еще третий пример негомогенной системы, состоящей из углекислого кальция (известняка или мрамора), из окиси кальция (негашеной извести) и углекислого газа. Тут имеем систему тоже трехфазную и притом из трех отдельных химических индивидуумов; обратим внимание, что в этом случае мы имеем дело с системой из двух твердых фаз и одной газообразной. Вообще, мы можем себе представить одновременное существование в системе скольких угодно твердых и жидких фаз, но всегда может существовать только одна газообразная фаза; по самому существу своему газ не может состоять из двух фаз, так как всякие два газа неизбежно должны сейчас же смешаться и образовать одну единственную фазу. Прибавим еще, что всякая гомогенная система является с этой точки зрения системой однофазной; таким образом, всякий раствор представляет собой гомогенную однофазную систему; но, например, молоко является системой негомогенной двухфазной; сепаратором мы можем механически отделить жир от остальной жидкости, т. е. разделить обе фазы этой системы.

Вернемся теперь к так называемым реакциям между двумя видами раз-

Химический процесс и равновесие в гомогенной системе.

родных молекул и прежде всего рассмотрим, каким образом, с точки зрения современных учений, мы можем объяснить себе ход таких процессов в системе гомогенной. Главным образом мы должны установить при этом условия, при которых такой процесс должен закончиться, т. е. когда в этой гомогенной системе установится равновесие. Будем, например, раствором соли АВ действовать на раствор соли CD. Мы знаем, что молекулы во взятой жидкости обладают довольно большим напряжением энергии в виде определенного количества движения; молекулы несутся с большой скоростью в том объеме, кото-

рый жидкость занимает. Скажем, например, что мы растворили a молекул соли АВ и b молекул соли CD в определенном объеме растворителя; когда мы смешаем оба раствора, то понятно, что несущиеся в растворе с большой скоростью молекулы неизбежно должны встречаться, ударяться одна о другую, причем одновременно должны действовать две силы: сила электростатического притяжения, стягивающая оба иона каждой молекулы воедино, и сила удара, стремящаяся их раз'единить и зависящая от того напряжения энергии, какой несущиеся молекулы обладают. При встрече двух молекул может случиться, что одна молекула целиком отскочит от другой, но возможно и то, что молекулы как бы расколются на две свои половины и вместо двух целых молекул мы теперь получим четыре куска, представленные каждый каким-нибудь из ионов А, В, С, D. Тотчас после удара ионы с противоположными зарядами должны опять стянуться, как того требует закон Кулона. Дело—просто случая, какие половины или какие ионы стянутся; но стянутся те ионы противоположного заряда, которые случайно окажутся между собой ближе, так как сила притяжения обратно пропорциональна квадрату расстояния между ионами. Мы теперь можем получить как прежние молекулы, так и новые, т. е. одновременно мы получим молекулы АВ, СВ, AD и CD, как того требует закон Бертолле.

Но разберемся в ходе процесса дальше. Мы понимаем, что сразу, в единый момент первоначально взятые молекулы не могут столкнуться, удариться или, как выражаются, прореагировать между собой. Вообще мы во взятом процессе можем говорить о *скорости*, с какой он протекает, взяв по аналогии это выражение из механики. Скорость химического процесса определяется количеством прореагировавших в единицу времени молекул. Укажем при этом попутно, что процессы могут происходить с самой разнообразной скоростью; процессы, выбранные в аналитической химии для того, чтобы могло быть обнаружено присутствие того или другого элемента, идут в большинстве случаев почти моментально, т. е. с колоссальной скоростью, но иные—довольно медленно и продолжаются несколько часов и более; процессы, имеющие место в природе при образовании разных горных пород, идут и сотни, и тысячи и более лет. Легко

понять, что как в процессе, взятом нами для примера, так и во всяком другом скорость процесса зависит прежде всего от количества взятых тел или от концентрации их, т.е. от количества молекул, приходящихся на единицу объема реагирующей смеси. Таким образом, в начальном моменте реакции, если концентрация молекул АВ была a , концентрация молекул CD была b и если начальную скорость реакции назовем v , то $v = a \cdot b$. Но такое выражение скорости реакции было бы неправильно; при разных внешних условиях, при которых происходит наш процесс, скорость зависит не только от концентрации взятых тел. В самом деле, мы хорошо понимаем, что, чем больше температура взятой смеси, тем будет больше количество движения несущихся в ней молекул и чаще их встречи, удары, и тем больше будет скорость реакции. Сама природа взятых тел тоже влияет на скорость реакции: для разных первоначально взятых тел при равных концентрациях и равной температуре скорости отнюдь не равны, так как напряжение энергии, которым обладают взятые в дело молекулы, различно для различных тел. Общее значение всех этих факторов, влияющих на ход химического процесса для каждой данной смеси, является таким образом величиной постоянной, и обыкновенно обозначается буквой k , которую можно определить опытным путем. Таким образом скорость реакции $v = k \cdot a \cdot b$.

Но это будет только первоначальной скоростью; в следующий момент, когда определенное количество молекул уже встретилось и прореагировало с определенным количеством других молекул, встречаться, ударяться, реагировать может уже меньшее количество молекул; в третью единицу времени еще меньшее и т. д., и т. д.; процесс наш должен постепенно замедляться и поэтому, говоря о скорости, мы можем говорить о скорости только в определенный момент. С другой стороны, по мере хода реакции, т.е., в данном случае, по мере уменьшения количества взятых молекул АВ и CD, — количества новых молекул, т.е. молекул AD и CB все будут увеличиваться и увеличиваться; эти новые молекулы тоже должны обладать определенным напряжением энергии, хотя совершенно иным, чем взятые; они тоже должны носиться в той же жидкости, тоже могут встречаться, ударяться, реагировать; они начнут вновь образовывать исходные моле-

кулы, т.е. молекулы АВ и CD, и, чем дальше, тем этот обратный процесс пойдет сильнее, так как новых молекул станет все больше и больше. Мы и в этом случае, т.е. в этом обратном процессе, тоже можем говорить об его скорости, которая опять для каждого момента может быть выражаема таким же общим выражением $v_1 = k_1 \cdot c \cdot d$, где c и d — концентрации новых молекул, накопившихся к рассматриваемому моменту, а k_1 константа, зависящая от природы получающихся тел и от внешних условий. Не трудно понять, что в конце концов должен наступить такой момент, когда напряжение энергии остающихся еще старых исходных молекул сравняется с напряжением вновь образующихся, и тогда скорости процессов в обоих направлениях сравняются между собой, v будет равно v_1 и тогда $k \cdot a \cdot b = k_1 \cdot c \cdot d$. Когда такой момент наступает, говорят, что система пришла в *кинетическое или подвижное равновесие*. При наступлении такого равновесия напряжение энергии во всех частях нашей системы, конечно, будет одинаковым. Не трудно уравнению $k \cdot a \cdot b = k_1 \cdot c \cdot d$ придать такой вид:

$$\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = \frac{k_1}{k}$$

Постоянная величина k , деленная на постоянную же величину k_1 , дает новую постоянную, скажем, K , которая называется *константой равновесия*. Получаем выражение $\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = K$, т.е. то самое уравнение, которое выражает собой уже знакомый нам закон Гульдберга и Вооге.

Мы познакомились теперь с условиями прохождения химического процесса и, главное, с условиями наступления равновесия в системе гомогенной. Гораздо сложнее на первый взгляд разобраться в этих условиях, когда речь идет о системе негомогенной. Чтобы лучше усвоить себе установленные при этом законы или правила, нам необходимо познакомиться с некоторыми новыми для нас понятиями, выработанными прежде всего и главным образом по отношению к негомогенным системам.

Мы разумеем понятие о *компонентах* и *свободах*, которыми характеризуется всякая негомогенная система. *Компонентами* негомогенной системы называются те из составляющих

Компоненты и свободы негомогенной системы. Правило фаз.

Мы познакомились теперь с условиями прохождения химического процесса и, главное, с условиями наступления равновесия в системе гомогенной. Гораздо сложнее на первый взгляд разобрать-

эту систему тел или химических соединений, количества которых совершенно не зависят от количества других тел, входящих в состав этой же системы. Отсюда ясно, что кроме так называемых компонентов в состав системы могут входить и такие тела, которые нельзя назвать этим именем. Мы это всего лучше усвоим на примерах: в негомогенной системе, состоящей из CaO , CO_2 и CaCO_3 , мы можем только два тела назвать компонентами, хотя, как видим, всех тел, составляющих эту систему, или, как их иногда называют, всех *конституентов* имеется три; из этих трех только два, например, CaO и CO_2 могут порознь изменяться в своих количествах совершенно независимо от количества двух других конституентов; количество же третьего, в данном случае CaCO_3 , вполне зависит от количества первых двух. Чем больше количество взятых CaO или CO_2 , тем соответственно больше и количество CaCO_3 . И только первые два тела CaO и CO_2 мы должны считать компонентами этой системы.

Но, говоря о негомогенной системе, мы должны считаться еще с одним фактором, именно, с количеством тех внешних условий, которые могут влиять на условия существования системы, на установление или уничтожение в ней равновесия. Обыкновенно имеются в виду только температура, давление и объем, в которых находится система; другие же условия, как, например, напряжение магнитное, электрическое, световое и т. д., под которыми находится система, во внимание не принимаются, так как молчаливо признается, что эти внешние условия существования, а иногда, впрочем, и объем системы—остаются неизменными.

Те из этих переменных величин температуры, давления и объема, которые не должны быть обязательно фиксированы ранее при определении условий существования негомогенной системы, которые мы можем, так сказать, свободно изменять без того, чтоб уничтожалась возможность существования этой системы в равновесии, предложено называть *свободами* негомогенной системы. Мы позднее поймем, откуда взялось такое странное на первый взгляд название. И вот, как показал американский профессор *J. W. Gibbs*¹⁾, между

¹⁾ J. W. Gibbs, Trans. Connect Akad. 35, 108 и 343, (1873—1876).
Bakhuys Roozaboorn, Bedeutung der Phasenlehre, Leipzig 1900.
Findlay, The Phase Rule, London 1910.

количествами фаз, имеющимися в находящейся в равновесии негомогенной системе, количеством компонентов, в ней содержащихся, и количеством этих свободно изменяющихся в своей величине переменных или, иначе, количеством свобод,—всегда существует определенная связь. Джипс вывел следующее уравнение, характеризующее эту связь между фазами, компонентами и свободами:

$$F = C - 2 + P,$$

где F есть количество этих свобод, C —количество компонентов и P —количество фаз. Эта формула характеризует собой обобщение, известное под названием *правила фаз* Джипса. Обратим внимание, что, говоря о количестве свобод, компонентов и фаз, мы имеем в виду только числа этих фаз, компонентов и свобод, а отнюдь не те величины, что их характеризуют, каковы, например, градусы температуры, атмосферы давления, или кубические сантиметры объема. Мы всего лучше разберемся в том, что выражает собой это правило фаз, на нескольких примерах.

Возьмем простейшую из негомогенных систем, а именно, систему, состоящую из одного единственного компонента—воды, но в трех фазах: льда, жидкой воды и пара. В этом случае $C = 1$, а $P = 3$; по уравнению правила фаз, $F = C + 2 - P$, вычисляем, что $F = 0$. Это значит, что ни одно из обычных физических условий существования системы, т.е. ни температура, ни давление, ни объем не могут свободно изменяться в своей величине; или, иначе говоря, такая негомогенная система может существовать только при строго определенных температуре, давлении и объеме, а отнюдь не при разных. Возьмем теперь другую негомогенную систему из того же единственного компонента—воды, но не из трех, а только из двух фаз, например, из жидкой воды и пара. В этом случае $C = 1$, а $P = 2$, тогда $F = 1$. Это значит, что одно из переменных физических условий или одна из свобод может свободно изменяться в своей величине без того, чтобы при этом, так сказать, рушилась эта система. Мы, например, эту систему из воды и пара можем иметь при разных температурах, свободно нами выбранных, но, если мы свободно выбрали температуру, то другие физические условия, т.е. давление и объем должны быть взяты строго

определенные, а не произвольные. Таким образом система эта может, как выражается Джипс, иметь одну свободу или, как иногда говорят, степень свободы этой системы равна единице. Система гомогенная из той же воды, содержащая одну только фазу, может иметь уже две свободы; мы можем, например, пар, отдельно взятый, представить себе одновременно при самых разнообразных температурах и давлениях, но при определенном тогда объеме или при разнообразных объемах и температурах, но при определенном давлении или, наконец, при разных объемах и давлениях, но при одной определенной температуре.

Другим примером системы с одним компонентом может служить нейтральная сера. Мы знаем, что сера может существовать в четырех разных видоизменениях или фазах: двух кристаллических (ромбической и моноклинической), жидкой и наконец парообразной фазы. Из всего вышеизложенного не трудно вывести, что ни в каком случае не может существовать система с одним компонентом, которая содержала бы в себе одновременно четыре фазы. В самом деле, если количество компонентов $C = 1$, то даже при $F = 0$, т.е. при полном отсутствии свободы выбирать произвольные величины для физических условий существования системы, все же P , т.е. количество фаз может равняться только трем, а не четырем. И, в самом деле, можно эмпирическим путем подобрать температуру, объем и давление, когда будет существовать система из двух кристаллических и жидкой фазы серы, из двух кристаллических и парообразной или из одной кристаллической, жидкой и парообразной или, наконец, из другой кристаллической, жидкой и парообразной фазы, но никоим образом мы не можем подобрать температуры, объема и давления, когда могла бы существовать система из всех четырех фаз серы вместе.

Любопытно отметить, что подобно сере мы можем для простой воды представить себе различные твердые фазы; кроме обыкновенного льда, называемого льдом I, могут существовать другие виды льда, именно, лед II и лед III. Мы можем, например, сравнительно легко получить систему из жидкой воды, льда I и льда III, т.е. систему из трех фаз; но опять таки такая система из трех фаз при одном компоненте может существовать только при строго определенных

температуре, объеме и давлении, так как количество свобод должно быть $= 0$. Но, конечно, в этом случае величины давления и температуры (2100 атмосфер. и -22° Ц.) отнюдь не те же, что при системе из обыкновенного льда, воды и пара (1 атмосфер. и $-0,007^\circ$ Ц.).

Возьмем более сложный пример, например, воду и растворенную в ней соль Na_2SO_4 . Здесь мы имеем систему из двух компонентов, и тут уже мы при полном отсутствии свобод, т. е. при некоторой строго определенной температуре и строго определенных объеме и давлении можем представить себе одновременно существование четырех фаз, как того требует уравнение $F = C - 2 - P$, когда $C = 2$ и $F = 0$. Равновесие такой системы, как показывает опыт, возможно при атмосферном давлении и 33° Ц. И в самом деле, в этом случае получаются: 1) твердая кристаллическая фаза $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, 2) твердая кристаллическая фаза $-\text{Na}_2\text{SO}_4$, 3) насыщенный раствор и 4) водяной пар.

Разберем еще приведенный выше пример системы из двух компонентов CaO , CO_2 и CaCO_3 ; мы уже знаем, что в этой системе три фазы. По правилу фаз эта система возможна при $F = 1$, так как здесь $C = 2$ и $P = 3$; это иными словами значит, что, желая сохранить такую систему из двух компонентов при трех фазах, мы только одно какое-нибудь из физических условий вольны выбирать по своему желанию; например, можем выбрать любую температуру при строго определенных объеме и давлении, или, наоборот, любое давление, но при строго определенных объеме и температуре. Опыт подтверждает, что это, действительно, так.

Приведем наконец еще более сложный случай—систему из трех компонентов; в этом случае возможны максимум 5 фаз, конечно, при полном отсутствии свобод, т. е. при строго определенной температуре и строго определенных объеме и давлении. В самом деле, если возьмем систему из MgSO_4 , Na_2SO_4 и H_2O , мы при атмосферном давлении и при 22° Ц. получим 5 фаз: 1) кристаллическую фазу $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, 2) кристаллическую фазу $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, 3) кристаллическую двойную соль состава $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4) раствор и 5) водяной пар. С другой стороны укажем, что, если в природе, именно, в Стасфуртских коях мы находим рядом эти три кристаллических соли, и мы понимаем, что они должны

были образоваться при существовании раствора и водяного пара, мы можем сделать очень интересный вывод о том, что в те далекие геологические времена, когда эти соли образовались в природе, если имело место то же атмосферное давление, что ныне должна была существовать температура в $+22^{\circ}$ Ц.

Мы видим, насколько просто это элегантно правило фаз Джипса объясняет целый ряд фактов, связанных с условием существования равновесия в разных негомогенных системах. Это новое учение о фазах дает нам таким образом возможность судить об отдаленных геологических событиях; оно дает нам также возможность в некоторых случаях аналогично судить о строении небесных тел; дает нам возможность предусматривать факты, важные для техники, как при получении металлических сплавов, при техническом производстве разных солей, например, при аммиачном способе добывания соды и т. п. Учение о фазах дает нам также возможность понимать ход разных реакций в химическом анализе. Но важно выяснить, что это правило фаз является правилом отнюдь не эмпирическим, что в основе его лежат те же основные законы природы и, прежде всего, тот же закон деградации энергии, как и в учении о равновесии простой гомогенной системы.

Вывод правила фаз.

Для вывода правила фаз прежде всего вспомним, что, когда мы имеем алгебраическое уравнение с двумя неизвестными, — мы не можем решить его, т. е. мы не можем найти определенных значений для обоих неизвестных. Но мы такое уравнение можем решить по отношению к одному неизвестному, если мы вправе для другого принять произвольное численное значение, *свободно* нами выбранное. Имея два уравнения с тремя неизвестными, мы можем решить их для двух неизвестных, если мы вправе произвольно выбрать какое либо значение для третьего; точно также, если мы имеем одно уравнение с тремя неизвестными и мы вправе выбрать произвольные величины для двух неизвестных, мы найдем определенное значение и для третьего. Мы можем это обобщить таким образом: если мы имеем систему уравнений, где число неизвестных превышает число уравнений, то решить эту систему уравнений мы можем в

том случае, когда мы вправе давать и дадим произвольно, *свободно* выбранные нами численные значения числу неизвестных, равному общему числу неизвестных минус число уравнений.

Представим себе теперь, что мы желаем составить уравнения, определяющие условия существования какой-либо системы в равновесии или, что то же, условия, при которых мы можем установить равновесие системы. Сообразим, сколько при этом у нас может оказаться неизвестных и сколько мы можем составить таких уравнений. Нам, прежде всего, надо выразить состав каждой фазы, для чего мы должны определить количество или концентрацию каждого компонента в каждой фазе. Если C у нас число компонентов, то при составлении уравнений неизвестных по отношению к количествам или концентрациям всех компонентов в каждой фазе будет $C-1$, так как количество одного из всех компонентов мы можем определить, вычитая из количества или массы всей этой фазы количества, соответствующие всем остальным компонентам. Так как всех фаз P , то во всех уравнениях, которые мы должны будем составить, всех неизвестных, касающихся количества или концентрации компонентов во всех фазах будет $P \cdot (C-1)$. Но этим не исчерпывается число неизвестных; неизвестными будут еще величины, выражающие температуру и давление, при которых находится наша система. Таким образом, во всех уравнениях всех неизвестных будет $P \cdot (C-1) + 2$.

Посмотрим теперь, сколько мы можем составить уравнений для определения условий существования равновесия системы. Единственной основой для наших соображений при составлении этих уравнений, является *напряжение энергии* каждого компонента во всех фазах. При равновесии системы напряжение это должно быть безусловно равно во всех фазах,—и, взяв для сравнения соответствующее напряжение энергии одного из компонентов в одной фазе, мы можем составить $P-1$ уравнений, если будем сравнивать напряжение энергии этого компонента в каждой фазе порознь с напряжением энергии этого же компонента в фазе, выбранной для сравнения. Но, так как всех компонентов у нас имеется C и мы для каждого из компонентов составим $(P-1)$ уравнений, то уравнений всего соберется у нас $C \cdot (P-1)$.

Теперь мы знаем количество неизвестных и количество уравнений, и, если мы из первого количества вычтем второе, мы получим количество тех неизвестных—равное, скажем, F —для которых мы можем выбрать произвольные решения, т.-е. для которых мы можем *свободно* выбирать какие нам угодно численные значения. Что же мы получим?

$$F = P \cdot (C - 1) + 2 - C(P - 1) = CP - P + 2 - CP + C = C + 2 - P.$$

Мы получаем уравнение Джипса. Не трудно понять, что такими свободно выбранными значениями в уравнениях, выражающих условия существования равновесия системы,— и будут те *свободы*, о которых прежде шла речь. Мы, имея дело с системой в равновесии, или, устанавливая условия существования равновесия какой-либо системы, *свободно* обращаемся прежде всего с внешними физическими условиями, выбирая для них значения по своему усмотрению; они и являются прежде всего теми свободами, о которых идет речь, когда говорят о системе в равновесии, и тогда уже, когда мы выберем эти свободы и выберем для них определенные численные значения из взятых компонентов должно образоваться определенное количество фаз с определенным количеством или концентрацией каждого компонента в каждой фазе, строго по тому правилу, какое установлено Джипсом. Мы видим, таким образом, что при выводе этого правила, выражающего собой условия существования равновесия негомогенной системы, в основе наших рассуждений в конце концов лежит требование, вытекающее из закона деградации энергии. Во всех фазах напряжение энергии каждого компонента должно быть равное, и существование равновесия негомогенной системы, следовательно, связано с требованиями закона деградации, совершенно так же, как это мы видели в системах гомогенных.

Выяснив условия существования равновесия системы, мы, конечно, можем теперь сделать и обратный вывод: предположим, что мы знаем те внешние условия, при которых в системе с определенным количеством компонентов при определенном количестве фаз устанавливается равновесие; легко понять, что, если мы возьмем теперь систему из этого же количества компонентов и установим эти же внешние условия, то должен обязательно прои-

Следствия из правила фаз. Принцип максимальной работы Бертелло.

зойти процесс, который должен продолжаться до тех пор, пока не получится соответствующего количества фаз и между ними не установится равновесие; с установлением же равновесия процесс должен прекратиться. Если мы, например, возьмем компоненты CaO и CO_2 при определенном объеме, температуре и давлении, при которых возможно равновесие системы из трех фаз CaO , CO_2 и CaCO_3 , то до тех пор, пока не образуется третья фаза из CaCO_3 и не установится равновесие,—обязательно будет иметь место процесс образования этого CaCO_3 . Это является непосредственным выводом, который мы можем сделать из правила фаз. Когда равновесие уже установится,—установится и равновесие напряжений энергии для каждого компонента во всех фазах; до установления же этого равновесия напряжение не может быть равным во всех фазах. Следовательно, при процессе должно иметь место выравнивание напряжений, при этом часть энергии системы выделится из системы вон, и обыкновенно в виде энергии тепловой. Когда наступит равновесие, дальнейшего выделения тепла уже быть не может.

Отсюда был сделан вывод, что всякий процесс должен сопровождаться выделением тепла, и что по термическому эффекту можно судить и о том, что процесс начался, и о том, что он продолжается и, наконец о том, что с наступлением равновесия он прекратился. Датский профессор Томсен ¹⁾, творец термохимии, и вслед за ним Бертелло ²⁾ пошли еще дальше этого вывода, и в особенности Бертелло отстаивал следующее правило, известное под названием *принципа максимальной работы*: из всех реакций, возможных в системе из разных тел, всегда имеет место та, которая сопровождается выделением максимального количества тепла. Принцип этот оказался, однако, далеко не всегда правильным; в основе его лежит допущение, что химическая энергия как бы связана единственно только с выделяемой при химическом процессе тепловой энергией, но мы уже знаем, что это не так: химический процесс находится в зависимости и от массы действующих тел и от разных других факторов. Действительно, все виды энергии, в том числе и химическая,

¹⁾ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 1.

²⁾ M. Berthelot, Mécanique chimique, t I, Paris, 1879.

чаще всего переходят в тепловую, и поэтому принцип Бертелло очень часто дает нам нить к выяснению направления химического процесса. В особенности принцип этот применим для реакций, идущих при обыкновенной или при еще более низких температурах, но он часто вовсе негоден, когда речь идет о процессах, проходящих при высоких температурах, превышающих температуру, при которой должно иметь место равновесие данной системы; при такой температуре, превышающей температуру равновесия, возможен и обратный процесс. Тут может иметь место не свободно протекающий *экзотермический* процесс, сопровождающийся выделением тепла и идущий до установления равновесия, а процесс *эндотермический*, сопровождающийся поглощением тепла. Особенно часто имеют место эндотермические процессы, сопровождающиеся идущим тут же рядом другим процессом — экзотермическим. Тепло, выделяющееся при этом последнем процессе, вызывает и делает возможным первый, т. е. эндотермический процесс.

Небесполезно несколько остановиться на выяснении того обстоятельства, каким образом химический процесс, как то следует из закона действующих масс, может находиться в зависимости от массы

Связь закона действующих масс с законом деградации энергии.

или точнее, от концентрации действующих тел, когда мы знаем, что по закону деградации энергии он должен, как и всякий другой процесс, находиться в зависимости исключительно от *напряжения* той или иной формы энергии и, следовательно, казалось бы, отнюдь не от количества или концентрации вещества. Мы должны выяснить себе это кажущееся противоречие. И вот все дело тут в том, что с увеличением массы или концентрации действующих тел одновременно имеет место и увеличение напряжения одной из форм энергии, какой они обладают и, именно, энергии *объемной*, иначе называемой, как мы это увидим дальше, энергией *осмотической*, которая сравнительно мало зависит от природы вещества и зависит главным образом от его количества, концентрации или массы. Поэтому, если система взятых тел была в равновесии, мы, увеличив массу или концентрацию их, можем вызвать в ней процесс, который, раз начавшись, будет продолжаться до тех пор, пока не наступит новое равно-

весие, т. е. пока не образуется новая система тел с меньшим напряжением той же об'емной энергии. При этом введенный нами увеличением концентрации или действующей массы всех или хотя бы одного из реагирующих тел избыток об'емной энергии должен превратиться в какую-либо другую форму энергии, в механическую, или в потенциальную энергию тех новых тел, что могут получаться в результате могущего при этом произойти химического процесса, или в энергию электрического тока, если для него были подходящие условия и т. д. Действующие массы или концентрации исходных тел при этом, конечно, должны уменьшаться.

Мы все это нагляднее поймем хотя бы на следующем простом примере¹⁾. Если мы имеем, например, грамм-молекулу какого либо газа или пара и начнем его сжимать, затративши при этом определенную энергию на это сжатие,—газ наш *сожмется* и его концентрация увеличится. Если мы теперь предоставим этому сжатому газу изотермически, т. е. не давая ему изменять свою температуру, увеличивать свой об'ем при постоянном внешнем давлении p до об'ема v_1 , газ должен при этом произвести работу, которую мы можем легко теоретически вычислить и учесть. Пусть прирост первоначального об'ема v в каждый отдельный бесконечно малый промежуток времени будет равен dv ; тогда работа, производимая газом в этот промежуток времени, будет равна $p \cdot dv$, а вся работа, которую произведет газ, когда его об'ем увеличится от v до v_1 будет равна, $p \int_v^{v_1} dv$, т. е. равна произведению p на сумму всех этих бесконечно малых dv , равных каждое приросту об'ема в бесконечно малый промежуток времени, или вся работа равна будет $p(v_1 - v)$.

Однако же расчет этой работы осложняется в данном случае вследствие того, что упругость или давление газа p по мере изменения об'ема v также постепенно изменяется и в конечном итоге доходит до величины p_1 . Суммируя теперь бесконечно малые работы $p dv$, соответствующие изменению об'ема на величину dv , мы для всей произведенной газом работы A получаем выражение, представляющее собой общую сумму всех этих последовательно произведенных газом бесконечно малых работ $p dv$ а именно

¹⁾ Леблан, Учебник электрохимии, стр. 136, Москва 1908.

$$A = \int_v^{v_1} p dv.$$

Но мы, знаем, что произведенные давления газа pv его об'ем v , т. е. pv всегда равно произведению так называемой газовой константы R на абсолютную температуру газа T , т. е.

$$pv = RT \text{ и } p = \frac{RT}{v}$$

Следовательно: $A = \int_v^{v_1} \frac{RT}{v} dv = RT \int_v^{v_1} \frac{dv}{v}$.

Для этого интеграла существует решение:

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v} = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{v_1}{v}$$

По закону Бойля Марриота $\frac{v_1}{v} = \frac{p}{p_1}$; следовательно:

$$A = RT \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{p}{p_1}$$

где \ln натуральный, а \log —десятичный логарифм. Но легко понять, что давление газа прямо пропорционально его концентрации,

т. е. $\frac{p}{p_1} = \frac{c}{c_1}$; следовательно: $A = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{c}{c_1}$.

Если наш газ находится в замкнутом цилиндре, снабженном поршнем, работа, какую произведет газ будет работой механической и, именно, газ выдвинет вверх поршень, причем газ разожмется, т. е. уменьшит свою концентрацию; если система наша представляла собой смесь газов, например. NH_3 и HCl или состояла из газа CO_2 и хотя бы даже твердого тела в виде CaO , вместо такой механической работы газ произведет работу химическую, соответственно образуя соединение $NH_4 Cl$ или $CaCO_3$, причем также будет иметь место уменьшение концентрации газа и уменьшение напряжения его об'емной энергии. Если, например, давление или концентрация грамм-молекулы газа при таком процессе уменьшится во 100 раз, т. е. будет равно $\frac{1}{100}$ исходного давления, мы получим, что

$$A = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{100}{1}$$

Но R , как известно, равно 1,985 мал. калорий; поэтому, если мы T примем равной 290° (т. е. 17°C), мы получим, что

$$\Lambda = \frac{1,985.290}{0,4343} \log \frac{100}{1} = 2651 \text{ мал. калор.}$$

Видим, таким образом, что процесс, вызванный увеличением концентрации взятого тела и сопровождающийся уменьшением этой же концентрации, должен сопровождаться выделением энергии, которая может быть приравнена определенному количеству калорий тепла. То же имеет место и во всяком более сложном случае, в результате которого и имеет место химический процесс.

Принцип подвижного равновесия Вант-Гоффа и закон Ле-Шателье. Остановимся теперь несколько на изучении действия извне введенного тепла для наступления и прохождения того или другого химического процесса. Для выражения этого действия *Van't-Hoffom* ¹⁾ установлен вместо принципа наибольшей работы Бертелло другой принцип, названный позднее *принципом подвижного равновесия Вант-Гоффа*. Принцип этот гласит: при охлаждении химической системы (при постоянном объеме) происходит смещение или передвижение равновесия в том направлении, в котором реакция происходит с выделением тепла, при нагревании же системы—в направлении, при котором происходит поглощение тепла. Этот принцип подвижного равновесия еще более расширен далее французским профессором *Le-Chatellier* ²⁾, который дал более общий закон, известный под названием *закона Ле-Шателье*. Вот этот важный закон, обобщающий целый ряд всевозможных процессов: если в системе находящейся в состоянии равновесия мы каким-нибудь действием изменим то или другое из условий существования этого равновесия так, что равновесие это нарушится и система будет стремиться к изменению своего вида и к другому равновесию, то все остальные условия первого равновесия изменятся так, чтобы противодействовать тому постороннему действию, что вызвало нарушение прежнего равновесия; коротче, если мы на находящуюся в равновесии систему произведем действие, направленное к нарушению этого равновесия, то происходит процесс, направленный в сторону противоположную этому действию.

¹⁾ J. H. Van't Hoff, Ostwald's Klassiker, № 110

²⁾ Le-Chatellier, Comptes Rendus, 100, 441 (1885).

Таким образом, если мы увеличим температуру системы, находящейся в равновесии, т.е. придадим ей новое количество тепла, то равновесие нарушится и произойдет процесс, противоположный действию, т.е. сопровождающийся поглощением тепла, как то следует из принципа подвижного равновесия Вант-Гоффа. Если пятихлористый фосфор при некоторой температуре и некотором давлении находится в равновесии с треххлористым фосфором и свободным хлором, то, если мы будем увеличивать давление, по закону Ле-Шателье должен произойти процесс, противоположный нашему действию, т.е. произведенному нами увеличению давления, и, именно, хлор должен соединиться с PCl_3 образуя PCl_5 , причем давление должно уменьшиться. Точно также, если мы будем увеличивать концентрацию одного из компонентов системы, должен произойти процесс в сторону уменьшения этой концентрации, как того между прочим требует и известный уже нам закон действующих масс. Мы видим, в самом деле, закон Ле-Шателье обобщает все явления, имеющие место при всяком нарушении условий равновесия существования системы.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Учение о растворах.

Раствор, как дисперсная система. Для дальнейшего более детального изучения сущности хода всякого химического процесса мы разберемся предварительно в тех основных понятиях, которые подразумеваются нами под словами—*раствор, растворитель и растворимое тело*. Сорога non agunt nisi soluta—т.-е. тела действует одно на другое не иначе, как в растворе, говорили алхимики. Если это не вполне верно, то, во всяком случае, это верно в значительной степени: действительно, чаще всего химический процесс происходит в растворе. И нам необходимо поэтому уяснить себе, что же такое мы собственно называем *раствором*.

„История развития учения о растворах—это зеркало, в котором отразилось в уменьшенном виде в исторической и логической последовательности все развитие химии“,—так начинает П. И. Вальден ¹⁾ свой превосходный очерк, посвященный теориям растворов в их исторической последовательности. Мы однако не станем останавливаться на изложении всей длинной истории учения о растворах и прямо перейдем к современному положению этого учения и вместе с тем ознакомимся с теми двумя современными направлениями в этом учении, которые ныне оспаривают одно у другого первенство, быть может, накануне того момента, когда они сольются в одну единую теорию, включающую принципы обоих этих направлений вместе взятых.

Прежде всего укажем, что на раствор мы должны смотреть как на одну из тех систем, которые получили на-

¹⁾ П. И. Вальден, Теория растворов в их исторической последовательности, стр. 1, Петроград, 1921 г.

звание *дисперсных*. Под этим названием, по предложению Wo. Ostwald'a ¹⁾ разумеются системы, состоящие из тонко раздробленных твердых, жидких или газообразных тел, которые, составляя так называемую *дисперсную* или *измельченную фазу* системы (*dispersum*), рассеяны или разбросаны в так называемой *дисперсионной среде* (*dispersens*). Эта последняя в свою очередь может быть и твердой, и жидкой, и газообразной. П. П. фон Веймарн ²⁾ предлагает следующую основанную на величине частичек дисперсной фазы систематику тех дисперсных систем, которые имеют жидкую дисперсную среду. Он делит их на:

- а) *дисперсии*, в коих величина зерен или частичек $> 0,1\mu$,
- б) *дисперсоиды*, в коих величина частичек равна или не достигает $0,1\mu$, но превышает 5μ .
- в) *дисперсиды*, в коих величина частичек равна или не достигает 5μ .

Дисперсиды, представляющие последнюю группу по классификации фон-Веймарна, характеризуются таким образом очень высокой степенью дисперсности и представляют собой то, что мы обычно называем *раствором*. В растворе дисперсная фаза настолько измельчена, что она состоит или из отдельных молекул, или иногда и комплекса из двух или нескольких молекул, или же, она состоит, как мы увидим далее, из обломков отдельных молекул, какими являются уже несколько знакомые нам ионы. Мы должны считать раствор гомогенной системой, состоящей, следовательно, из одной фазы, так как мы никоим образом не можем механически отделить дисперсную фазу от дисперсионной среды. Только изменивши физическое состояние либо первой, либо второй, т. е. либо дисперсной фазы, либо дисперсионной среды, мы можем механически отделить их одну от другой. Наоборот в дисперсоидах, а тем более в дисперсиях мы можем механически отделить дисперсную фазу от дисперсионной среды. Мы можем, например, с помощью сепаратора отделить в молоке масло от сыворотки, но мы не можем придумать механического сепаратора для отделения, например, поваренной соли из морской воды, представляю-

¹⁾ Wo. Ostwald. Grundris der Kolloidchemie, Dresden 1911 г.

²⁾ П. П. фон Веймарн, Значение коллоидной химии, стр. 7, СПб. 1911 г.

щей собой раствор солей в воде; только постепенным испарением воды или постепенным вымораживанием мы из морской воды можем последовательно выкристаллизовать содержащиеся в ней соли.

Два тела, образующие раствор, могут растворяться одно в другом или во всевозможных пропорциях, или же только в определенном ограниченном размере. В этом последнем случае различают *растворитель и растворимое тело*. То, чего взято больше, считается растворителем, т.-е. той дисперсионной средой, между частичками которой равномерно размещаются частички дисперсной фазы, т.-е. того тела, которого взято меньше и которое называется растворимым телом. Если мы взболтаем эфир с водой, мы получим нижний слой, представляющий собой раствор эфира в воде, и верхний слой, образуемый мокрым эфиром, т.-е. эфиром, растворившим воду; в нижнем слое растворителем будет вода, а в верхнем—эфир.

Растворимость тел. Разберем теперь, что мы называем *растворимостью* тела в том или ином растворителе? Растворимость тела определяется тем количеством его, какое необходимо, чтобы, как выражаются, оно насыщало данный объем растворителя; это бывает тогда, когда тела этого входит в растворитель столько, что напряжение объемной энергии, которым будут обладать перешедшие в раствор молекулы этого тела, становится равным тому напряжению поверхностной энергии, которым обладают молекулы той части тела, которая остается нерастворимой. Мы это лучше поймем, если сравним растворяющееся тело с испаряющимся. Мы говорим, что пары испаряющегося тела насыщают данное пространство, если давление паров, образуемых испаряющимся телом, равно упругости парообразования этого же тела, или, говоря иначе, если давление паров находится в равновесии с упругостью парообразования. Аналогично называют *упругостью растворения* то напряжение энергии, которым обладает растворяющееся тело на своей поверхности, и называют *давлением растворенного тела*, или, как вскоре увидим, *осмотическим давлением*, то напряжение, которым обладают молекулы данного тела, перешедшие в раствор. Следовательно, *насыщенным* раствором называют такой раствор, в котором так называемое осмотическое давление находится в равновесии с упругостью растворения. Если

такого равновесия не существует, раствор называют *ненасыщенным*, и такой ненасыщенный раствор аналогичен ненасыщенному пару. Наконец, подобно пересыщенному пару существуют и *пересыщенные растворы* с неустойчивым равновесием. Подобно пересыщенному пару, от малейших воздействий переходящему в насыщенный, пересыщенный раствор чрезвычайно легко переходит в насыщенный.

Раньше о растворимости всякого тела судили по тому количеству его, которое насыщало 100 грамм растворителя или по тому количеству растворимого тела, какое получалось из насыщенного раствора после испарения досуха растворителя, т.е. по так называемому *сухому осадку*. В последнее время условились называть *молекулярным* или *молярным раствором*—раствор, содержащий на 1 литр растворителя столько граммов растворяющегося тела, чему равен его молекулярный вес. Иначе про такой раствор выражаются, что он содержит 1 *моль* растворяющегося тела. Раствор может содержать целое или дробное число таких молей; по числу таких молей различают растворы молярные, двумолярные, декамолярные, если они содержат 1, 2 и 10 молей, децимолярными, сентимолярными и т. д., если они содержат $\frac{1}{10}$ $\frac{1}{100}$ моля. Растворимость же данного тела определяется тем целым или дробным количеством его молей, которое содержится в 1 литре насыщенного раствора.

Уже из аналогии между насыщенным, ненасыщенным и пересыщенным раствором и насыщенным, ненасыщенным и пересыщенным паром бросается в глаза, что тело, растворяющееся в любом растворителе, ведет себя так, как будто оно было обращено в газ, который занимает объем, равный объему растворителя. Если возьмем кусок NaCl и бросим его в воду, то с поверхности твердого тела начинают отскакивать его частички и равномерно распределяться в жидкости, т.е. диффундировать или подниматься вверх вопреки силе тяжести, совершенно так же, как это делают вследствие присущей им кинетической энергии частицы газа. Идея, что растворяющееся тело ведет себя совершенно так же, как газ, принадлежит Вант-Гоффу ¹⁾, давшему изящную теорию растворов,

¹⁾ Van-t-Hoff, Zeitschr. f. phys. Chemie, 1, 631 (1887).

известной под его именем. Главной и великой заслугой Вант-Гоффа было при этом, что он сумел доказать, что не только закон диффузии, но и все законы, которые мы знаем для газов, применимы и к растворам. В растворах мы встречаемся с таким же отношением объема к давлению и к температуре, какое известно для газов. Мы знаем, что по закону Бойля-Мариотта объем газа обратно пропорционален давлению. Не трудно понять, как следствие из этого закона, что объем газа обратно пропорционален его концентрации, и отсюда понятно, что закон Бойля-Мариотта может быть заменен следующим законом: *давление газа прямо пропорционально его концентрации*. В этой своей форме закон сохраняет свое значение и для растворенного тела. Кроме этого для газов мы знаем, что по закону Гей-Люссака и Шарля $P_t = P_0 (1 + \alpha t)$ и $V_t = V_0 (1 + \alpha t)$, где P_t и V_t суть давление и объем газа при данной температуре t , P_0 и V_0 — при температуре 0_0 , α есть коэффициент расширения газов. Как показал Вант-Гофф, и этот второй закон также пригоден для тел, растворенных в растворителе.

Понятие о концентрации является тождественным и в газах и в растворах. Но как понимать и как измерять *давление* в растворе? Понятие о давлении растворенного тела мы уясним себе опять из аналогии с газом. Представим себе, что мы имеем сосуд, сделанный из металла палладия, в котором находится некоторое количество водорода и азота. При нагревании такого сосуда до 300° он приобретает свойство пропускать через себя молекулы водорода и вовсе не пропускать молекул азота. Возьмем такой сосуд, соединим его с манометром и поместим в другой замкнутый сосуд значительно больших размеров, который наполнен водородом при атмосферном давлении. Во внутреннем сосуде водород, предположим, взят нами при $\frac{1}{2}$ атмосферы давлений, азот — при атмосферном давлении. Азот не может проникнуть из внутреннего сосуда во внешний, водород же из внешнего сосуда устремляется во внутренний и до тех пор будет в него проникать, пока в нем давление водорода тоже не сделается равным почти одной атмосфере, как во внешнем. Малый объем водорода во внутреннем сосуде почти не изменяет давления водорода в значительно большем объеме внешнего сосуда, и оно останется равным почти одной ат-

мосфере. Таким образом суммарное давление азота и водорода в палладиевом сосуде будет равно почти двум атмосферам. Так должно быть в силу основных свойств, которыми обладают газы.

Теперь произведем совершенно аналогичный опыт с раствором. Возьмем вместо палладиева сосуда глиняный, обработаем его стенки медным купоросом и цианистым калием; в порах стенок осядет двойная соль цианистой закиси меди и цианистого калия, которая сделает стенки глиняного сосуда совершенно непроницаемыми для сахара, но они останутся вполне проницаемыми для воды. Поместим в такой

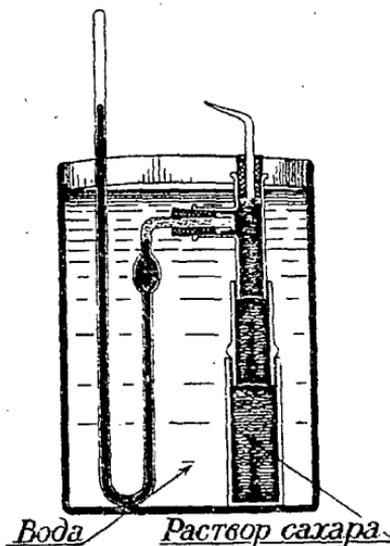


Рис. 34.

сосуд раствор сахара в воде и опустим его в другой сосуд с водой так же, как прежде помещали палладиевый сосуд с азотом и водородом в сосуд с водородом. Вода будет проходить во внутренний сосуд до тех пор, пока давление воды на стенки глиняного сосуда не сделается равным с обеих сторон; в начале давление это с обеих сторон неодинаковое, так как концентрация воды во внешнем сосуде больше, чем во внутреннем; концентрация частичек воды в чистой воде больше, чем концентрация их в растворе. Так как сахар не проходит через стенки внутреннего сосуда, то он целиком остается в нем, отчего общее давле-

ние во внутреннем сосуде делается больше, совершенно так же, как в палладиевом сосуде с азотом и водородом давление было больше, чем во внешнем сосуде с одним водородом. О давлении в случае раствора в глиняном сосуде можно судить по поднятию воды в трубке, приделанной к сосуду. Подъем уровня жидкости в трубке и дает нам возможность судить о давлении сахара растворенного в воде. На рис. 34 представлен изящный прибор, с помощью которого осмотическое давление впервые изучалось и измерялось ботаником *Pfeffer*'ом ¹⁾.

Легко понять что, чем больше сахара будет у нас находиться в растворе и чем больше, значит, давление сахара, тем меньше будет в нашем растворе воды; тем больше воды войдет из внешнего сосуда во внутренний и тем выше поднимется уровень жидкости в растворе. Значит, по напряжению, с каким вода будет входить из внешнего сосуда во внутренний и по подьему уровня воды в трубке можно судить как о количестве сахара в растворе, так и об его давлении. Мы можем задержать приток воды; для этого мы можем над уровнем воды в трубке пристроить поршень и на нем поместить гирьки в таком количестве, чтоб уровень жидкостей оставался одинаковым в обоих сосудах. Тогда по весу гирек мы могли бы судить о давлении воды из внешнего сосуда во внутренний, а по этому последнему и о так называемом осмотическом давлении сахара. Теперь мы можем понять, откуда произошло это название—осмотическое давление, когда идет речь о давлении, производимом молекулами растворенного тела.

Но аналогия с газами идет еще
Закон Авогадро дальше. Еще в начале 19-го века *Аво-
Жерара. гадро* и вслед за ним *Амтер* высказали гипотезу, что равные объемы различных газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении содержат одинаковое количество частиц; позднее уже в 40-х годах прошлого века *Жерар* указал на возможность на основании этой гипотезы определять молекулярные веса различных обращенных в газообразное состояние тел. Для этой цели достаточно определить плотность их в газообразном состоянии по водо-

¹⁾ Pfeffer, Osmotischen Untersuchungen, Leipzig (1877).

роду; умножив плотность газа на 2, т.е. на вес молекулы водорода, состоящей из 2 атомов,—мы можем получить молекулярный вес всякого тела, обратив его, конечно, раньше в газообразное состояние. Гипотеза или, вернее, закон Авогадро-Жерара вполне оправдывается выводами из кинетической теории газов, по которой, если в двух сосудах емкостью в 1 единицу объема находится соответственно N и N_1 , молекул двух газов с массой отдельных молекул M и M_1 и скоростью их в V и V_1 , то давления их P и P_1 соответственно равны: $P = \frac{1}{3}NMV^2$ и $P_1 = \frac{1}{3}N_1M_1V_1^2$. При одинаковой температуре пропорциональные абсолютным температурам живые силы $\frac{M V^2}{2}$ и $\frac{M_1 V_1^2}{2}$ равны между собой следовательно $N M V^2 = N_1 M_1 V_1^2$ и поэтому, если $P = P_1$, то $N = N_1$.

И вот, как показал Вант-Гофф, закон Авогадро-Жерара приложим также и к телам растворенным в каком либо растворителе: так же, как в газах, равные объемы растворов двух разных тел в одном и том же растворителе при одинаковом осмотическом давлении и одинаковой температуре содержат одно и то же количество молекул. На этом основании мы можем определить молекулярный вес не только по плотности пара, как это делается обыкновенно, а еще по новому совершенно своеобразному методу, основанному на том, что, если мы растворы двух тел в равных объемах растворителя доведем до одинакового осмотического давления, то, зная молекулярный вес одного из взятых тел, мы можем определить молекулярный вес другого; если в одном сосуде, например, взять молярный раствор одного тела, тогда при одинаковом осмотическом давлении будем иметь в другом сосуде тоже молярный раствор, и следовательно, мы можем таким образом определить молекулярный вес этого другого тела.

Непосредственное измерение осмотического давления однако очень затруднительно, но легко судить об его величине косвенно, а, именно, по повышению температуры кипения или по понижению тем-

пературы плавления раствора по сравнению с температурой кипения и температурой плавления чистого растворителя, так как температура кипения и температура плавления раствора должна, оказывается, изменяться пропорционально

Криоскопический метод определения молекулярных весов.

увеличению осмотического давления растворенного тела. Мы уже говорили, что частицы жидкости имеют определенные количества движения, причем с увеличением температуры эти количества движения, конечно, увеличиваются и поэтому частички жидкости начинают отрываться от ее поверхности и улетать в виде пара. Количество пара, приведенное к единице объема жидкости и к единице времени, дает возможность судить о так называемой *упругости* пара и является как бы мерилом этой упругости. Далее, температурой кипения данной жидкости является та температура, при которой упругость пара равна давлению атмосферы. Естественно, что чистый растворитель, например, вода, должен выбрасывать при всякой температуре в единицу времени больше пара, чем любой его раствор, так как понятно, что в одном куб. сант. чистой воды содержится воды больше, чем в любом водном растворе и, чем концентрированнее этот раствор, тем меньше его упругость. Поэтому для того, чтобы заставить раствор кипеть, т.е. чтобы сделать упругость пара содержащейся в нем воды равной атмосферному давлению, нужно температуру раствора поднять выше 100° , т.е. выше температуры кипения чистой воды. Обратим внимание, что в данном случае важно только количество воды, и совершенно безразлично, какое, именно, тело в ней будет растворено; важно только количество, а не качество растворенного вещества. А так как с ростом количества параллельно идет рост осмотического давления растворенного тела и одновременно также параллельно идет рост или повышение температуры кипения раствора, то по повышению температуры кипения мы можем судить о росте осмотического давления. Для каждого растворителя не трудно опытным путем определить то повышение, какое получит температура его кипения, если мы, например, в 100 гр. его растворим 1 моль безразлично какого вещества. Оказалось, что температура кипения

воды	повышается, на	$5,2^{\circ}$
спирта	"	"	$11,5^{\circ}$
эфира	"	"	$21,2^{\circ}$

С другой стороны совершенно так же, как всякий газ в количестве, равном его молекулярному весу, т.е. при концентрации, равной 1 молю, сжатый до объема, равного 1 литру при 0° температуры, имеет давление, равное 22 атмосферам,

а сжатый до 100 к. с. = 220 атмосфер., точно также и любое растворенное тело в 1 литр. растворителя при концентрации, равной 1 молю, и при температуре 0°Ц обладает осмотическим давлением в 22 атмосфер., а растворенное в 100 к. с. растворителя 220 атмосфер. Из изложенного не трудно понять, что по повышению температуры кипения раствора можно определить концентрацию, а по концентрации и осмотическое давление растворенного тела.

Точно также очень просто, по повышению температуры кипения раствора, можно определить и молекулярный вес растворенного в нем неизвестного тела. Для определения молекулярного веса M какого-нибудь вещества, растворяющегося в воде, возьмем a гр. этого вещества в b гр. воды; пусть опыт покажет, что температура кипения такого раствора поднялась на E^0 , то, если нам известно, на E^0 при b гр. растворителя температуру кипения повышают a грамм вещества, а на $5,2^0$ при 100 грам. растворителя должны повысить M грамм, мы можем определить молярный или молекулярный вес M :

$$M = \frac{a \cdot 5,2 \cdot 100}{E \cdot b}$$

Покажем теперь, что можно судить о росте осмотического давления также и по понижению температуры плавления растворителя, Что мы называем температурой плавления данного тела? Температура плавления есть такая температура, при которой одновременно существуют и твердая, и жидкая, и газообразная фазы данного тела; например, при температуре плавления льда (приблизительно 0°) существуют одновременно и лед, и вода, и пар, причем величины упругости парообразования воды и льда равны между собой. Если мы имеем вместо чистой воды какой-нибудь водный раствор, то, как мы уже знаем, упругость пара такого раствора, при 0° должна быть меньше упругости пара чистой воды или, следовательно, меньше также и упругости пара льда при той же температуре, и поэтому при 0° очень скоро лед в этой системе должен исчезнуть. Для того, чтобы сохранить равновесие всех трех фаз этой системы необходимо ослабить парообразование льда, т. е. понизить его температуру до такой степени, чтобы упругость парообразования

водного раствора и льда выравнивались. Эта температура будет тем ниже, чем гуще или концентрированнее раствор, т.-е. чем больше осмотическое давление растворенного тела. И, опять, по понижению температуры замерзания раствора, можно судить как об осмотическом давлении, так и о молекулярном весе растворенного в нем вещества. Для каждого растворителя можно опытным путем найти постоянные величины понижения температуры при растворении 1 моля любого вещества. Так, при растворении 1 моля какого-либо вещества в 100 гр. растворителя, понижение температуры замерзания равно для:

чистой воды	18,4°
уксусной кислоты	39,0°
бензола	50,0°

Если, например, понижение температуры замерзания в 18,4° производится 1 молем растворенного вещества в 100 граммах воды, а мы знаем, что моль вещества в 100 граммах растворителя производит осмотическое давление в 220 атмосфер, то отсюда нетрудно вычислить, какому осмотическому давлению отвечает наблюдаемое понижение в E^0 при b граммах растворителя.

Точно также, если, например, a гр. испытуемого тела понижают температуру замерзания b гр. воды на E^0 , мы найдем M —молекулярный вес по следующему расчету:

на E^0 в b гр. растворителя понижают a гр. вещества
 „ 18,4° „ 100 „ „ „ M „ „

$$\text{Отсюда } M = \frac{a \cdot 18,4 \cdot 100}{E \cdot b}$$

На этом и основан так называемый криоскопический метод определения молекулярных весов. На рис. 35 мы можем получить представление о приборах, предложенных для таких определений *E. Beckmann* (ом¹⁾) и много содействовавших распространению и популяризации этого нового метода определения молекулярных весов среди химиков.

Мы познакомились с теорией растворов Вант-Гоффа и с некоторыми из тех интересных следствий, к каким эта теория приводит; с другими еще более важными следствиями,

1) *E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chemie* 2,639—705 и 4,543 (1888).

из нее вытекающими, мы познакомимся в следующей главе. Но укажем однако, что эта теория, как просто и изящно она ни объясняет все главнейшие факты, связанные с растворами, отнюдь все-таки не является единственной теорией, предложенной с целью установления природы растворов. Теория Вант-Гоффа характеризует собой *физическое* направление, выдвинутое для выяснения сущности растворов вообще и для выяснения того главного свойства, которым характеризуется всякое растворенное тело, и, именно, способности его производить определенное *осмотическое* давле-

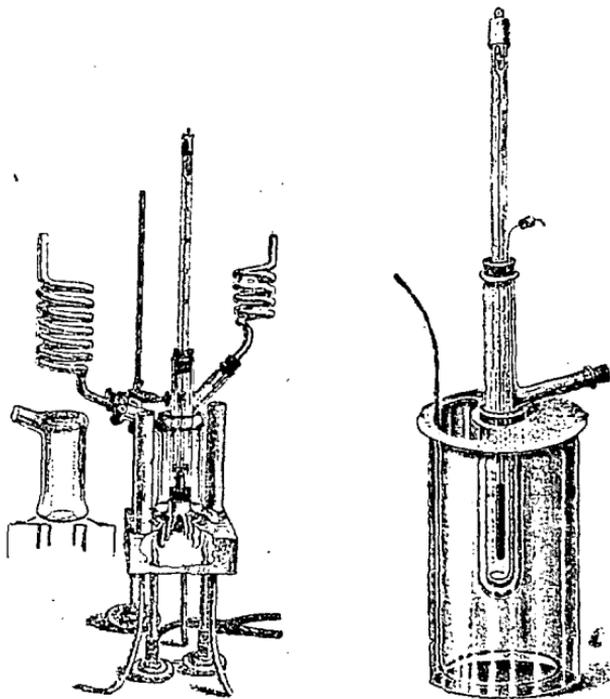


Рис. 35.

ние. Мы видели, что Вант-Гофф, установив полную аналогию между растворенным телом и газом, объяснил осмотическое давление так же, как объясняется кинетической теорией газов давление и в частности диффузия газа: молекулы газа и равным образом и молекулы растворенного вещества обладают определенной кинетической энергией, благодаря которой они стремятся равномерно распространиться по всему тому сосуду, в какой они получили доступ. Молекулы газа и, следовательно, по аналогии с ними и молекулы растворенного тела как-бы *бомбардируют* всякую стоящую на их пути пре-

граду, например, поршень цилиндра, или полупроницаемую перегородку и стенки сосуда, в который они включены, или соседние молекулы того же газа или, в случае раствора, того же растворенного вещества или, наконец, молекулы растворителя, и бомбардируют их, пока не установится кинетическое равновесие во всех частях системы.

Но этой теории непосредственной молекулярной бомбардировки следует противопоставить другую теорию, имеющую совершенно иное направление в своей основе, и, именно, направление, связанное со всякого рода химическими сочетаниями между молекулами растворяемого вещества и молекулами растворителя ¹⁾. Такое *химическое* направление в выяснении сущности растворов предшествовало тому *физическому* направлению, которому посвящен был ряд прекрасных работ как физиков, каковы работы Raoult'a ²⁾, так и физиологов, каковы работы Pfeffer'a, de-Vries'a и других исследователей, и которое нашло свое яркое выражение в теории Вант-Гоффа. Эти химические теории растворов объясняют наблюдаемое во всяком растворе *осмотическое* давление иными причинами, чем теория Вант-Гоффа, а, именно, причинами химического характера: они допускают особого рода *химическое сродство* между дисперсной фазой или дисперсионной средой, т. е. между растворяющимся телом и растворителем, и допускают, что это то сродство и заставляет растворитель внедряться в тот известным образом обработанный глиняный цилиндр с раствором сахара, который в приведенном выше опыте, обнаруживавшем осмотическое давление, был опущен в больший сосуд с чистым растворителем.

Существуют как бы два варианта таких химических теорий растворов. Частный случай первого варианта мы видим в так называемой *гидратной теории* водных растворов, которая предполагает, что во всяком водном растворе существуют определенные *гидраты*, представляющие собой определенные химические соединения молекул растворенного тела с молекулами растворителя, совершенно аналогичные обыкновенным химическим соединениям, т. е. при их образовании соблюдается закон определенных и кратных пропорций. Чем

¹⁾ W. C. Whetham, A treatise on the theory of solution, стр. 167, 1902.

²⁾ Raoult, Ann. de chim. et phys. [6] 20, 346 (1890).

больше взято растворителя, тем больше молекул его присоединяется к отдельным молекулам растворенного вещества, и поэтому в случае водного раствора в нем имеется самое разнообразное количество разных гидратов, но всегда определенного состава.

Другой вариант допускает, что отдельные частички растворенного вещества соединяются с большим и притом совершенно неопределенным количеством молекул растворителя или, точнее, некоторым образом подчиняют их своему влиянию и образуют с ними подвижные и слабо связанные молекулярные комплексы, которые непрерывно обмениваются между собой этими присоединившимися к ним, как бы присосавшимися к ним молекулами растворителя. Такие комплексы как-бы напоминают собой те колонии низших морских животных организмов, в коих совершенно неопределенное количество одних особей как-бы присасываются к какой-нибудь одной другой особи, например, неопределенное количество мужских особей к какой-нибудь одной женской.

Из многочисленных защитников гидратной теории или, точнее, первого варианта этой теории растворов укажем на *H. E. Armstrong'a* ¹⁾, *S. U. Pickering'a* ²⁾, в особенности же на *Д. И. Менделеева* ³⁾, в новейшее же время на *H. C. Jones'a* ⁴⁾. Из защитников второго варианта этой теории укажем на *Hantsch'a* ⁵⁾ и особенно на *P. Waentig'a* ⁶⁾. Из перечисленных авторов одни стремятся установить реальное существование таких гидратов или, точнее, сольватов, т. е. определенных соединений из молекул растворяющегося тела с молекулами растворителя, каков вода, метиловый или, этиловый спирт, хлороформ и т. д. Многим из этих исследователей, действительно, удалось выделить ряд таких даже кристаллических гидратов или аналогичных им соединений растворенного тела с молекулами спирта, хлороформа и им подобных растворителей. Другие стремятся доказать реаль-

¹⁾ H. E. Armstrong, Proc. Royal. Soc. № 243 (1886)

²⁾ S. V. Pickering, Philosoph. Magaz. (5.) 36, 111 (1893).

³⁾ Д. И. Менделеев: Основы химии, стр. 425, издания 1901.

⁴⁾ H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. 41, 19 (1909).

H. C. Jones, The Elements of phys. chemistry, New-York, 1909.

⁵⁾ Hantsch u Sebaldt, Zeitschr. f. phys. Chemie 31, 258 (1889).

Hantsch u. Vagt, ibid 38, 405 (1901).

⁶⁾ Waentig, ibid. 68, 513 (1909).

ное существование таких соединений на основании замеченных ими закономерностей в изменении того или другого свойства раствора в зависимости от относительной концентрации растворяемого тела. Разные авторы указывали на определенные изломы в кривых, изображающих ход изменений в зависимости от концентрации раствора в его удельном весе, электропроводности, теплопроводности, коэффициенте сжатия, теплоте растворения, теплоемкости, показателе преломления, магнитном вращении, температуре замерзания и т. д. Каждый излом в кривой, изображающей ход изменения того или другого свойства, по мнению этих авторов, дает указание на тот или иной гидрат или сольват, который должен существовать в растворе при соответствующей этому излому концентрации. И, например, Пикерингу, действительно, только на основании показаний, связанных с существованием таких изломов в кривых, удалось выделить неизвестные ранее кристаллические гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые выкристаллизовались при определенных концентрациях и внешних условиях совершенно так же, как выкристаллизовываются разные кристаллические и аморфные соединения при разных химических реакциях аналитической химии.

С другой стороны защитники другого варианта теории гидратации или сольватации растворенного тела в растворе, как Вентиг, доказывают, что, например, в гидратации растворенных тел надо усматривать процесс переменного характера; состояние гидратации подчиняется, по его мнению, определенным законам: оно увеличивается с увеличением количества воды и уменьшается с уменьшением количества воды; равным образом оно увеличивается с уменьшением температуры и, наоборот, уменьшается с увеличением температуры, подобно тому как при увеличении температуры распадаются и определенно выделенные твердые гидраты.

Мы в самых общих чертах познакомились с тем другим направлением, именно, *химическим*, в учении о растворах, которое, как мы уже знаем, предшествовало *физическому* направлению, сказавшемуся в теории растворов Вант-Гоффа. В последнее время это химическое направление получает все больше и больше адептов и ныне,

как мы уже указывали, оно оспаривает в значительной мере первенство у конкурирующего с ним направления физического. Дело тут в том, что, как и всегда бывало, крупные колебания и изменения в физических науках должны обуславливать и те направления и изменения, по которым должна развиваться и химия вообще и всякий отдел ее порознь. Мы же переживаем в настоящее время момент перелома в физических воззрениях, который связан с развитием и ростом теории электронной. Мы проследили в пред'идущих главах тот перелом, какой эта последняя произвела в наших взглядах на строение атома, а равным образом на образование и строение молекулы. Естественно, что соответствующее влияние эта электронная теория должна была произвести и на учение о растворах. Мы в дальнейшем изложении увидим, как уже знакомые нам взгляды Томсона, Абега и Бодлэндера, Косселя и других современных нам исследователей отразились на наших воззрениях на так называемые *молекулярные и комплексные соединения*.

Когда мы познакомясь с этими последними, мы поймем, что молекулы растворителя, именно, в силу тех же электростатических законов, что имеют столь решающее значение при образовании обыкновенных химических молекул, — *должны* соединяться с молекулами или, точнее, с отдельными ионами молекул растворяющегося тела, но, конечно, до известных пределов, т.е. что *должна* иметь место *гидратация* или *сольватация*, о которых трактуют химические теории растворов. Но только это обстоятельство все-же отнюдь не исключает и основных положений физической теории растворов Вант-Гоффа: эти разные *гидраты* в избытке растворителя все же могут вести себя подобно газу, который занимал бы такой же объем, какой занимает раствор. Пикеринг приводит интересный опыт, наглядно доказывающий это последнее положение. Он берет такой же глиняный цилиндр, в коем прodelьвается опыт с раствором сахара для демонстрации и изучения осмотического давления, но вместо раствора сахара он наполняет его определенным водным раствором органического вещества, называемого *пропиловым спиртом*, и опускает этот цилиндр сначала в сосуд с чистой водой, а потом в другой сосуд с чистым пропиловым спиртом: в обоих случаях имеет место под'ем уровня раствора в глиняном цилиндре, и, стало быть, как вода, так и про-

пиловый спирт одинаково проходят снаружи внутрь, но ни тот, ни другой не проходит изнутри наружу. Спрашивается, отчего? Единственный ответ, какой тут возможен, сводится к тому, что, очевидно, в глиняном цилиндре пропиловый спирт и вода образуют тут химическое соединение, т.-е. гидрат, и вот этот гидрат то и не может пройти через полупроницаемую стенку глиняного цилиндра. Таким образом осмотическое давление зависит исключительно от количества гидрата.

Но как же в этом случае быть с закономерной зависимостью, существующей между концентрацией растворенного вещества в данном количестве растворителя и величиной осмотического давления и как вообще в таком случае объяснить тождество, установленное Вант-Гоффом между осмотическим давлением с одной стороны и газовым с другой. Некоторый ответ на этот вопрос дает еще в 1896 г. *Poynting*¹⁾.

Этот последний указывает, что, представляют ли молекулы растворенного вещества простую смесь с молекулами растворителя, или они соединяются с ними, образуя неиспаряющееся соединение, безразлично смесь должна обнаруживать такое же давление пара, как и *чистый* растворитель, ибо мы можем в обоих случаях считать, что молекулы растворенного вещества или молекулы этого соединения их с молекулами растворителя, как бы располагаясь на поверхности растворителя, одинаково уменьшают как его поверхность испарения, так и поверхность конденсации на нем пара из внешней среды; поверхность как бы покрывается при этом продырявленной многими отверстиями пластинкой или тканью. Но предположим, что растворенное вещество соединяется с растворителем в *нестойкие* молекулы, которые непрерывно обменивают своих конститuentов; в этом случае поближе к поверхности такие молекулы могли бы втягивать внутрь молекулы пара, прибывающие извне, одинаково, как это делает чистый растворитель, так как молекулы пара могли бы занимать места тех молекул растворителя, что примыкают к молекулам растворенного вещества. Наоборот, испаряющая энергия этих спаянных нестойких молекул меньше соответствующей энергии чистого растворителя; мы

¹⁾ Poynting, *Philosoph Magaz.*, 4 2, 298 (1896).

можем предположить, что она настолько ослаблена, что эти сложные молекулы вовсе не участвуют в испарении смеси. Каждая молекула растворенного вещества как бы уменьшает способность к испарению x молекул растворителя на $1/x$ часть, т. е. в среднем удерживает от испарения одну молекулу растворителя. И вот, если N равно количеству грамм-молекул растворителя на литр, n —количеству грамм-молекул растворенного вещества, то количество как бы незатронутых растворенным веществом молекул растворителя равно $N-n$. Таким образом, как бы имеется на N молекул растворителя, способных к конденсации паров, только $N-n$ способных к испарению. Отсюда следует, что давление пара уменьшается в отношении $N-n/N$. Тогда

$$\frac{p_1}{p} = \frac{N-n}{N},$$

отсюда

$$\frac{p-p_1}{p} = \frac{n}{N}.$$

Это же в точности выражение, соответствующее изменению осмотического давления растворителя, входящего в состав раствора по сравнению с давлением чистого растворителя может быть вычислено, если исходить из теории растворов Вант-Гоффа. И, в самом деле, из предыдущего мы, ведь, можем легко понять, что, когда мы в N молекулах растворителя растворяем n молекул какого-либо вещества, мы как бы заменяем ими n молекул растворителя, и в том же объеме должно остаться всего $N-n$ молекул растворителя, упругость пара раствора p должно, вследствие этого, относиться к упругости пара растворителя p_1 , как $N-n$ относится к N , т. е.

$$\frac{p_1}{p} = \frac{N-n}{N}, \text{ и } \frac{p-p_1}{p} = \frac{n}{N}.$$

Это выражение нам делает, например, понятным, почему в обычном опыте с раствором сахара в глиняном цилиндре, опущенном в сосуд с чистым растворителем, этот последний внедряется снаружи внутрь раствора. Мы теперь легче поймем, что все выводы из теории растворов Вант-Гоффа могут быть отнесены и к раствору, рассматриваемому с точки зрения *химического* направления учения о растворах,—и оба направления таким образом вовсе не противоречат одно другому, а наоборот одно дополняет другое.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

Теория электролитической диссоциации.

Итак, как ни смотреть на растворы, факты, приведшие к с какой точки зрения ни исходить при теории Аррениуса. установлении теории растворов, с физической или химической, мы одинаково приходим к известным уже нам закономерностям, коими характеризуется осмотическое давление растворенного тела изнутри того сосуда, в котором находится раствор, наружу, а растворителя—снаружи внутрь. На этом основании, как мы уже знаем, можно прийти к установлению молекулярного веса растворенного тела, исходя из непосредственного определения величины осмотического давления или повышения температуры кипения или понижения температуры замерзания раствора. Однако же вскоре было установлено, что, когда стали определять молекулярные веса по криоскопическому методу, цифры, получавшиеся для таких органических тел, как спирт, хлороформ и им подобные тела, оказывались совершенно верными и вполне подтверждали установленные Вант-Гоффом закономерности, связанные с осмотическими давлениями растворенных тел, но, когда переходили к таким соединениям, как кислоты, основания и соли, получались цифры совершенно неверные. Эти последние всегда получались почему то меньше тех истинных цифр, которые были найдены по плотности пара тех же веществ. Все многочисленные попытки объяснить эти неправильности не приводили ни к чему. И вот, 35 лет тому назад, шведскому ученому *Сванте Аррениусу* пришла в голову мысль, что молекулы соединений, дающих неверные

цифры при определении их молекулярного веса по криоскопическому методу, т.-е. молекулы всякой кислоты, основания и соли, растворяясь, например, в воде, распадаются и притом распадаются на отдельные части, несущие каждая электрический заряд, т.-е. на так называемые *ионы*, а если так, то, как мы пойдем далее, и должны получаться неверные цифры при определениях по криоскопическому методу молекулярных весов этих соединений. Эта-то мысль и дала начало так называемой *теории электролитической диссоциации*. Теория эта встретила сначала безусловно враждебное к себе отношение большинства химиков, так как она противоречила всем их основным понятиям. По новой теории Аррениуса, как увидим, выходило, что наиболее сильными кислотами или наиболее сильными основаниями являются такие кислоты или такие основания, молекулы которых распадаются при растворении наиболее легко и оказываются таким образом наименее стойкими; наоборот, молекулы наиболее слабых кислот и оснований приходилось признавать наиболее устойчивыми. Точно также по этой новой теории выходило, что такая прочная, как до того времени принималось, молекула, как молекула NaCl , менее прочна и легче распадается, чем, например, молекула AsCl_3 . Но, шаг за шагом, эта новая теория Аррениуса все более и более стала завоевывать себе внимание и теперь ее можно считать уже общепринятой. Но выясним теперь, как представить себе, что молекула, попадая в воду, может распадаться?

Электронная теория дала нам понятие о строении атомов элементарных тел; она выяснила нам, что мы должны понимать теперь под химическим соединением. Мы видели, каким образом элементарные атомы, при образовании молекул какого-либо химического соединения, стягиваются между собой и как при этом их валентные электроны собираются в кольца валентных электронов, связывающих между собой два и несколько атомов, чьи электроны составили эти общие всем им кольца. Мы при этом допускали, что если по какой-либо причине произойдет разрыв связи, стягивающей все эти атомы, кольцо валентных электронов останется при том из атомов, которому принадлежит наибольшее количество составляющих кольцо электронов, и этот атом таким образом при разрыве молекулы получит больше электронов,

чем ему свойственно, т. е. он зарядится отрицательно или, как выражаются, он делается *отрицательным ионом*, а тот один или те несколько атомов, что при этом разрыве потеряют один или несколько своих электронов, зарядятся положительно, т. е. сделаются *положительными ионами*. Однако, понятие о ионах, как несущих электрический заряд атомах или группах атомов, понятие старое. Впервые мы встречаемся с этим понятием в учении *Фарадея* ¹⁾ об электролизе, т. е. явлении, происходящем при действии гальванического тока на растворы разных соединений. Известно, что ни воздух, ни чистая вода не проводят электрического тока; точно также, если пустить ток через сухой кристаллический кусок поваренной соли, то ток тоже не пройдет, но, если этот же кусок непроводящей соли бросить в непроводящую же воду, ток проходит, т. е. раствор NaCl в воде делается проводником тока. По старой теории *Фарадея* дело объяснялось таким образом: молекулы NaCl под действием тока, под действием электрического напряжения распадаются на две половины. Эти-то половины с противоположными зарядами *Фарадей* и назвал *ионами* (*іон* значит идущий, шествующий, направляющийся), потому что они при действии тока направляются к соответствующим электродам, у которых эти ионы и выделяются, как мы это увидим позднее, в виде электронейтральных атомов. *Фарадей* представлял себе, что для любого тела можно предположить настолько слабый ток, что он не будет в состоянии раз'единять молекулы на ионы. Однако, после оказалось, что и самый слабый ток при определенных условиях проходит через раствор, значит, дело тут не в токе. *Аррениус* и предположил, что разрыв молекулы производится не током, а самой водой, если она является растворителем. Благодаря какой-то особой своей силе вода раз'единяет растворенные в ней молекулы на ионы; при этом *Аррениус* предполагал, что другие растворители отнюдь не действуют аналогично, он указывает, что другие растворы неводные, — являются или плохими проводниками, или же непроводниками ²⁾.

¹⁾ Faraday, *Experim. Researches*, 8 Nr. 916 (1834).

²⁾ Arrhenius, *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 1, 631—678 (1887).

Раньше, чем перейти теперь к тем существенным выводам, к которым пришел сам Аррениус из созданной им теории и которые сразу и блестяще объяснили все те неправильности и недоразумения, что встретились хотя бы при одних определениях молекулярных весов и противоречили теории растворов Вант-Гоффа, мы постараемся дать себе возможный ответ на вопрос: какие же это силы заставляют молекулы в растворе распадаться, или, как это называется, *диссоциировать* на ионы? Вопросом о природе этих сил сам Аррениус интересовался сравнительно мало, но им занимался целый ряд физиков и химиков; занимаются этим вопросом и теперь, так как и поныне он не считается решенным во всех деталях. Исследователи, заинтересовавшиеся вопросом о природе растворяющих и диссоциирующих сил, обратили очень скоро свое внимание на влияние и значение при действии этих сил самого растворителя, в котором растворено диссоциирующее тело. *J. J. Thomson* ¹⁾ и одновременно с ним, *Nernst* ²⁾ обратили внимание на несомненную связь, какую можно установить между величиной диссоциирующей силы и величиной *диэлектрической постоянной*, которой характеризуется растворитель ³⁾: чем больше эта последняя, тем затруднительнее делается стяжение друг с другом двух противоположно заряженных ионов и тем сильнее диссоциация. Однако рост степени диссоциации далеко опережает рост диэлектрической постоянной разных растворителей и, очевидно, к большей или меньшей диссоциации ведут не одни только те причины, которые ведут к большей или меньшей диэлектрической постоянной, а какие-то еще.

Точно также неудовлетворительна теория, которая пыталась связать диссоциацию молекул с явлением противоположного характера, а, именно, с несомненно существующей очень часто *ассоциацией*, т. е. притяжением целой вереницы

1) *J. J. Thomson, Philosoph. Magaz.* 36, 320.

2) *W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie.* 13, 531.

3) Если сила, действующая между двумя электрически заряженными телами в пустоте, равна P , то во всякой представленной каким либо веществом среде, она будет меньше и, именно, равна $\frac{P}{D}$, и вот D и обозначается, как *диэлектрическая постоянная* этой среды.

Причины, вызывающие диссоциацию.

молекул растворителя к одному или обоим ионам, образующимся при диссоциации растворенных молекул. Эту способность растворителя к ассоциации его молекул с молекулами или отдельными ионами растворенного вещества стали объяснять тем, что молекулы растворителя, например, молекулы жидкой воды представляют собой не простые молекулы, а двойные, которые отчасти под влиянием растворенного вещества распадаются на простые молекулы, а эти последние в свою очередь заставляют молекулы растворенного вещества диссоциировать и соединяются с образующимися при этом ионами в сложные комплексы ¹⁾. Мы позднее этому явлению ассоциации посвятим много внимания, когда будем говорить о так называемых *комплексных соединениях*, образуемых ассоциацией одних электронейтральных молекул с другими молекулами или, вернее, с отдельными ионами этих последних. Но имеется длинный ряд фактов, показывающих, что постоянного параллелизма между явлениями диссоциации и ассоциации установить нельзя ²⁾. И вот явилась попытка связать явление диссоциации не с химическими свойствами растворителя, а с различными его физическими свойствами и, прежде всего, со способностью растворителя поглощать лучистую энергию, способностью растущей, надо заметить, всегда параллельно с ростом его диэлектрической постоянной.

Объяснения
Крюгера.

Взгляды на причинную связь поглощенной лучистой энергии с явлениями диссоциации собраны и подробно развиты в недавнее время немецким профессором *Krüger* ом. Крюгер ³⁾ прежде всего обратил внимание на сходство, которое следует установить между диссоциацией тел растворенных и ионизацией газов. В первом случае имеет место разрыв связи между двумя противоположно-заряженными ионами, во втором—разрыв между положительным ионом и

1) Dutoit, Aston et Friedrich, Comptes Rendus, 125, 140.
Brühl, Ber. d. Chem. Ges, 28. 2866.

2) Kahlenberg u Lincoln, Journ. of Phys. Chem., 3, 12.
Euler, Zeitschr. f. phys. Chemie, 29, 603.
Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 624.

3) F. Krüger, Zeitschr. f. Electrochemie, 17, 453—466 (1911).

электроном, образующими вместе атом газа. Между тем силы, ведущие к ионизации газа, нам хорошо известны, так как мы эту ионизацию можем вызывать по своему желанию: для этого стоит только подвергнуть газ действию лучей с короткой длиной волны, каковы ультрафиолетовые или рентгеновские лучи. Когда мы ударяем на рояли клавишу, соответствующую определенному тону, клавиша передает удар молоточку, молоточек струне; струна, задрожав, образует звуковую волну; пусть волна эта дойдет до камертона, и камертон зазвучит, если он соответствует этому же тону, и не зазвучит, если он этому тону не соответствует. Мы, в этом случае, понимаем, что камертон зазвучит, когда задрожат его ножки, а это будет в том случае, если колебания звуковой волны могут найти резонанс в колебаниях ножек. Точно также мы должны понять, что газ ионизирует потому, что с его атомов срываются электроны, а срываются они потому, что колебания ультрафиолетовых лучей находят резонанс в колебаниях электронов. Теперь, на основании новейших теорий строения атома, мы еще лучше понимаем, что электрон вращающийся по определенной стационарной орбите вокруг ядра данного атома, может притти в колебание только в том случае, когда напряжение энергии ультрафиолетового луча сравняется или превысит напряжение кинетической энергии этого электрона и электрон может сорваться с данной стационарной орбиты и перекинуться на другую и обратно, и опять обратно и т. д.

То, что с электроном делает ультрафиолетовый луч, сравнительно много более тяжеловесным положительным ионом того же атома может сделать инфракрасный луч, имеющий гораздо большую длину волны. Однако при высоких температурах гораздо быстрее нарастают видимые лучи спектра и ультрафиолетовые, чем инфракрасные. Вследствие этого при накаливании, например, металлической пластинки в большей степени отлетают электроны, чем положительные ионы. Но оказывается, что такая среда, как вода, жидкий аммиак, жидкая сернистая кислота, жидкая синильная кислота, из проходящих через нее лучей особенно сильно поглощает именно инфракрасные лучи. По термодинамическим исчислениям плотность поглощаемых средой лучей вообще пропорциональна третьей степени показателя

преломления этой среды, а между показателями преломления и диэлектрической постоянной, как показал *Максвелл*, существует такое соотношение, что плотность поглощаемых лучей пропорциональна 1,5 степени диэлектрической постоянной. Вследствие этого вода, характеризующаяся громадной диэлектрической постоянной, уже при низкой комнатной температуре (300° абсолютной шкалы) должна обильно поглощать разного рода лучи; особенно же, как оказывается сильно при этой температуре поглощаются, именно, инфракрасные лучи. Вода должна инфракрасных лучей поглощать в 700 раз больше, чем пустота, или, что—то же, пустота при температуре в 300×700 градусов, т.е. приблизительно при $200,000^{\circ}$ обладала бы такой же плотностью инфракрасных лучей, какой обладает вода при 300° абсолютной шкалы. Вот энергия этих-то инфракрасных лучей, в изобилии поглощаемых водой, в конце концов, отрывая положительные ионы, и ведет к диссоциации молекул в водном растворе и в меньшей степени, а в некоторых случаях и в большей степени и в разных других растворах.

Гораздо проще к выяснению причины, производящей диссоциацию разных молекул в растворе, подходит *Коссель*, который пытается вычислить потенциальную энергию, соответствующую связи, например, иона Na^+ с ионом Cl^- или иона Ba^{++} с каждым из двух соединяющихся с ним ионов Cl^- и т. д., и сравнивает эту энергию с кинетической энергией молекул растворителя, например, молекул воды при температуре, при которой мы имеем данный раствор. Эту последнюю, т.е. кинетическую энергию молекул воды, он берет равной $5,8 \cdot 10^{-14}$ эрг., как она определяется из кинетической теории газов. Что же касается первой, т.е. величины потенциальной энергии, соответствующей в молекулах NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 связи иона Na^+ с Cl^- , иона Ba^{++} с каждым из 2 Cl^- или иона Al^{+++} с каждым из 3 Cl^- , то *Коссель* по известному уже нам своему принципу принимает ее равной энергии, соответствующей притяжению разноименных ионов между собой за вычетом энергии, соответствующей взаимному отталкиванию ионов одноименных, т.е. двух, трех ионов Cl^- в случае BaCl_2 , AlCl_3 и т. д. Этого последнего отталкивания, конечно, нет вовсе в случае молекулы NaCl . И вот,

если кинетическая энергия молекул воды сравнивается или, еще лучше, превысит ту потенциальную энергию, которая соответствует связи ионов в каждой данной молекуле,— произойдет разрыв этой связи или диссоциация молекулы, а, если она произойдет, то по понятным нам причинам получатся не атомы, а только ионы, ибо электронные восьмерки при таком разрыве должны оставаться при определенном одном сорте ионов, которые и явятся ионами отрицательными. Как мы увидим далее, если бы мы на эти же молекулы стали бы действовать не энергией тех умеренных тепловых толчков, коей они подвергаются со стороны молекул растворителя при комнатной, например, температуре, или не энергией инфракрасных лучей, поглощаемых в избытке растворителем, а стали бы доводить молекулы того же соединения, но взятого в сухом виде, до белого, например, каления,—то произошел бы иного рода разрыв или диссоциация, мы получили бы не ионы, а нейтральные атомы, так как, действуя большими количествами тепла, мы вернули бы атому потерянную им при образовании молекулы энергию, и он оттянул бы назад потерянный им электрон или отдал бы его обратно, если он, сдавая свою энергию, присоединял к себе чужой электрон. В случае же раствора имеет место именно электролитическая диссоциация, сопровождающаяся образованием свободных ионов.

Что касается энергии притяжения, действующей между двумя равноименными ионами, то в случае *однозарядных* ионов Коссель принимает ее равной $\frac{e^2}{2r}$, где e есть заряд электрона или однозарядного иона, а r радиус атома, т.-е. для приблизительного подсчета энергии притяжения он принимает, что оба стягивающихся между собой атома устанавливаются так, что непосредственно соприкасаются между собой, т.-е. их центры тяжести находятся на расстоянии, равном диаметру атома $2r$. Если мы средний радиус всякого атома примем равным единице, то энергия, соответствующая связи двух однозарядных атомов равна $\frac{e^2}{2}$.

И вот, если мы подставим в выражение $\frac{e^2}{2r}$ известное нам

значение ϵ , а также значение r ; мы для $\frac{e^2}{2r}$ получим величину $5,4 \cdot 10^{-12}$ эрг.¹⁾, т.-е. величину значительно превышающую кинетическую энергию молекул воды при комнатной температуре, которая равна, как мы видели, $5,8 \cdot 10^{-14}$. Отсюда следовало бы сделать вывод, что несущиеся в растворе молекулы растворителя не могут, бомбардируя растворенные среди них молекулы, разбивать их на ионы, даже когда речь идет о такой, например, молекуле, как молекула NaCl, в которой между собой связаны два однозарядных иона.

Однако-же это не так. Мы при таком подсчете упускаем из вида, что закон Кулона правилен только, когда речь идет о притяжении разноименных зарядов или об отталкивании одноименных в пустоте; в данном же случае речь идет о притяжении или отталкивании двух зарядов в среде растворителя. А в этом случае сила притяжения или отталкивания уменьшается пропорционально диэлектрической постоянной ϵ этого растворителя; соответственно уменьшается, конечно, и потенциальная энергия притяжения или отталкивания. Так как диэлектрическая постоянная для воды равна 80, то энергия притяжения двух однозарядных ионов, вычисленная нами в $5,4 \cdot 10^{-12}$ эрг., в действительности, в водном растворе должна быть в 80 раз меньше, т.-е. приблизительно равна $6,8 \cdot 10^{-14}$ эрг.²⁾, т.-е. она равняется величине того же порядка, что кинетическая энергия молекул воды при комнатной температуре. А если так, то нам делается понятным, когда и почему может иметь место так называемая электролитическая диссоциация молекул на ионы.

Посмотрим теперь, каким образом теория электролитической диссоциации объяснила те противоречия и несоответствия с теорией растворов Вант-Гоффа, которые встретились, например, при определении по криоскопическому методу молекулярных весов кислот, оснований и сс-

Выводы из теории электролитической диссоциации.

1) $\epsilon = 4,65 \cdot 10^{-10}$, $r = 2,10 \cdot 10^{-8}$, отсюда $\frac{e^2}{2r} = \frac{4,65^2}{4} \cdot 10^{-20+8} = 5,4 \cdot 10^{-12}$ эрг.

2) $\frac{\epsilon^2}{\epsilon \cdot 2r} = \frac{5,4 \cdot 10^{-12}}{80} = 6,8 \cdot 10^{-14}$ эрг.

лей. Дело тут в том, что упругость пара растворителя в том случае, когда он растворяет тело, молекулы которого распадаются на ионы, обязательно должна быть меньше, чем когда этот же растворитель растворяет тело, молекулы которого не распадаются на ионы и остаются целыми, нетронуемыми. Стоит только принять, что ионы подобно целым молекулам должны иметь определенное количество поступательного или кругового движения или определенные колебания вокруг некоторого среднего положения, и мы поймем, что одно дело, когда речь идет о поступательном движении, вращении или колебаниях целой молекулы, и другое дело, когда мы говорим о поступательном движении, вращении или колебаниях отдельных ионов, ее составлявших и теперь один от другого отделившихся. Пространство, нужное теперь для такого движения, вращения или таких колебаний ионов, больше, чем нужно было прежде для движения, вращения или колебаний целой молекулы. Мы понимаем, что в единице объема раствора теперь меньше места для самой воды; поэтому и количество пара, выбрасываемого при какой-либо температуре единицей объема раствора, должно быть меньше в том случае, когда молекулы распадаются на ионы, чем, когда они не распадаются, т.-е. упругость пара в первом случае должна быть меньше, чем во втором. Вследствие этого температура кипения раствора должна быть выше, когда молекулы диссоциируют, чем когда молекулы не диссоциируют, а температура плавления должна быть ниже. Если все решительно молекулы распались бы на ионы, то повышение температуры кипения или понижение температуры плавления было бы почти вдвое больше, т.-е. они были бы соответственно равны величинам повышения и понижения, какие дает раствор, содержащий приблизительно вдвое больше молекул, чем имеется в самом деле в данном растворе. Не трудно понять, что, вследствие этого, цифры, получаемые для молекулярных весов, на основании этого повышения или понижения, будут неверны и, именно, будут почти вдвое ниже действительных; если же молекулы в растворе распадаются на три иона, они будут в три раза ниже действительных и т. д.

И в самом деле, когда мы к 100 грамм. растворителя, например, к 100 грамм. воды будем постепенно прибавлять

некоторое количество бинарного соединения, молекулярный вес которого мы желаем определить по криоскопическому методу, и мы добьемся повышения температуры кипения на $5,2^{\circ}\text{C}$., то мы должны будем думать, что уже прибавили и растворили полный молярный вес этого вещества, в то время как, если только молекулы этого соединения сполна распались при растворении на 2 иона каждая, мы фактически прибавили лишь половинное по сравнению с молекулярным количество, ибо в том случае, когда молекулы при этом сполна распадаются каждая на два иона, раствор должен иметь ту же пониженную упругость, какую раствор имел бы при растворении полного молекулярного количества любого не способного распадаться на ионы соединения. Если же повышение температуры кипения на $5,2^{\circ}\text{C}$ будет иметь место при прибавлении полумолекулярного количества, мы, естественно, половинный вес испытываемого соединения должны принять за его полный молекулярный вес.

Таким образом теория электролитической диссоциации дает объяснение, почему получаются неправильные цифры при определении молекулярного веса соединения, способного распадаться в растворе на ионы. Но, мало того, эти ошибки в цифрах молекулярных весов дают возможность ответить на вопрос, какой, именно, процент всего количества молекул распадается на ионы и какой остается процент молекул *недиссоциированных*, т.-е. не распавшихся, так как оказывается, что при равных концентрациях разные соединения диссоциируют отнюдь не в одинаковой степени. Исходя из изложенных выше причин, ведущих к диссоциации молекул на ионы, не трудно понять, что действие одних и тех же лучей, одной и той же плотности, одного и того же напряжения должно приводить к различным количественным результатам диссоциации в зависимости от того, какое, именно, соединение растворено в данном растворителе. Если мы возьмем, например, соли NaCl и BaCl_2 то, при равных условиях температуры и концентрации, процент молекул NaCl , которые распадутся на ионы,—более, чем процент распадающихся на ионы молекул BaCl_2 . И в самом деле, по закону Кулона ион Na^+ , имеющий один положительный должен стягиваться с отрицательным ионом Cl^- слабее, чем двухзарядный ион Ba^{++} должен стягиваться с 2 ионами Cl^- ,—и поэтому, когда обе эти мо-

лекулы соответственно подвергаются воздействию сил, вызывающих диссоциацию молекул, ион Na^+ легче и скорее оторвется от иона Cl^- , чем это сделает при тех же условиях ион Ba^{++} в молекуле BaCl_2 , хотя в последней кроме силы притяжения существует еще и отталкивание двух ионов Cl^- между собой. И вот ошибка в цифрах при определении молекулярных весов по криоскопическому методу дает полную возможность определить самый процент диссоциирующих молекул. При полной диссоциации, т.е. при распадении всех молекул, и при частичной диссоциации, т.е. при распадении определенного процента молекул, ошибки в цифрах молекулярных весов должны быть различные. Молекулы, распадающиеся на два иона при полном их распадении, дают цифры молекулярных весов почти вдвое меньше действительных; при 50% же молекул, распадающихся на ионы, цифра молекулярного веса должна быть приблизительно на $\frac{1}{3}$ меньше действительной, так как на каждые 100 молекул получится теперь 50 первоначальных молекул и 100 ионов и т.д.

Есть еще важный вывод, какой можно сделать из различного отношения составляющих молекулу ионов к действию тех сил, которые вызывают диссоциацию—безразлично связать ли эти диссоциирующие силы действием тепловых толчков или с действием инфракрасных лучей или с чем-либо другим. Подумаем, что должно быть, когда молекулы растворенного тела состоят не из двух видов простых ионов, противоположно заряженных, а, например, из трех, из коих два—положительные и один отрицательный, каковы, например, молекулы $\text{K}^+\text{O}^-\text{H}^-$ или $\text{H}^+\text{N}^+\text{O}_3^-$. Напряжение тепловых ударов молекул растворителя или, быть может, напряжение инфракрасных лучей, поглощенных растворителем, недостаточно велико, чтобы могли оторваться от отрицательных ионов кислорода оба вида положительных ионов, соответственно входящих в состав обоих приведенных молекул, чтобы молекулы эти могли, так сказать, рассыпаться полностью,—но этого напряжения достаточно, чтобы мог оторваться какой-нибудь один из соответствующих видов положительных ионов. Спрашивается, какой же ион— K^+ или H^+ скорее оторвется в молекуле $\text{K}^+\text{O}^-\text{H}^-$ или какой ион— H^+ или N^+ оторвется

Определение понятий: основание, кислота и соль.

Степень диссоциации.

в молекуле $\text{H}'\text{N}'\text{O}_3''$? Из того, что мы знаем о потенциальной энергии каждого из валентных электронов разных элементарных атомов в зависимости от числа их в кольце валентных электронов данного атома и расстояния их от ядра атома, мы должны ожидать, что оторвется в молекуле $\text{K}'\text{O}''\text{H}'$ легче ион K' , а не ион H' , который и останется неразрывно связанным с O'' , а в молекуле $\text{H}'\text{N}'\text{O}_3''$ оторвется всего легче ион H' , а N' останется связанным с ионом O'' : мы понимаем, что валентный электрон атома K' отстоит дальше от его ядра, чем электрон атома H' от ядра этого последнего, и, наоборот, электрон водорода менее крепко связан с ядром, чем каждый из 5 электронов атома N' с ядром этого последнего; следовательно, если все они соответственно связаны с атомами кислорода, атом H' крепче связан с ним, чем атом K' , и, наоборот, слабее связан, чем атом N' .

Отсюда не трудно вывести новое и совершенно ясное определение, что собственно мы называем основанием, кислотой и солью? *Основанием* мы называем такое соединение положительных ионов водорода и любого металла с каким-нибудь отрицательным ионом, в котором при диссоциации диссоциирует ион металла, а ион H' остается связанным с отрицательным ионом, например, с ионом O'' ; *кислотой* же мы называем такое *водородосодержащее* соединение, в котором диссоциирует, именно, ион H' , а если в состав молекулы входит еще другой какой-либо положительный ион, тоже связанный с тем же отрицательным ионом, он с последним так связанным и остается. Всякое же другое способное диссоциировать соединение, которое вовсе не содержит в своем составе ионов H' , — называется *солью*. Мы теперь легко поймем, как определить, какие именно основания и кислоты мы называем *сильными* и какие *слабыми*. Сильными мы называем такие, которые сильно диссоциируют, т. е. в значительной степени распадаются на ионы, и слабыми, которые слабо диссоциируют, которые при тех же условиях дают относительно малый процент распадающихся на ионы молекул. Все тела, способные в растворе распадаться на ионы, называются *ионогенами*, а самые эти растворы — *электролитами*. Мы теперь понимаем также, почему Аррениус свою теорию распадаения молекул в растворе на ионы назвал теорией электрелитической диссоциации.

Важно указать, что во всяком электролите между молекулами, распадающимися на ионы и нераспадающимися, всегда существует строго определенное соотношение и устанавливается уже известное нам так называемое *кинетическое равновесие*, которое и может быть выражено общим и понятным нам выражением равновесия:

$$\frac{b \cdot c}{a} = K, \text{ где } b \text{ есть}$$

концентрация или количество в единице объема одного из ионов, на которые молекулы распадаются, c —другого иона, a —концентрация нераспавшихся на ионы молекул, а K —является *константой равновесия диссоциации*. Если степень диссоциации тела велика, то концентрация a будет мала, b и c велики, тогда константа диссоциации K тоже велика; для мало диссоциирующих тел a велико, b и c малы, и константа K тоже мала. Это простейшее выражение

$$\frac{b \cdot c}{a} = K$$

несколько осложняется, если молекула является не бинарной и распадается не на 2 иона, а, что тоже бывает, на 3 и более иона; в этом случае кинетическое равновесие может

быть представлено выражением $\frac{b \cdot c \cdot d \dots}{a} = K$. Но из таких

трех ионов, которые молекула образует при своем распаде-нии два могут быть одинаковые, тогда это последнее выра-

жение переходит в такое: $\frac{b \cdot c \cdot c}{a} = K$ или $\frac{b \cdot c^2}{a} = K$. В более

общей форме это выражение получит такой вид: $\frac{b^m \cdot c^n}{a} = K$.

Константа K , во всех этих выражениях выражающая количественное соотношение между ионами и нераспадающимися молекулами, как показывает опыт, действительно, сохраняется, как бы ни изменялись от разных причин доли распадающихся и нераспадающихся на ионы молекул.

Между тем доля или процент молекул, распадающихся на ионы, может изменяться от самых разнообразных причин. Нам должно быть понятно, что изменение температуры раствора обязательно должно отразиться на величине диссоциации: и, в самом деле, с увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия отдельных молекул растворителя, которая поэтому скорее превысит потенциа-

Закон разведения
Оствальда.

ную энергию, соответствующую стянутым между собой ионам; скорее и в большем количестве должен поэтому происходить разрыв молекул на ионы; наоборот, при понижении температуры процент молекул, не разорвавшихся на ионы, должен быть больше. Но, как показал *Оствальд* ¹⁾, доля или процент молекул, распадающихся на ионы, увеличивается также с большим или меньшим разведением раствора. Растворим моль какого-нибудь ионогена в литре воды, т.е. возьмем раствор с единицей концентрации ионогена или так называемый *молярный* раствор; далее обозначим долю распадающихся на ионы молекул чрез α , долю нераспадающихся чрез $1-\alpha$, тогда концентрация каждого из ионов, если, конечно, тело распадается только на два иона, — тоже равна α . Подставим эти величины в приведенное выше выражение равновесия и мы получим что $\frac{\alpha \cdot \alpha}{1-\alpha} = K$. Но разведем наш раствор от 1 литра до V литров, тогда концентрации ионов и недиссоциированных молекул уменьшатся во столько же раз, во сколько раз увеличился объем, следовательно, концентрация каждого иона равна $\frac{\alpha}{V}$, а недиссоциированных молекул $\frac{1-\alpha}{V}$. Подставляя эти величины в уравнение равновесия, получим:

$$\frac{\alpha^2}{V^2} \cdot \frac{(1-\alpha)}{V} = K \text{ или } \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K$$

Это уравнение выражает собой так называемый *закон разведения Оствальда*. Из этого выражения следует, что с разведением раствора в V раз, так как K должно быть величиной постоянной, должна уменьшиться концентрация недиссоциированных молекул $1-\alpha$ и за счет этого уменьшения соответственно увеличится α , т.е. концентрация каждого из ионов, на которые молекулы распадаются. Мы можем теперь отдать себе отчет и в том, что так и быть должно, т.е. что с разведением раствора и должна увеличиваться диссоциация содержащихся в нем молекул. И в самом деле мы теперь понимаем, что, именно, растворитель ведет к распаденню молекул раствора, потому ли, что

¹⁾ W. Ostwald, Electrochemie, S. 1103.

его молекулы присасываются к отдельным ионам, стянутым в молекулы ионогена, или потому, что растворитель скопляет в себе большое количество инфракрасных лучей или потому, что молекулы растворителя вообще обладают кинетической энергией, соответствующей его температуре, и своими ударами механически разбивают на ионы молекулы растворенного вещества. А если так, то мы понимаем, что с увеличением объема воды, в которой разбросаны молекулы растворенного тела, они и распадаться должны в большей степени, чем прежде.

Посмотрим, каким образом это всего проще может быть доказано экспериментально. Мы уже видели, что так называемая степень диссоциации может быть определена по той ошибке, какая получается в величине молекулярного веса при определении его по повышению температуры кипения или понижению температуры плавления. Но, что важно и интересно, это—то, что степень диссоциации оказалось возможным определить по совершенно другому оригинальному методу, ничего общего с молекулярным весом не имеющему, и цифры, при этом получающиеся, совершенно совпадают с цифрами, получающимися для степеней диссоциации из ошибок при определении молекулярного веса. Этот метод определения степеней диссоциации основан на определении *электропроводности растворов* ¹⁾. И вот этот метод определения электропроводности, который блестяще подтвердил самую теорию Аррениуса,—вместе с тем и дал возможность доказать экспериментально закон разведения Оствальда. Электропроводностью какого-нибудь тела или какой-нибудь системы тел мы называем способность их пропускать ток несущихся один за другим электронов. Когда ток таким образом проходит, например, чрез металлическую проволоку, мы себе представляем, что электроны проходят в промежутках между молекулами такого проводника и притом—между поверхностными, так как одноименные электроны должны при своем движении взаимно отталкиваться и в каждом сечении

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie, 1,691 (1887).
Plank, Zeitschr. f. phys. Chemie 1,576 (1889).

провода отталкиваются от центра к периферии. Существует другой взгляд на электропроводность такого проводника, как металлическая проволока, который допускает, что входящие электроны занимают места электронов, входящих в состав самих атомов и, следовательно, молекул проводника, а эти последние электроны—места электронов следующих далее атомов и т. д. Но в сущности, как ни смотреть на электропроводность таких проводников,—дело все равно сводится к тому, что к одному концу проводника прибывает веревка из электронов, с другого конца проводника такая же веревка их уходит.

Несколько труднее представить себе поведение электронов, проходящих через электролит, т. е. чрез раствор ионов. В отличие от таких проводников, как металлическая проволока, которые называются *проводниками первого рода*, электролиты называются *проводниками второго рода*. В электролите прохождение тока из электронов имеет другой характер, нежели в проводниках первого рода; тут уже никоим образом нельзя предположить, что из раствора выходят те же электроны, что вступили в раствор. Пусть ток проходит у нас чрез раствор соляной кислоты HCl ; электроны, пришедшие из источника тока, покрывают собой металлическую пластинку, например, платиновую; такая пластинка и носит название *электрода*. Несущиеся тут в растворе без всякого порядка положительные ионы H^+ мощно притягиваются электродом, покрытым до большого напряжения электронами, с силой ударяются об этот электрод, снимают с него по электрону, и каждый ион H^+ при этом обращается в электронейтральный атом водорода. В то же время с другой пластинки или другого электрода срываются электроны и уходят к источнику тока; этот второй электрод вследствие этого становится заряженным положительно и тогда к нему также мощно устремляются отрицательные ионы Cl^- , которые, стукнувшись об электрод, отдают ему свой лишний, приобретенный, так сказать, электрон; ионы Cl^- делаются при этом тоже электронейтральными атомами и улетают. Таким образом здесь уже безусловно в раствор входят одни электроны, а другие вместо них уходят. Но и тут мы можем говорить о разной электропроводности, так как мы понимаем, что, чем больше будет ионов в единице раствора, тем такой про-

цесс прохождения тока электронов пойдет лучше и, чем ионов меньше, тем хуже.

Как и в проводниках первого рода, мы и тут можем говорить о *сопротивлении*, какое прохождению тока оказывает проводник. И это сопротивление, конечно, обратно пропорционально электропроводности; точно также электропроводность, конечно, зависит и от того, с каким напряжением собираются в отрицательном электроде электроны тока и с каким напряжением уходят с положительного электрода, а это напряжение зависит, разумеется, от источника тока. Мы понимаем поэтому известный закон *Ома*, что сила тока, т.е. количество проходящих электронов, пропорциональна напряжению этого тока и обратно пропорциональна сопротивлению. Если электропроводность проводников таким образом обратно пропорциональна сопротивлению, т.е. сопротивлению, оказываемому ими току, то можно составить себе относительное суждение об электропроводности по сопротивлению соответствующего проводника.

Сопротивление проводников. Закон Ома. Определение электропроводности.

Что же касается этого сопротивления, то для проводников первого рода оно измеряется очень просто сравнением с сопротивлением какого-нибудь проводника, принятым за единицу сопротивления: например, с сопротивлением нити определенной длины и толщины из определенного металла. Гораздо сложнее определение сопротивления для проводников второго рода. В этом случае сопротивление определяется экспериментально на основании принципа так называемого *мостика Уитстона*. Дело тут в следующем: если проволока, по которой проходит прямой или переменный ток из какого-нибудь источника *G*, в какой-либо своей точке *A* разветвляется и потом обе ветви снова сходятся в точке *B*, то ток должен направиться по двум ветвям проволоки, т.е. по *АСВ* и *ADB*, и в этом случае на обеих ветвях можно найти такие точки *C* и *D*, где сила тока будет одинаковая; тогда по проволоке, в виде мостика соединяющей эти точки *C* и *D*, ток должен *C* из и *D* направляться по двум противоположным направлениям, т.е. его не будет вовсе, что и может быть доказано каким-нибудь измерительным прибором или с помощью вставленной в этот отрезок телефонной трубки *T*, которая не должна обнаруживать никаких следов какого-либо звука.

(Рис. 36). В этом случае сопротивление отрезка проволоки AC относится к сопротивлению отрезка CB, как сопротивление AD к сопротивлению DB. Если теперь отрезки AC и CD представляют собой определенные части металлической нити, сопротивления которых известны, если, далее, с помощью особого прибора, так называемого *магазина сопротивлений*, мы в AD вставим определенное нам известное сопротивление a , в DB введем сосуд Z, содержащий тот электролит, сопротивление которого мы желаем определить, то, по известным нам сопротивлениям AC, CB и AD, мы можем определить сопротивление нашего электролита. А уже по сопротивлению, мы знаем, мы можем судить и об электропроводности. Электропроводность такого раствора, который, находясь в сосуде в 1 куб. см. при площади электродов в 1 кв. см. и расстоянии между ними рав-

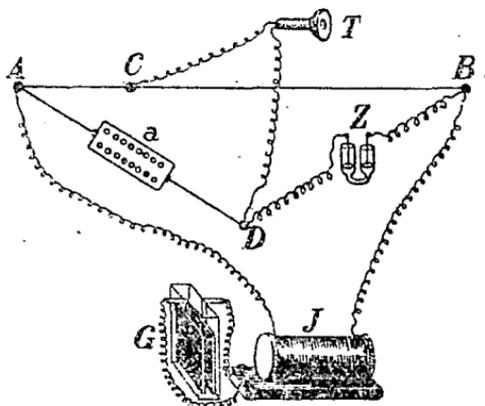


Рис. 36.

ном 1 см., обнаруживает сопротивление, равное единице сопротивления, т.-е. одному *ому*, по предложению *Кольрауша* ¹⁾ условились считать единицей электропроводности. По количеству сопротивления, определяемому по методу Уитстонова мостика, и определяют количество единиц электропроводности.

Разберем теперь, каким образом по величине электропроводности определяется степень диссоциации. Мы знаем, что, по закону Оствальда, при увеличении разбавления раствора увеличивается степень распада

¹⁾ Kohlrausch, Wied. Ann., Bd. 50, s. 407 (1893).

молекул на ионы. Естественно, что электропроводность также должна быть прямо пропорциональна разведению раствора. Но, наряду с этим, электропроводность находится в зависимости также и от увеличивающегося с увеличением концентрации *абсолютного* количества ионов в растворе. Ясно, что в сильно разведенном растворе, в котором степень диссоциации должна быть наибольшая, абсолютное количество ионов все же может быть меньше, чем в растворе более концентрированном, хотя бы последний и содержал значительно больший процент нераспавшихся на ионы молекул. Прямой опыт дает цифры электропроводности уксусной кислоты при 18° для ее 10 молярного раствора $K=0,00049$, для одномолярного $K=0,00132$ и для 0,1-молярного $K=0,00046$. В одномолярном растворе степень диссоциации значительно больше, чем в 10 молярном и, хотя в последнем концентрация уксусной кислоты больше, электропроводность такого раствора меньше, чем раствора одномолярного. Дело тут в том, что, хотя в одномолярном растворе общее количество молекул в 10 раз меньше, чем в 10 молярном, ионов, получающихся от распадаения этих молекул, в молярном растворе все-таки значительно больше, чем в 10 молярном, и поэтому больше и величина электропроводности, выраженная в долях единицы электропроводности. Однако же правильной пропорциональности проследить тут нельзя. Если мы возьмем раствор еще более разбавленный, концентрация которого равна 0,1 моля, мы увидим, что величина электропроводности $K=0,00046$ не только не больше электропроводности одномолярного раствора $K=0,00132$, а, наоборот, меньше и приближается к величине электропроводности $K=0,00049$ десятимолярного раствора. Фактором, повлиявшим в данном случае на величину электропроводности было то, что увеличение общего количества ионов, вызванное дальнейшей диссоциацией молекул при новом разведении раствора от единицы концентрации до 0,1, не покрывало уменьшения абсолютного количества ионов, явившегося результатом уменьшения абсолютного количества молекул в 1 к. см. раствора. Таким образом мы видим, что величина электропроводности K зависит от двух переменных: от степени диссоциации, зависящей от разведения раствора, и от абсолютного количества взятых молекул, зависящего от concentra-

ции. Укажем, что при постепенном уменьшении концентрации можно дойти до такого предела, когда степень диссоциации будет наивысшая, т. е., когда все молекулы распадутся на ионы. Такая полная диссоциация обязательно будет иметь место при бесконечном разведении раствора; степень диссоциации при бесконечном разведении принято считать за *единицу диссоциации*. На практике, однако, нет надобности в бесконечном разведении, чтобы достигнуть почти полной диссоциации; уже при концентрации $=0,0001$ моля диссоциация является почти полной.

Но мы можем представить зависимость электропроводности только от степени диссоциации, если каждый раз наблюдаемую величину электропроводности разделим на величину концентрации; при этом мы получаем то, что называется *молекулярной электропроводностью*. Таким образом, под этим последним понятием подразумевается та теоретически вычисленная электропроводность, какую должен был бы иметь раствор, если бы при одной единице концентрации была возможна такая же степень диссоциации, какую раствор имеет при данной концентрации, чего, конечно, на самом деле быть не может. Так, если действительная электропроводность 10-молярного раствора уксусной кислоты равна 0,00049, то молекулярная электропроводность в 10 раз меньше и равна 0,000049, т. е. она значительно меньше молекулярной электропроводности молярного раствора ($=0,00132$). Действительная электропроводность 0,1-молярного раствора равна 0,00046, а вычисленная молекулярная электропроводность такого раствора $=0,00460$ и т. д. Мы видим, что молекулярная электропроводность растет с уменьшением концентрации, т. е., что раствор тем относительно лучше проводит ток, чем более разведен раствор. Опытным путем была определена для разных концентраций теоретическая молекулярная электропроводность разных кислот, солей и оснований.

Такая теоретическая молекулярная электропроводность всегда меньше электропроводности при бесконечном разведении, потому что при бесконечном разведении диссоциированы все молекулы, при данном же разведении — только определенный процент. Если величину молекулярной электропроводности при данной концентрации разделим на величину молекулярной электропроводности при бесконечном разве-

дении, мы определим процент молекул распадающихся на ионы, т. е. так называемую *степень диссоциации* растворенного тела.

Приведем таким образом полученные цифры для степеней диссоциации *децимолярных* растворов некоторых кислот, оснований и солей. Их степень диссоциации, выраженная в процентах распавшихся на ионы молекул, равна для децимолярных растворов кислот: HCl —90%, HNO_3 —90%, H_2SO_4 —60%, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ —34%, H_2SO_3 —20%, H_3PO_4 —13%, H_3AsO_4 —11%, HF —9%, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ —1,3%, H_2CO_3 —0,12%, H_2S —0,05%, HCN —0,01%; для децимолярных растворов оснований: KOH и NaOH —86%, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ —75%, NH_4OH —1,5%; для децимолярных растворов солей: KNO_3 —86%, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ —72%, K_2SO_4 —72%, MgSO_4 —45%, CaCl_2 —47%, HgCl_2 —0,01%. Приведем еще некоторые цифры и для молярных растворов: HCl —78%, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ —0,04%, KOH —77%, NH_4OH —0,04%, KCl —75%, AgNO_3 —58%, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ —53%.

Такие же цифры для степеней диссоциации получаются и при определении их по ошибкам в величине соответствующих молекулярных весов при их определении по криоскопическому методу. Отсюда можно было сделать вывод, что все рассуждения и заключения, основанные на теории электролитической диссоциации, правильны, а это и послужило главным основанием к тому, чтобы была признана правильной и сама эта теория электролитической диссоциации.

Итак, когда мы готовим раствор соли, кислоты или основания, то частицы начинают распадаться на ионы, и при этом известный процент их распадается на ионы и определенный процент не распадается. О ходе диссоциации мы часто имеем возможность судить по внешним признакам, напр., по изменению цвета раствора. Возьмем, например бромистую окись меди CuBr_2 . Эта соль в сухом виде имеет темно-бурый цвет; при растворении частицы ее начинают распадаться на ионы меди Cu^{++} и ионы брома Br^- . Если взять мало воды, т. е., взять концентрированный раствор CuBr_2 , он остается темно-бурым; по мере же прибавления воды, когда раствор делается менее концентрированным, он становится светлей, потом желтеет, зеленеет, наконец стано-

Степень диссоциации разных типов ионогенов.

вится синим. Ион брома бесцветен, что подтверждается бесцветностью растворов разных солей, в которые он входит например KBr , $NaBr$. Ион меди окрашен в синий цвет; это следует из того, что растворы всех солей меди окрашены в синий цвет. В концентрированных растворах $CuBr_2$ диссоциация ее молекул слаба и большое количество недиссоциированных молекул, обладающих темно-бурым цветом, смешиваются с небольшим количеством бесцветных ионов брома и ионов меди синего цвета, и раствор сохраняет темно-бурый цвет; по мере разведения, диссоциация увеличивается, т. е., количество недиссоциированных молекул уменьшается и увеличивается количество ионов брома и меди, отчего синий цвет ионов меди берет перевес над темно-бурым цветом недиссоциированных молекул и цвет раствора переходит из темно-бурого в желтый, зеленый и, наконец, синий цвет.

Примеры выяснившихся благодаря электролитической теории фактов.

Нам понятен теперь факт, который нельзя было объяснить без электролитической теории, почему при нейтрализации молярных количеств сильных кислот молярными количествами сильных

оснований всегда выделяется одно и то же количество тепла, именно, около 13,7 больших калорий при $20^{\circ}C$, и притом безразлично, какую сильную кислоту или основание мы ни взяли, напр., HCl или HNO_3 , KOH или $NaOH$. ¹⁾ Все они распадаются на ионы, и, так сказать, центр тяжести лежит тут только в образовании воды; а если все дело при взаимодействии этих кислот с этими основаниями сводится к процессу $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, т. е. к образованию воды, то, когда мы берем молярные количества этих кислот и оснований, мы каждый раз и должны получать одно и то же количество воды, которая при своем образовании и должна выделять одно и то же количество тепла, равное теплоте образования молярного количества воды из ионов, и именно, 13,7 больших калорий.

Разберем далее, почему при действии аммиака на ион магния в присутствии хлористого аммония не получается осадка $Mg(OH)_2$. Аммиак в небольшой только степени диссоциирует на ионы NH_4^+ и OH^- , причем устанавливается

¹⁾ Arrenius, Zeitschr. f. phys. Chemie, 4, S. 96 (1889).

равновесие $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}'$, определяемое выражением $\frac{b \cdot c}{a} = K$, где под b разумеем концентрацию ионов NH_4^+ , под c ионов OH' , под a концентрацию нераспавшихся на ионы молекул. Прибавив NH_4Cl —тело, прекрасно распадающееся на ионы NH_4^+ и Cl' , мы в большей степени увеличиваем этим концентрацию b ионов аммония, но величина K должна остаться постоянной и, если вследствие увеличения b увеличился числитель нашего выражения, знаменатель тоже должен увеличиться, т. е. должна увеличиться концентрация нераспавшихся на ионы частиц. Таким образом, прибавляя NH_4Cl , мы заставляем ионы NH_4^+ и OH' соединиться обратно и дать обратно недиссоциирующие молекулы аммиака, а если в растворе не будет ионов OH' , то не может и получиться соединения $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Возьмем еще пример и, именно, осаждение цинка сероводородом. Будем действовать на уксуснокислый цинк сероводородом:



Полного осаждения ZnS нельзя добиться, так как образующаяся при реакции $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ при обратном процессе дает с ZnS обратно $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ и H_2S . Но стоит прибавить уксуснокислого натрия, и получается полное осаждение ZnS . Уксусная кислота распадается на ионы $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ и H' . Равновесие, вступающее при диссоциации, можно определить выражением

$$\frac{b_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'} \cdot c_{\text{H}'}}{a_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}} = K.$$

Прибавляя уксуснокислого натрия, мы

вводим в раствор ионы $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, или, иначе, увеличиваем b , а если величина K должна остаться постоянной, должен увеличиться и знаменатель, т. е., должно при этом увеличиться количество нераспавшихся на ионы и, следовательно, недействующих частиц уксусной кислоты, которые обратно реагировать с ZnS не могут, и, таким образом, процесс пойдет сполна в сторону образования ZnS .

Укажем, между прочим, что на том основании, что в разведенных растворах находятся свободные ионы, а не различные комбинации разных молекул, можно считать решенным вопрос о том, возможно ли готовить искусственные минеральные воды, тождественные с естественными, если

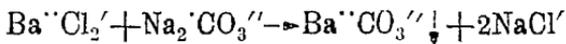
мы знаем качественный состав воды минерального источника и количество каждой составной части, т. е. каждого металла и каждого кислотного остатка. Прежде утверждали, что, если нам известен химический состав воды данного источника, то это еще не значит, что вода, приготовленная нами с тем же содержанием каждого металла или кислотного остатка, обязательно будет совершенно такой же, как вода природного источника, так как мы по количествам металлов и кислотных остатков еще не можем судить о тех комбинациях, какие они между собой образуют. Теперь же, исходя из теории электролитической диссоциации, мы должны признать, что в таких разведенных растворах, какими являются минеральные воды, существуют почти исключительно лишь свободные ионы, а не молекулы определенных солей. Таким образом вопрос о возможности готовить искусственные минеральные воды того же состава, что естественные, можно считать решенным в положительном смысле.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

Химические реакции обменных разложений или реакции электростатические.

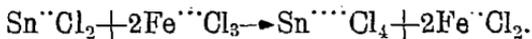
Все изложенное в предыдущих главах имело главной своей целью облегчить нам детальное изучение и усвоение всякого рода химических процессов, т.-е. процессов, при которых, как мы уже знаем, при взаимодействии двух видов вещества получают новые виды вещества. Мы прежде всего теперь укажем, что нельзя ко всему громадному разнообразию всевозможных химических процессов подходить, так сказать, с одинаковым мериллом, с одной единой исходной точки зрения. Нам теперь легко будет понять, что мы прежде всего можем себе представить две группы химических процессов, резко различающихся по той исходной идее, что лежит в их основании: мы должны различать химические реакции *электростатические* и реакции *электродинамические*.

Реакциями *электростатическими* мы можем называть такие, в которых имеет место образование молекул новых видов вещества, вызванное исключительно лишь новой группировкой ионов, при встрече их между собой в растворе, в коем эти ионы образовались вследствие электролитической диссоциации исходных молекул. Ионы при этом только группируются в ином порядке, чем в каком они были связаны в исходных молекулах, но сами по себе они отнюдь не изменяются и какими они были в исходных молекулах, такими же в точности они вступают в новые образуемые ими молекулы. Примером такой реакции может служить любая реакция обменного разложения, например:



Если мы зададим себе вопрос, в силу чего такой процесс мог иметь место, то даже без подробного изучения всех такого рода процессов, мы можем видеть, что он вызван исключительно *электростатическими* причинами, ибо ионы, образующие тут новую и притом как бы главную для данной реакции молекулу BaCO_3 , т.-е. ионы $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$ и CO_3'' стянуты тут прочнее, чем те же ионы были стянуты с ионами противоположного знака в исходных молекулах: например ион $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$ с $2\text{Cl}'$ в молекуле BaCl_2 , конечно, был стянут менее прочно, чем он стянут с ионом CO_3'' в молекуле BaCO_3 , так как в молекуле BaCl_2 имеет место взаимное отталкивание двух ионов Cl' , что по существу вещей не может иметь места в молекуле BaCO_3 .

Совершенно иное имеет место в процессах *электродинамических*: в них прежде всего обязательно имеет место перезаряджение некоторых из ионов, составляющих исходные молекулы, причем от одного из этих ионов отходит один или несколько электронов, т.-е. увеличивается его положительный заряд, а одновременно к какому-нибудь из ионов, обыкновенно входящих в состав другой реагирующей молекулы, переходят лишние электроны по сравнению с тем количеством их, сколько тот же ион имел в исходной молекуле, т.-е. либо уменьшается его положительный заряд, либо увеличивается его отрицательный заряд, либо последний вообще появляется если его не было в соответствующем ионе исходной молекулы. Примером такой реакции может служить процесс:



Ясно, что в таком процессе прежде всего имеет место передвижение электронов, т.-е. движение электричества, что и оправдывает обозначение такого рода процессов, как процессов *электродинамических*.

Перейдем теперь к более близкому изучению процессов электростатических и прежде всего процессов обменных разложений, с которыми мы уже отчасти ознакомились при изучении законов обменных разложений Бертолле.

Попробуем при этом прежде всего привести положения законов Бертолле в согласие с теорией электролитической диссоциации. По этим законам мы, во-первых, знаем, что, например, из двух солей при их смешении получаются четыре комбинации разных солей; во-вторых, мы знаем, что, если из этих комбинаций имеется одна менее растворимая, которая выпадает поэтому в виде осадка или улетает в виде газа, то реакция идет всегда в сторону образования этой менее растворимой комбинации. Но как понять, почему, когда мы берем KOH и HCl , между ними происходит процесс: $\text{K}^+\text{O}^-\text{H}^- + \text{H}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{K}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$. Ни осадка, ни газа, ведь, здесь не получается. Закон Бертолле на этот вопрос ответа не дает. И вот закон Бертолле мы должны несколько изменить и, именно, в том смысле, что при взаимодействии двух химических соединений *реакция идет всегда в сторону образования менее диссоциирующего тела*; менее же диссоциирующим телом является тело, крепче, прочнее *электростатически* стянутое. В данном случае процесс идет в сторону образования H_2O , т.е., очень плохого ионогена. Мы вскоре поймем, что, когда получается осадок или выделяется газ, в сущности, дело сводится также к образованию менее диссоциирующего тела.

Но, чтоб доказать это последнее, мы теперь познакомимся еще с одним понятием, существенно важным и необходимым при объяснении многих фактов непонятных вне теории электролитической диссоциации Аррениуса. Пусть мы имеем насыщенный раствор какой-нибудь соли; станем, например, растворять KClO_3 пока он не насытит раствора и не останется в избытке на дне сосуда в виде нерастворенного осадка. Сколько видов равновесия мы будем иметь в получающейся при этом неомогенной системе? Во-первых, мы имеем тут равновесие между жидкой и твердой фазами: напряжение энергии в твердой и жидкой фазе должно быть одинаковое, т.е. упругость растворения KClO_3 в твердой фазе должна быть равна осмотическому давлению KClO_3 в растворе. Во-вторых, должно существовать равновесие между ионами распавшихся молекул и молекулами, которые остались нераспавшимися. Этот последний вид равновесия определяется, как мы знаем, для нашего примера выражением:

$$\frac{b_K \cdot c_{\text{ClO}_3'}}{a_{\text{KClO}_3}} = K.$$

Говоря о первом виде равновесия, мы в жидкой фазе имеем в виду и считаемся не со всеми молекулами KClO_3 , которые попали в раствор, но только с теми из них, которые остались недиссоциирующими, те же молекулы, которые распались на ионы, перестали существовать, как молекулы KClO_3 , а их ионы K' и $2 \text{ClO}_3'$ являются как бы чужими для молекул KClO_3 , оставшихся в осадке, и никакого прямого участия в установлении равновесия первого вида, т.е. между молекулами KClO_3 в осадке и такими же молекулами в растворе—не принимают.

Уравнение $\frac{b \cdot c}{a} = K$ можно представить в виде $b \cdot c = a \cdot K$.

Увеличивая a , т.е. концентрацию недиссоциирующих молекул, мы можем довести раствор до насыщения, а по понятному нам теперь правилу, установленному *Нернстом*¹⁾, всякий насыщенный раствор содержит строго определенное количество недиссоциирующих молекул, т.е. величина a в насыщенном растворе, конечно, при определенной температуре и давлении, есть величина постоянная. И, в самом деле, если a , т.е. количество недиссоциирующих молекул раствора, увеличивалось бы или уменьшалось, то увеличивалось бы или уменьшалось осмотическое напряжение их в растворе, и это напряжение стало бы больше или меньше упругости растворения тех же частиц осадка, т.е. нарушался бы этот вид равновесия. Отсюда следует, что a должно оставаться в растворе *величиной неизменной*. Следовательно, в выражении равновесия $b \cdot c = a \cdot K$ для насыщенного раствора произведение ионов $b \cdot c$ должно быть величиной постоянной, так как a и K —величины постоянные, следовательно, и $a \cdot K = \text{константа}$. Итак, во всяком насыщенном растворе, в котором, как во всяком растворе, отношение произведения концентрации ионов к концентрации недиссоциирующих молекул есть величина постоянная, произведение концентраций ионов, равная произведению константы равновесия на концентрацию нераспавшихся в растворе частиц, будет строго определенной постоянной вели-

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie.

чиной. Эта строго определенная величина, равная произведению концентраций ионов, носит название *произведения растворимости*.

Рассмотрим, какое значение и смысл имеет это новое для нас понятие. Возьмем для примера следующий опыт: действуем раствором HCl на BaCl₂ и мы увидим, что происходит какой-то процесс и выпадает осадок; между тем никакого процесса обменного разложения здесь быть не может. Мы теперь легко поймем, в чем тут дело. В растворе BaCl₂ часть его молекул диссоциирует на ион Ba⁺⁺ и 2Cl['], другая же часть остается недиссоциирующей, причем общее состояние раствора BaCl₂ определяется выражением подвижного равновесия, которое мы уже не раз приводили: BaCl₂ ⇌ Ba⁺⁺ + 2Cl['] или $\frac{b_{Ba^{++}} \cdot c_{Cl'}^2}{a_{BaCl_2}} = K$,

Значение и определение величины произведения растворимости.

где под $b_{Ba^{++}}$ мы разумеем концентрацию ионов Ba⁺⁺, под $c_{Cl'}$ — концентрацию ионов Cl[']; а под a_{BaCl_2} — концентрацию нераспавшихся молекул. Когда мы приливаем в наш раствор HCl, то тем самым мы прибавляем некоторое новое количество ионов Cl['] и этим нарушаем равновесие нашей гомогенной системы. В нашем выражении $\frac{b_{Ba^{++}} \cdot c_{Cl'}^2}{a_{BaCl_2}} = K$ увеличивается числитель и, чтоб K осталось величиной постоянной, должен увеличиться и знаменатель, т.-е. чтоб сохранилось равновесие, количество недиссоциирующих молекул BaCl₂ должно увеличиться. По мере увеличения величины a , раствор делается насыщенным, затем пересыщенным, и BaCl₂ будет выпадать в осадок, пока произведение концентрации ионов $b \cdot c$ не достигнет строго определенной величины, равной произведению растворимости, и тогда $b \cdot c = a$. $K = const$. Таким образом, мы понимаем, каждая соль характеризуется не только определенной растворимостью, т.-е. не только тем, что в данном объеме растворителя при определенной температуре и давлении содержится определенное количество вещества, но еще определенным произведением растворимости.

Пользуясь этим новым понятием о произведении растворимости, мы можем легко сообразить, как нам выделить данную соль из смеси разных солей. Пусть, например, нам надо выделить KClO₄ из целой смеси солей, — как это сде-

дать? Растворим всю эту смесь солей, затем постараемся заставить KClO_4 обратно выпасть в виде осадка. Для раствора KClO_4 мы имеем $\frac{b_{\text{K}} c_{\text{ClO}_4'}}{a_{\text{KClO}_4}} = K$; будем увеличивать b или c , и мы тем самым увеличим a , пока не получится насыщенный раствор. Мы можем прибавить к нашему раствору, например, приливая крепкий раствор поташа, ионов K в таком количестве, чтобы соль KClO_4 стала осаждаться.

Нетрудно также вычислить для этого хлорно-кислого калия KClO_4 величину его произведения растворимости. Растворимость его мала, и 15,5 гр. KClO_4 на 1 литр воды уже дают насыщенный раствор. Выразим эту растворимость в молях, т.е. в единицах концентрации. Для получения концентрации, равной 1, мы должны бы взять KClO_4 в количестве граммов, равном молекулярному весу и, именно, 138,5 гр. Если в литре воды до насыщения растворяется всего 15,5 гр., то концентрация насыщенного раствора будет $= \frac{15,5}{138,5} = 0,111$

моля. Так как это раствор достаточно разбавленный, мы можем предположить тут полную диссоциацию содержащихся в нем молекул, т.е. допустить, что a , концентрация нераспавшихся молекул, равна нулю. В таком случае концентрации ионов K и ионов ClO_4' , выраженные в единицах концентрации, будут тоже равняться концентрации всего вещества, т.е. 0,111, так как из каждой молекулы получились два этих иона и сколько было молекул, столько теперь окажется каждого из этих ионов и сколько было долей моля полной молекулы KClO_4 , столько же будет долей моля каждого из ионов, при чем моль простого иона будет его атомный вес, а моль сложного иона мы можем вычислить так же, как моль целой молекулы. Произведение концентрации ионов нашего насыщенного раствора, равное произведению растворимости $b. c. = a. K$, в данном случае $= 0,111. 0,111 = 0,0123$.

На этом примере мы можем несколько полнее понять значение нового для нас понятия о произведении растворимости. Мы сейчас выяснили, как определяется произведение растворимости KClO_4 . Теперь допустим, что мы взяли в раствор не готовую соль KClO_4 , а какую-нибудь другую соль хлорной кислоты и какую-нибудь другую калийную соль. Положим, мы взяли какую-либо калийную соль, concentra-

ция ионов K^+ которой равна 0,5; когда мы смешаем ее с равным объемом раствора какой-либо хлорнокислой соли, то концентрация ионов K^+ уменьшится вдвое и будет равна 0,25 моля, потому что ионы K^+ теперь распределятся по двойному объему воды; раствор же взятой хлорнокислой соли, положим, мы взяли молярный, т.е. такой, что концентрация хлорнокислых ионов ClO_4^- в нем равна единице, тогда понятно, что при разбавлении раствора вдвое вследствие смешения его с раствором калийной соли равного объема, — концентрация ионов ClO_4^- будет равна 0,5 моля. Произведение концентраций ионов K^+ и ClO_4^- будет равно 0,25. $0,5 = 0,125$. Но мы знаем, что в насыщенном растворе хлорнокислого калия произведение концентраций ионов должно быть не более 0,0123. И вот, лишние ионы должны стянуться в молекулы, образуя электро-нейтральные системы, а так как, по правилу Нернста, количество недиссоциированных молекул в насыщенном растворе есть величина постоянная, то вновь образовавшиеся молекулы должны выпасть в осадок. Если, положим, в осадок выпадет x молекул, то, следовательно, столько же уйдет из раствора каждого из ионов, потому что каждая молекула образовалась из равного количества обоих ионов. Тогда, если концентрация одного из ионов в начале равнялась b , а другого c , то по выпадении осадка этих ионов в растворе останется $b-x$ и $c-x$, а произведение их $(b-x) \cdot (c-x)$ должно равняться 0,0123. Отсюда легко определить x . В данном случае $b=0,25$, $c=0,5$; следовательно, $(0,25-x) \cdot (0,5-x) = 0,0123$; $x=0,208$.

Понятие о произведении растворимости является одним из важных, основных понятий аналитической химии. Благодаря ему мы можем не только уяснить себе смысл реакций, часто встречающихся в анализе, но и точно учесть их результаты. По характеру взятых в реакцию компонентов и характеру их ионов мы можем определить, какое количество их останется в растворе, какой должен выпасть осадок и каково будет количество этого осадка.

Разберем еще один из наиболее обыкновенных и элементарных примеров, именно, осаждение $BaSO_4$. На хлористый барий $BaCl_2$ мы подействуем сернокислым натрием Na_2SO_4 . Так как мы будем вести реакцию в водном растворе, то у нас

Объяснение аналитических реакций осаждения.

в растворе должны получиться ионы Ba^{++} , Cl^- , Na^+ и SO_4^{--} . Тело, которое могло бы получиться от соединения ионов Ba^{++} и SO_4^{--} , очень плохо растворяется; произведение растворимости его является величиной очень малой, и, как мы уже знаем, величиной строго определенной и постоянной, т. е. $b_{Ba^{++}} \cdot c_{SO_4^{--}} = K$. Как только мы прибавляем к раствору $BaCl_2$ некоторое количество Na_2SO_4 , мы сейчас же достигаем того предела, который определяется произведением растворимости $BaSO_4$. При дальнейшем прибавлении реагента лишние ионы начнут стягиваться в недиссоциированные молекулы. Но, по правилу Нернста, в насыщенном растворе может быть только строго определенное количество недиссоциированных молекул и, поэтому, когда раствор перестанет вмещать их, они сейчас же начнут выпадать в осадок. Действуя избытком реактива, содержащим ионы SO_4^{--} , мы вызываем полное осаждение $BaSO_4$. На этом основано часто встречающееся в учебниках практическое указание, что для более быстрого и полного осаждения нужно действовать избытком реактива.

Рассмотрим еще один пример, на первый взгляд как будто противоречащий знакомому нам закону Бертолле и трудно объяснимый вне понятия о произведении растворимости. Мы говорим о переводе сернокислой соли бария $BaSO_4$ в углекислую $BaCO_3$ путем нагревания ее с содой Na_2CO_3 . Мы знаем, что в данном случае приходится брать большой избыток соды, и понимаем, что реакция идет тут в строгом соответствии с законом действующих масс Гульдберга и Вооге. Но каким образом может тут получиться углекислый барий $BaCO_3$, когда он является телом более растворимым, чем $BaSO_4$? Постараемся примирить кажущееся в данном случае противоречие между законом Бертолле и законом действующих масс Гульдберга и Вооге. Когда мы берем $BaSO_4$, то, как плохо он ни растворяется, некоторое ничтожное его количество в раствор переходит и для перешедшего в раствор количества мы имеем следующее обычное выражение диссоциации: $\frac{b_{Ba^{++}} \cdot c_{SO_4^{--}}}{a_{BaSO_4}} = K$. Когда мы прибавляем Na_2CO_3 в очень большом избытке, мы вводим очень много ионов CO_3^{--} . При этом, мы понимаем, должно получиться сейчас же некоторое количество $BaCO_3$; для этого

BaCO_3 , остающегося вначале в растворе, тоже имеет силу обычное выражение равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами: $\frac{b_{\text{Ba} \cdot \text{CO}_3''}}{a_{\text{BaCO}_3}} = K$. Мы понимаем те-

перь, что при увеличении c , т. е. количества ионов CO_3'' , должно увеличиваться и a , т. е. количество недиссоциированных молекул BaCO_3 . А так как мы взяли большой избыток соды, следовательно, и избыток ионов CO_3'' , то очень скоро произойдет, что произведение концентраций ионов Ba'' и CO_3'' превысит произведение растворимости BaCO_3 , т. е. скоро BaCO_3 начнет выпадать в осадок. Мы, действуя избытком Na_2CO_3 , как будто выталкиваем таким образом BaCO_3 из раствора, т. е. уменьшаем его растворимость, и она наконец—делается меньше растворимости BaSO_4 . Уход ионов Ba'' в осадок в виде BaCO_3 вызовет новое разложение BaSO_4 , и таким образом, действуя избытком соды, мы можем постепенно весь BaSO_4 перевести в BaCO_3 .

Рассмотрим теперь с новой нашей точки зрения играющую большую роль в аналитической химии реакцию осаждения металлов при действии H_2S . Марганец не осаждается сероводородом, Zn осаждается только отчасти, для осаждения же Cu достаточно ничтожно малого количества H_2S . Рассмотрим, как объясняли это раньше и как можно объяснить это с точки зрения теории электролитической диссоциации. Раньше говорили, что H_2S потому не осаждает Mn , например, из его хлористой соли MnCl_2 , что соляная кислота, которая должна при этой реакции получиться, растворяет сернистый марганец обратно, и поэтому осадка получиться не может. Постараемся объяснить это иначе: H_2S очень плохо диссоциирует и, следовательно, в растворе всегда получается очень незначительное количество ионов S'' ; произведение концентрации ионов Mn'' и S'' , которые окажутся в растворе, будет меньше произведения растворимости сернистого марганца, и осадка не получается. Образующаяся при образовании ничтожного количества MnS и остающаяся в растворе соляная кислота HCl почти вовсе убивает диссоциацию H_2S , так как прибавление ионов H' все более и более увеличивает количество недиссоциированных молекул H_2S и, следовательно, уменьшает количество ионов S'' , и все количество H_2S , которым мы действуем, после того как раствор

наш насытится им, начинает вылетать обратно совершенно неизменившимся. Плохое осаждение ZnS и очень хорошее осаждение CuS объясняется таким же образом: произведение растворимости ZnS значительно меньше, чем для MnS , и часть ZnS выпадает в осадок, но потом, когда с накоплением ионов H^+ диссоциация H_2S сначала ослабевает и далее почти совсем прекращается, H_2S перестает вовсе осаждать ZnS , и мы получаем только незначительное, отнюдь не полное осаждение ZnS . Для CuS произведение растворимости является уж очень малой величиной, и ионов S'' , как ни мала будет диссоциация H_2S , всетаки вполне достаточно, чтоб произведение концентрации ионов Cu'' и S'' превысило произведение растворимости CuS и чтоб почти полностью стали выпадать недиссоциированные молекулы CuS , которых наш раствор не может вмещать вовсе почти, и вследствие его быстрого пересыщения они сейчас же начинают выпадать в осадок.

После того, как мы получили представление о произведении растворимости и научились понимать причины, а также и учитывать результаты процессов осаждения, мы перейдем к рассмотрению процессов растворения твердых тел. Мы рассмотрим, как мы должны рассуждать и действовать, если желаем перевести в раствор какой-либо осадок, нерастворяющийся при обыкновенных условиях давления и температуры в индифферентных растворителях. Мы последовательно разберем случаи растворения разных осадков, т.е. осадков, представляющих собой разные типы химических соединений, каковы кислоты, основания и соли. При этом мы не будем говорить о растворении их в таком индифферентном растворителе, как вода, так как мы знаем, что при растворении в индифферентном растворителе дело сводится к тому, что с твердого тела выходит или, вернее, отходит в раствор определенное количество его молекул до тех пор, пока произведение концентраций ионов из диссоциирующей части всего количества вступивших в раствор молекул не делается равным произведению растворимости данного тела. При растворении в таком индифферентном растворителе, как вода, кроме процесса распада молекул соли на ионы, никакого другого химического процесса не

Растворение осадков из кислот и оснований.

происходит. Но не следует смешивать процесс растворения химического соединения в индифферентных растворителях, химически на растворяющееся тело не действующих, с растворением его, например, в кислотах или основаниях, где наряду с процессом распада молекул на ионы идет более глубокий химический процесс. Так, когда мы углекислый барий растворяем в соляной кислоте, он не остается тем же углекислым барием; сначала соляная кислота переводит его в хлористый барий, и затем уже последний растворяется в воде. В конце концов мы, правда, достигаем растворения; в растворе однако мы не имеем первоначально взятого тела BaCO_3 , но мы имеем один и притом, так сказать, главный из его ионов, именно, ион Ba^{++} . Мы все же, неправильно выражаясь, говорим, что растворили углекислый барий.

Рассмотрим последовательно, как мы должны поступать, когда желаем перевести в раствор кислоту, основание или соль; при этом мы в видах перевода их так или иначе в растворимое состояние идем, так сказать, на то, чтобы они подверглись химическому воздействию растворителя, однако, по возможности, не глубокому, чтобы неизменным сохранился в растворе по крайней мере тот ион, который прежде всего данное химическое соединение характеризует. Возьмем прежде всего какую-нибудь кислоту, нерастворяющуюся в воде, например, сурьмяную, оловянную. Попробуем подыскать такой растворитель и такие условия, при которых кислота перейдет в раствор, чтобы при этом сохранился ион данной кислоты, характеризующий и отличающий ее от других кислот. Мы уже знаем, что абсолютно нерастворимых в воде тел нет; значит, ничтожное количество взятой кислоты должно быть и в водном растворе, причем частицы, попавшие в раствор, конечно, распадутся на ионы. Мы знаем, что каждая кислота при распаде дает ионы водорода и ионы кислотного остатка, в зависимости от того, какую кислоту мы взяли. Так, сурьмяная кислота H_3SbO_4 даст ионы H^+ и SbO_3''' , причем в растворе установится равновесие:
$$\frac{v_{\text{H}^+}^3 \cdot c_{\text{SbO}_4'''}}{a_{\text{H}_3\text{SbO}_4}} = K.$$

Так как мы взяли кислоту, трудно растворимую в воде, то мы скоро дойдем до предела, предугазанного произведением растворимости, т.-е. раствор скоро делается насыщенным; больше частиц нашей кислоты в раствор не

посредственно перейти не может, хотя концентрация его ничтожна. Что же надо сделать, чтобы получить дальнейшее растворение, чтобы вошли в раствор все молекулы взятой кислоты? Когда мы хотели получить осадок, мы ставили процесс в такие условия, чтобы произведение концентраций ионов делалось больше предела, допускаемого произведением растворимости данного тела. Понятно, что теперь мы должны добиться обратного, т. е. чтобы произведение концентраций ионов, полученных от диссоциации даже того ничтожного количества молекул нашей кислоты, которое попало в водный раствор, стало меньше произведения растворимости этой кислоты. Для этого мы должны уменьшить величину b , т. е., удалить из раствора ионы H^+ , так как ион SbO_4^{3-} нам желательно в растворе сохранить. Мы прибавим к раствору ионов OH^- , действуя каким-либо основанием; ионы H^+ нашей кислоты с гидроксильными ионами OH^- прибавленного основания сейчас же дадут воду, как мало диссоциирующее тело. Для пополнения ушедших ионов водорода до предела произведения растворимости взятой кислоты в раствор перейдет некоторое новое количество молекул кислоты, которые также распадутся на ионы; опять ионы OH^- основания соединятся с ионами H^+ и т. д., и т. д., и, действуя в таком направлении, мы постепенно всю кислоту переведем в раствор.

Возьмем теперь вместо кислоты какое-нибудь основание нерастворимое или, вернее, плохо растворимое в воде, например, гидрат магния. Опять мы имеем насыщенный водный раствор этого гидрата, который отчасти распадается на ионы Mg^{2+} и OH^- . Для дальнейшего растворения взятого основания мы должны уменьшить произведение концентраций ионов, полученных от диссоциации его молекул, а для этого, рассуждая как в предыдущем случае, мы должны удалить гидроксильные ионы нашего основания, для чего будем действовать на раствор какой-нибудь кислотой. Ионы водорода кислоты с гидроксильными ионами дадут воду, и ионы гидроксильные из раствора уйдут; тогда до предела произведения растворимости опять в раствор вступит еще ничтожное количество нашего основания, и опять ионы OH^- уйдут в виде воды и т. д. до полного растворения всего взятого количества нашего основания.

Итак для полного растворения кислоты мы должны действовать на нее основанием, а для растворения основания надо действовать кислотой. Но не только эти методы могут служить для растворения кислоты и основания. Ионы H^+ из плохо растворяющейся кислоты, равно ионы OH^- из плохо растворяющегося основания можно уводить еще из раствора, первые — действуя солью очень слабой кислоты, например, уксусной, а вторые—солью очень слабого основания, например, аммония, причем соответственно образуются мало диссоциирующие частицы уксусной кислоты или гидрата аммония. Положим, что мы имеем гидрат магния и на него будем действовать не соляной кислотой, как прежде, а солью слабого основания—хлористым аммонием. В нашем растворе будут находиться ионы Mg^{++} , OH^- , NH_4^+ и Cl^- ; ионы NH_4^+ и OH^- дадут NH_4OH —плохой ионоген, и реакция пойдет в сторону образования этого плохо диссоциирующего тела; NH_4OH при нагревании распадется на аммиак и воду, что еще более ускорит реакцию.

Рассмотрим теперь, как мы должны рассуждать, когда желаем растворить осадок, образованный какой-либо нерастворимой в воде солью, чтобы таким образом мы не обязаны были помнить, что данный осадок, например, осадок щавелевокислого кальция CaC_2O_4 растворяется в минеральных и не растворяется в уксусной кислоте. Выясним условие растворения, например, углекислого бария $BaCO_3$ или уже упомянутого щавелевокислого кальция CaC_2O_4 . Мы должны рассуждать таким же образом, как в разобранных выше случаях. Если мы подействуем какой-нибудь кислотой, например, соляной HCl на $BaCO_3$, мы получим ионы Ba^{++} , CO_3^{--} , H^+ и Cl^- , Ионы водорода H^+ соляной кислоты с ионами CO_3^{--} дадут угольную кислоту H_2CO_3 — тело, плохо диссоциирующее и удаляющееся из раствора вследствие распада на углекислый газ CO_2 и воду. Новые молекулы $BaCO_3$, переходя в раствор, опять распадаются на ионы, снова получают недиссоциирующие молекулы угольной кислоты, которая снова уходит в виде углекислого газа. Таким образом мы все взятое количество $BaCO_3$ можем перевести в раствор. И каждый раз, когда мы действуем на соль какой-нибудь кислоты другой

Растворение нерастворимых в воде солей.

кислотой более сильной, т.-е., более диссоциирующей, чем та кислота, ион которой вошел в состав взятой соли, мы должны получить эту последнюю менее диссоциированную кислоту в свободном виде и, если эта кислота сама по себе растворима в воде, мы таким образом полностью переводим в раствор все количество взятой соли. Понятно, что требование, чтобы кислота, которую мы действуем, была сильнее, т.-е. более диссоциирующей, чем кислота, из которой образована взятая соль, является требованием обязательным. Если же кислота, образующая дающую соль, диссоциирует больше, чем взятая кислота, то растворения произойти не может. Вследствие всего этого, например, щавелевокислый кальций CaC_2O_4 обязательно должен растворяться в соляной кислоте, так как последняя диссоциирует гораздо более, чем щавелевая кислота, и в то же время не смеет растворяться в уксусной, потому что последняя диссоциирует значительно меньше, чем щавелевая кислота.

Совершенно таким же образом рассуждая, мы можем понять, что, действуя сильным основанием на нерастворимую в воде соль слабого основания, мы из ионов OH' сильного основания и положительных ионов взятой соли получим свободные молекулы слабого основания и также постепенно переведем нашу соль в раствор.

Но зададим себе такой вопрос: если всегда должно иметь место растворение соли при действии на нее сильной кислотой, когда взята соль слабой кислоты, или при действии сильным основанием, когда взята соль слабого основания, как же тогда понять, что CoS и NiS не растворяются в слабо концентрированной соляной кислоте? Ведь, сероводород является безусловно более слабой кислотой, чем HCl , хотя последняя взята и малой концентрации. Очевидно, мы должны наше обобщение чем-то дополнить. Обратим внимание, что в своих рассуждениях и обобщениях мы исходим каждый раз из того положения, что совершенно нерастворимых в воде соединений нет, и каждый раз рассуждения свои начинаем с предположения, что некоторое, хотя бы и ничтожное, количество взятого соединения уже с самого начала находится в водном растворе. Когда мы растворяем CoS в слабой HCl , конечно, ничтожное количество его с самого начала имеется в растворе; те ионы S'' , которые

бразуются при этом от диссоциации растворенных молекул CoS , сейчас же с водородными ионами, введенными в раствор при действии HCl , дают, конечно, H_2S , но вследствие чрезчур слабой растворимости в воде CoS , ионов S'' , а потому и молекул H_2S образуется так мало, что мы не достигаем тут предела произведения растворимости H_2S . Молекулы H_2S остаются в растворе, так как, не насыщая собой раствора, они не улетают, равновесие не нарушается, и на том количестве, сколько их образовалось вначале, дело и останавливается; ни нового образования ионов S'' не произойдет, ни новые количества CoS не вступят в раствор; CoS в слабой HCl не растворится. Когда же мы возьмем крепкую соляную кислоту с большой концентрацией ионов H^+ , тогда произведение концентрации ионов H^+ и S'' перейдет предел, предугазанный произведением растворимости H_2S , равновесие нарушится. H_2S уйдет из раствора и будет происходить дальнейшее растворение.

Чтобы покончить с вопросами, касающимися растворения разных соединений, рассмотрим еще случай растворения таких соединений, которые в одно и тоже время обладают свойствами кислоты и основания. Примером таких соединений может служить гидрат алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который, диссоциируя в растворе, дает ионы водорода, как кислота, и гидроксильные ионы, как основание, т. е., он распадается на ионы: H^+ и AlO_3''' , Al''' и OH^- . Разберем отдельно, как влияет на диссоциацию гидрата алюминия прибавление HCl и KOH , причем, хотя он является в одно и то же время и основанием и кислотой, будем рассматривать его сначала, как основание. Как плохо растворяющееся в воде основание, гидрат алюминия всетаки выпускает в раствор в количестве очень небольшом ионы Al''' и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными частицами гидрата алюминия и, следовательно:

$$\frac{b_{\text{Al}'''} \cdot c_{\text{OH}^-}^3}{a_{\text{Al}(\text{OH})_3}} = K.$$

На такой раствор гидрата алюминия мы прежде всего действуем ионами H^+ синильной кислоты HCl . Ионы водорода, встречаясь с гидроксильными ионами, дают с ними плохо диссоциирующее тело — воду. Следовательно, из нашей сис-

Амфотерные моно-
гены и их растворе-
ние.

темы, находящейся в равновесии, мы уводим гидроксильные ионы; в уравнении равновесия мы, значит, уменьшаем числитель, а чтобы уравнение сохранилось, должен уменьшиться и знаменатель $\alpha_{\text{Al}(\text{OH})_3}$, т.-е. в нашем растворе должно уменьшиться количество недиссоциирующих частиц; вслед за этим и вследствие этого новое количество гидрата алюминия будет диссоциировать и новое количество его перейдет в раствор и т. д., пока все количество взятого гидрата алюминия не перейдет в раствор.

Но рассмотрим, что в то же время произойдет с ионами гидрата алюминия другого характера, т.-е. AlO_3''' и H^+ , которые также первоначально находятся в другом равновесии с недиссоциирующими частицами AlO_3H_3 , и именно:

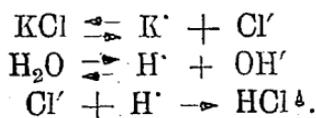
$$\frac{b_{\text{AlO}_3'''} c_{\text{H}^+}^3}{\alpha_{\text{AlO}_3\text{H}_3}} = K_1$$

Какое действие произведет на эти ионы прибавление ионов H^+ и Cl^- ? Прибавление ионов H^+ и Cl^- увеличивает в растворе концентрацию ионов H^+ , т.-е. в уравнении равновесия в числителе множитель $c_{\text{H}^+}^3$; следовательно, чтоб уравнение сохранилось, одновременно должен увеличиться и знаменатель $\alpha_{\text{AlO}_3\text{H}_3}$, т.-е. вследствие действия ионов водорода соляной кислоты частицы гидрата алюминия, распавшиеся на ионы AlO_3''' и 3H^+ , должны сойтись обратно в недиссоциирующие молекулы; в то же время, как мы видели, та же HCl заставляет те же частицы гидрата алюминия все больше распадаться на ионы Al''' и 3OH^- и переходить в раствор.

Разберем теперь действие KOH , и прежде всего действие его на ионы Al''' и OH^- . Вводя в реакцию едкое кали, мы прибавляем в раствор гидроксильные ионы, т.-е., увеличиваем произведение концентраций ионов Al''' и OH^- , отчего ионы Al''' и OH^- будут стягиваться в недиссоциирующие молекулы, и таким образом диссоциация гидрата алюминия на ионы Al''' и OH^- должна уменьшиться. Теперь посмотрим, что произойдет в то же время при действии KOH на ионы AlO_3''' и H^+ . Гидроксильные ионы едкого кали уводят ионы водорода, образуя с ними воду; таким образом в растворе произведение концентраций ионов AlO_3''' и H^+ уменьшается, благодаря чему диссоциирует в этом направлении новое количество недиссоциирующих молекул и, в свою очередь, для пополнения количества убыли недиссоциирующих ча-

стиг увеличивается растворение гидрата алюминия, пока в раствор не перейдет все взятое количество $Al(OH)_3$. Следовательно, если мы имеем такого рода ионоген, который может распадаться на ионы по двум указанным направлениям, то, действуя кислотой, мы уничтожаем диссоциацию в одном направлении, а действуя основанием, уничтожаем диссоциацию в другом направлении. Такие ионогены, которые могут распадаться на ионы двойного типа, называются *амфотерными ионогенами*. Примеры амфотерных ионогенов отнюдь не редки; даже такая типичная кислота, как азотная, одновременно с диссоциацией кислотной на ионы NO_3' и H' может диссоциировать отчасти и как основание, а именно, на ионы NO_2 и OH' , или, еще лучше, с присоединением одной молекулы воды на ионы NO_2'' и $3OH'$.

Понятие об амфотерных ионогенах поможет нам разобраться в химическом действии воды, т. е. в так называемом *гидролизе*. Вода очень слабый ионоген, но все же некоторое, хотя и очень небольшое, количество частиц воды распадается на ионы H' и OH' . Раз имеет место диссоциация воды, то должно иметь место и некоторое химическое действие ее ионов на ионы растворенного тела. Рассмотрим несколько случаев, где оно проявляется. Возьмем цианистый калий; это соль слабой, т. е., очень мало диссоциирующей кислоты. Те немногие ионы воды H' и OH' , которые находятся в нашем растворе, вступают в химическое взаимодействие с ионами CN' из цианистого калия и образуют недиссоциирующее молекулы летучей синильной кислоты HCN :



В нашем растворе рядом с образовавшимися частицами HCN останутся ионы K' и OH' , характеризующие основание KOH , поэтому раствор цианистого калия дает щелочную реакцию. Казалось бы, что постепенно весь цианистый калий должен перейти в газообразную синильную кислоту и едкое кали, которое и осталось бы в растворе. Но, в действительности, реакция идет в этом направлении не до конца: накапливающиеся гидроксильные ионы должны уменьшить нор-

мальную диссоциацию молекул воды. В самом деле, как всегда при других случаях диссоциации, диссоциация воды может быть выражена обычным выражением равновесия

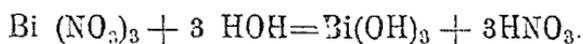
$\frac{b^2_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{OH}'}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K$. Если теперь увеличивается количество ионов OH' , то увеличивается $c_{\text{OH}'}$, и, чтобы выражение сохранилось, должно увеличиться $a_{\text{H}_2\text{O}}$, т.е. концентрация недиссоциирующих частиц воды. Таким образом диссоциация воды все уменьшается, чем и тормозится дальнейшее образование синильной кислоты.

Те же рассуждения можно привести по отношению к водному раствору соды Na_2CO_3 . Тут имеем ионы Na' , CO_3'' , H' и OH' . Ионы водорода с ионами углекислого остатка дают угольную кислоту H_2CO_3 , частицы которой распадаются на воду и газообразный угольный ангидрид CO_2 . В растворе остаются ионы натрия Na' и ионы гидроксильные OH' , которые обуславливают щелочную реакцию раствора соды. Но так же, как и в случае цианистого калия, процесс гидролиза не доходит до конца, потому что накапливающиеся гидроксильные ионы уменьшают диссоциацию воды.

В этих двух примерах средняя соль давала щелочную реакцию. Совершенно также можно объяснить себе слабо кислую реакцию некоторых других солей, например, раствора хлористого аммония NH_4Cl или серножелезистого железа FeSO_4 . Хлористый аммоний NH_4Cl распадается в воде на ионы NH_4' и Cl' ; вода же на ионы H' и OH' . При взаимодействии гидроксильных ионов OH' с ионами аммония NH_4' получается слабо диссоциирующий на ионы гидрат аммония NH_4OH , который тут же отчасти распадается на улетающий аммиак NH_3 и H_2O , в то время как ионы H' и Cl' остаются в растворе сполна, отчего раствор хлористого аммония и будет иметь слабокислую реакцию. В растворе FeSO_4 будут ионы Fe'' и SO_4'' и ионы воды H' и OH' . Опять при взаимодействии ионов получается слабо диссоциирующий гидрат $\text{Fe}(\text{OH})_2$, остаются свободными в растворе ионы H' и Cl' , и раствор FeSO_4 имеет кислую реакцию.

Если возьмем уксуснокислый алюминий, т.е. соль, образовавшуюся из слабой кислоты и слабого основания, то вследствие гидролиза ионы Al''' , $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)'$, H' и OH' при кипячении дают осадок основной соли $\text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Если возьмем углекислый алюминий $Al_2(CO_3)_3$, т.-е. соль еще более слабой кислоты, то вследствие гидролиза будет иметь место быстрое осаждение гидрата алюминия уже при обыкновенной температуре. Действие воды проявляется сильнее еще от того, что улетает углекислый газ. При действии воды на азотнокислый висмут $Bi(NO_3)_3$ вследствие гидролиза же моментально получается осадок гидрата $Bi(OH)_3$:



ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ.

Химические реакции окисления и восстановления или реакции электродинамические.

Сущность реакций
окисления и восста-
новления.

Мы закончили рассмотрение ионных электростатических реакций или реакций обменного разложения и переходим к другому типу химических реакций, которые известны под старым общим названием реакций *окисления и восстановления* и которые мы вправе, как уже мы указывали в предыдущей главе, называть реакциями *электродинамическими*. В отличие от реакций электростатических, в которых все ионы, входящие в состав получающихся молекул, остаются совершенно такими же, какими они были в исходных молекулах и, образуя между собой новые комбинации или новые молекулы, только меняются местами,— в реакциях электродинамических или реакциях окисления и восстановления атомы или ионы, участвующие в реакциях, существенно изменяются сами, причем либо электронейтральные атомы обращаются в ионы, либо, наоборот, ионы, теряя свой заряд,— в атомы, либо, наконец, в ионах изменяются или количество их зарядов, или их знак, или одновременно и количество зарядов и их знак. С сущностью таких электродинамических реакций мы уже ознакомились, когда говорили об образовании молекулы при взаимодействии двух электронейтральных атомов между собой: в реакциях соединения, например, атома Na с атомом Cl или атома Fe с атомом O, мы имеем простейшие случаи реакций окисления и восстановления. Мы уже знаем, что в том и другом случае от атома металла, т.-е. атома Na или атома Fe, отходят

электроны, входящие в их состав, а атомы Cl или O получают эти электроны или же точнее, по Косселю, валентные электроны, отходящие от атома металла, вместе с валентными электронами металлоидов образуют восьмерки из валентных электронов, но эти восьмерки, например, при диссоциации получающейся молекулы остаются при металлоидах, т.-е. атом металла теряет при этом свои валентные электроны окончательно, а атом металлоида их получает сверх присущих ему собственных валентных электронов. Про атом, теряющий при этом один или несколько своих электронов, говорят, что он *окисляется*, про атом, приобретающий лишней один или несколько электронов, говорят, что он *восстанавливается*. Самые названия этих реакций—окисление и восстановление—являются устарелыми; объясняются они тем, что впервые такие электродинамические реакции изучены были или на реакциях, при которых, действительно, элементарные атомы *окислялись*, т.-е. к ним фактически присоединялись атомы кислорода, или кислородные соединения элементов *восстанавливались in statum quo ante*, т.-е. до свободного элемента, причем отщепление кислорода обыкновенно достигалось действием свободного водорода. Однако очень скоро стали называть реакцией окисления такую, например, реакцию, как присоединение Cl к FeCl_2 с образованием FeCl_3 . Мы видим, что никакого фактического присоединения кислорода в последнем случае нет, но атом железа из двухвалентного вида, каким он бывает в своем низшем окисле FeO , делается трехвалентным, каким он является в высшем своем окисле Fe_2O_3 , а этот последний может быть получен из первого окисла FeO путем окисления, т.-е. как-бы путем прямого присоединения кислорода. Точно также под названием реакции восстановления стали обозначать всякие, например, такие реакции, где восстанавливается в свободном виде атом элемента, что образует данный окисел, хотя бы это достигалось вовсе не прямым действием водорода; про такую реакцию, которая происходит при простом накаливании HgO и при которой отщепляется кислород O и образуется свободная ртуть, стали говорить, что тут имеет место восстановление HgO в Hg. Нетрудно видеть, что наше новое определение реакций окисления и раскисления является в значительной степени более широким и сводится,

как мы уже видели, к тому, что в реакции окисления один из участвующих в ней атомов или ионов теряет один или несколько электронов, ему присущих,—и про этот атом говорят, что он окисляется, а одновременно другой какой-нибудь атом или ион получает или как-бы перехватывает эти электроны от первого атома или иона,—и про этот второй атом или ион говорят, что он раскисляется или восстанавливается; при этом, раз от одного атома отходят валентные его электроны в восьмерку из валентных электронов и общую у этого атома с каким-нибудь другим атомом, у которого в этой восьмерке имеется больший вклад из электронов, мы уже считаем и будем считать и в дальнейшем, что этот первый атом теряет свой электрон и его получает другой атом, к которому, при диссоциации молекул, вся эта восьмерка валентных электронов переходит.

Легко понять, что возможны самые

Различные случаи разнообразных случаев окисления и восстановления реакций окисления и становления, а именно:

восстановления.

1) один электронейтральный атом, например, атом Na отдает электрон другому электронейтральному атому, например, атому Cl, причем первый, т. е. атом Na делается положительным ионом Na^+ а второй, т. е. атом Cl делается электроотрицательным ионом Cl^- ;

2) один электронейтральный атом, например, Zn отдает отрицательные электроны положительному иону, например, Cu^{++} , при чем атом Zn образует ион Zn^{++} , а ион Cu^{++} образует нейтральный атом Cu;

3) один отрицательный ион, например, Br^- уступает свой лишний электрон нейтральному атому, например, Cl и при этом первый, т. е. Br^- обращается в нейтральный атом Br, а атом Cl—в электроотрицательный ион Cl^- ;

4) один электроположительный ион, например, Fe^{++} уступает еще один из присущих его системе валентных электронов другому положительному иону, например, Ag^+ , при чем последний делается электронейтральным атомом Ag, а первый, т. е. ион Fe^{++} делается ионом Fe^{+++} с большим числом положительных зарядов, чем исходный ион.

5) один электроотрицательный ион, например, J^- уступает свой лишний заряд положительному иону Fe^{+++} , и при этом

Первый, т.е. J' делается нейтральным атомом J, а Fe^{...} обращается в более бедный зарядами ион Fe^{..};

6) один отрицательный ион, например, O['] уступает свои лишние заряды положительному иону, например, Hg^{..},—и оба они обращаются в электронейтральные атомы;

7) один электроположительный ион Sn^{...} уступает еще электроны из своей системы другому электроположительному иону Hg^{..}, причем первый делается богаче положительными зарядами, а второй—беднее, т.е. соответственно получают ионы Sn^{....} и Hg[.].

Во всех рассмотренных случаях мы видим, что всегда процесс окисления сопровождается и *должен* сопровождаться процессом восстановления, т.е. что электроны, которые один атом или ион теряет, обязательно должны быть, так сказать, захвачены каким-нибудь соседним атомом или ионом. Вследствие этого каждый раз, когда мы рассматриваем процессы электродинамические, мы прежде всего должны установить во 1-х, какой электронейтральный атом или какой из составляющих взятые в реакцию молекулы ионов должен тут терять электроны т.е. должен окисляться, и какой атом или ион эти электроны должен получать или должен восстанавливаться, и во 2-х, сколько электронов атом или ион, их теряющий, теряет их, и наоборот, сколько электронов атом или ион, их получающий,—получает. Укажем тут же, что, как мы увидим позднее, эти количества вовсе не должны обязательно совпадать.

Тот атом или ион, к которому при взаимодействии его с другим атомом или ионом от этого последнего перетягиваются электроны, т.е. тот атом или ион, при котором, в конечном итоге, по Косселю, остается восьмерка из валентных электронов,—называется *окислителем* этого другого атома или иона; этот же последний атом или ион называется *восстановителем* первого атома или иона. Изо всего предыдущего изложения мы легко можем понять, что всякий атом или ион может при одних определенных условиях быть окислителем и при других условиях—восстановителем, или что всякий атом или ион по отношению к одним атомам или ионам может явиться окислителем, а по отношению к другим—восстановителем.

Окислительная и восстановительная способность и валентность.

Принято поэтому говорить, что всякий атом или ион обладает определенной *окислительной и восстановительной способностью*, а равным образом определенной *окислительной и восстановительной валентностью*. Степень окислительной или восстановительной способности данного атома или иона может нам предугадать, будет ли он при взаимодействии с другим атомом или ионом сдавать последнему электроны, или, наоборот, снимать с него электроны. Окислительная же или восстановительная валентность может предугадать, если атом или ион сдает или получает электроны другому атому или иону или с другого атома или иона,—то сколько, именно, при данных внешних условиях он их сдает или получает.

О степени окислительной и восстановительной способности можно составить себе ясное суждение по соответствующему каждому заряду данного атома или иона тепловому эффекту. Каждый атом или ион тем легче окисляется, т.-е. тем легче сдает тот или другой из своих электронов, чем больше тот тепловой эффект, который соответствует этому электрону, т.-е. чем больше выделяется тепла при отходе этого электрона в кольцо из валентных электронов другого атома или иона, являющегося окислителем, или, наоборот, чем меньше поглощается тепла, если для того, чтоб электрон отошел, требуется затратить определенное количество тепла. Точно также тем больше восстановительная способность атома или иона, чем больше выделяется тепла при переходе к этому данному атому или иону электрона с другого атома или иона.

Одновременно по тем же тепловым эффектам можно предугадать, *сколько* электронов данный атом или ион сдает при данных условиях другому атому или иону или *сколько* последний их *получает*, т.-е. какую окислительную или восстановительную валентность каждый данный атом или ион проявляет. Доколе взаимодействующие атомы или ионы оба при таком взаимодействии при данных условиях выделяют тепло, они оба продолжают один отдавать электроны, т.-е. окисляться, другой принимать электроны, т.-е. восстанавливаться. Если же атом или ион, отдающий электроны, требует и поглощает при этом определенное количество тепла, или же требует и поглощает тепло атом или ион, принимающий электрон,—все дело зависит от того относительного коли-

чества тепла, что другой реагирующий атом или ион при этом взаимодействии выделяет. Окислительно-восстановительный процесс продолжается дотопе, покуда количество тепла, выделенного вторым атомом или ионом, при данных условиях превышает количество тепла, которое требует и поглощает первый атом или ион. А если так, то нам понятно, что та таблица тепловых эффектов, с которой мы познакомились в предыдущем изложении, является, так сказать, в данном случае *massgebend*, т. е. она дает нам возможность не только предопределить, будет ли данный атом или ион окисляться или восстанавливаться при данных обстоятельствах, но и то, сколько именно электронов он при этом сдаст или получит, т. е. таблица тепловых эффектов дает нам возможность не только судить об окислительной или восстановительной способности данного атома или иона, но и об обнаруживаемой им при данных обстоятельствах окислительной или восстановительной валентности.

Следует при этом отметить, что, если мы имеем, например, атом углерода, с которого можно сдвинуть электроны к другому элементарному атому, — например, к атому кислорода, лишь с *затратой* определенного количества тепла, а, именно, последовательно 7, 6, 5 и 4 мал. водор. калор., а этот атом кислорода, получая электроны, выделяет значительно большее количество тепла, а именно по 12 мал. водор. кал. на один заряд, то все же этот атом непосредственно не станет реагировать с атомом кислорода. Тем менее это будет делать молекула углерода с молекулой кислорода, а еще менее — агрегат, состоящий из многих молекул углерода, скажем, например, кусок угля. Надо уголь прежде всего в каком-нибудь месте раскалить или расжечь, т. е. в каком-нибудь месте агрегата нужно, действием высокой температуры, заставить часть молекул оторваться от агрегата, в каждой такой молекуле — атом оторваться от атома, в атоме оторвать валентные электроны; почти тоже надо проделать с молекулами кислорода, и только, когда оторвавшиеся или, точнее, отодвинувшиеся от системы атомов С электроны присоединятся к атомам О, выделится тепло, которое проделает с другими атомами С то же, что прежде — введенное извне тепло проделало с первыми

Условия, содействующие началу окислительного и восстановительного процесса.

атомами С, т. е. уголь, загоревшись, будет продолжать гореть или окисляться уже без действия тепла, вводимого извне. В тех редких случаях, когда имеет место самовозгорание угля, он однако же возгорается не сам, а вследствие действия какой-нибудь другой формы энергии, например, световой, при котором в конечном итоге процесс происходит так же, как при действии извне введенного тепла при накаливании.

В иных случаях, как мы это увидим на тех примерах, что мы разберем далее, чтоб вызвать окислительно-восстановительный процесс,—необходимо присутствие еще посторонних ионов, которые каким-нибудь побочным электростатическим процессом содействовали бы и ускорили бы полное или частичное освобождение иона, служащего окислителем от других, связанных с ним в исходной молекуле ионов, так как если не оголить этот ион от связанных с ним других ионов, он не может принимать никаких электронов извне. С точки зрения уже знакомых нам взглядов Косселя, предполагающих образование восьмерок из валентных электронов обоих соединяющихся атомов, это последнее нам понятно: пока электроны данного атома входят в состав какой-нибудь полной восьмерки, связывающей его с каким-нибудь другим атомом, ни о каком передвижении электронов от первого атома к какому-нибудь третьему атому (или иону), и от этого третьего к первому атому не может быть и речи. Необходимо раз'единить атомы, т. е. вызвать, например, электролитическую диссоциацию молекулы, при которой интересующий нас атом оторвался бы от этой связывающей его со вторым атомом восьмерки из валентных электронов и сделался бы свободным ионом. И только теперь может быть речь о присоединении электронов извне от третьего атома к образовавшемуся из первого атома свободному иону.

Все изложенное мы значительно яснее себе усвоим на ряде примеров. Как мы уже указывали, простейшими примерами таких окислительно-восстановительных процессов являются реакции,

Примеры окислительно-восстановительных реакций: реакции замещения.

когда при взаимодействии двух элементарных тел получается молекула, состоящая из двух или нескольких элементарных атомов. С подобными реакциями мы достаточно подробно ознакомились, когда разбирались в ходе образова-

ния химической молекулы. Мы теперь в первую очередь остановимся на тех называемых *реакциях замещения* одних элементов другими, какова, например, реакция замещения калием водорода воды, или цинком водорода кислоты и т. п.

Рассмотрим ряд таких реакций и отдадим себе отчет, так сказать, в механизме подобной реакции. Когда мы пластинку из калия K опускаем в воду, дело начинается с того, что пластинка начинает растворяться, т.-е. с ее поверхности начинают сходиться в воду молекулы K . Отдадим себе отчет в этом акте растворения. Мы на эту калийную пластинку должны смотреть как на агрегат из индивидуумов или в нашем случае из молекул K . По Габеру, как мы уже знаем, пластинка из металлического калия имеет кристаллическое строение, причем в кристаллической решетке этого кристалла чередуются ионы K^+ с отдельными электронами; все электроны и ионы при этом тесно связываются между собой электростатически подобно тому, как связываются между собой положительные и отрицательные ионы в кристаллической решетке кристалла $NaCl$. При этом, как ионы, так и электроны обладают определенным присущим им количеством движения, вращательным или колебательным, вокруг некоторого среднего положения равновесия. Когда мы агрегат или кристалл этот опускаем в воду, некоторые из молекул или ионов, помещающихся на его поверхности, должны при своем круговом или колебательном движении очутиться вне пластинки и, именно, между молекулами той среды, в данном случае—воды, в которую мы агрегат опустили. Но вспомним, как мы смотрим на всякое жидкое тело, и мы поймем, что беспорядочно несущиеся молекулы воды могут отгалькивать далеко от пластинки те молекулы или ионы калия, которые при своем круговом движении очутились в той жидкой водной среде, в которую пластинка опущена, если только, как надо полагать, сила теплового удара или толчка превышает силу электростатического притяжения ионов и электронов между собой. Таким-то образом пластинка постепенно будет все более и более растворяться. Не трудно понять, что степень растворения или растворимость пластинки будет также зависеть и от того количества движения, каким обладают ее молекулы или ионы. Таким образом мы в водном растворе получаем свободные ионы K^+ и электроны. Эти

последние лучше растворяются в металле, чем в воде, и поэтому они все скопятся обратно на калийной пластинке, пока она еще сохранилась, и пластинка эта получит сильный электрический заряд и, именно, настолько сильный, что начнет мощно притягивать к себе со всех сторон все те немногие положительные ионы H^+ , которые всегда имеются даже в чистой воде. Так как электроны на атоме водорода менее напряжены, чем на атоме K , дело кончится тем, что ионы водорода восстановятся в электронейтральные атомы, которые соединятся в молекулы; и при этом выделится как теплота ионизации атомов H в ионы H^+ , так и теплота образования молекулы H_2 из атомов водорода. Этих последних, т.-е. молекул H_2 очень скоро соберется столько, что они дадут сначала насыщенный, а потом и пересыщенный раствор в воде, начнут выделяться вон из воды и, как молекулы легкого летучего газа, улетят. В результате дело, таким образом, тут сведется к окислению атомов калия и к восстановлению ионов H^+ .

Но возьмем вместо пластинки из калия пластинку из цинка. Дело начинается, конечно, так же, как с пластинкой из K , и сводится так же, как и там, к окислению цинка до ионов Zn^{++} и восстановлению ионов водорода до электронейтральных атомов H . Но только вследствие относительно малого движения, присущего молекулам или ионам Zn , вследствие относительно сильного электростатического притяжения, существующего в пластинке из цинка между его ионами и электронами, и тех и других в водном растворе соберется очень мало, и вследствие этого атомов водорода восстановится и, следовательно, его молекул скопится так мало, что они даже не насытят раствора и так растворенными в воде и останутся, не выделяясь вследствие этого, и не продвигая, так сказать, вперед дальнейшего хода процесса. Однако мы можем усилить ход всего этого процесса и, именно, вот каким путем: вместо чистой воды с ничтожно малой концентрацией ионов водорода возьмем раствор какой-нибудь кислоты с обильным содержанием ионов H^+ . Если мы возьмем очень концентрированную кислоту, например, крепкую серную кислоту, — мы опять не заметим никакого растворения цинка и никакого выделения газообразного водорода, потому что в крепкой серной кислоте, именно, свободных

ионов H^+ тоже сравнительно мало, и поэтому того количества их, которое имеется и которое восстанавливается в электронейтральный водород, недостаточно, чтобы оно насытило и тем более пересытило раствор и выделилось в виде газообразного водорода. Но если мы возьмем более слабую серную кислоту, с большим количеством распавшихся на ионы молекул и, следовательно, с большой концентрацией ионов H^+ , мы очень скоро увидим, что начнет выделяться газообразный водород и начнет быстро растворяться пластинка из цинка. И, в самом деле, рассмотрим судьбу выделяющегося водорода. Две силы гонят его из раствора, это—во 1-х, тяга его электроположительных ионов к заряжающейся сильно отрицательно пластинке из цинка и, во 2-х, собственное осмотическое давление ионов водорода, которое тоже как бы выжимает его из раствора. С другой стороны, однако, другие две силы вгоняют водород обратно в раствор, это—во 1-х, упругость растворения образующихся тут молекул газообразного электронейтрального водорода, которые должны опять диссоциировать на ионы и электроны, и, во 2-х, атмосферное давление. С увеличением концентрации ионов водорода обе первые силы одолевают обе вторые, и дело кончается выделением газообразного водорода.

Ничего подобного не произойдет, если мы вместо пластинки из Zn возьмем медную, серебряную, или золотую пластинку, словом, из металла, валентным электронам которого присуще еще меньшее напряжение, чем электрону атомов водорода. И упругость растворения этих металлов слабее и связь их ионов с электронами значительно крепче, чем у водорода. Вследствие этого в воду молекул этих металлов попадает слишком мало; мало поэтому и напряжение электронов, что соберутся на пластинке из молекул, попавших в воду, куда они должны были попасть с пластинки же, и слишком слаба поэтому тяга к пластинке ионов H^+ , как бы ни велика была их концентрация во взятой кислоте; словом, сила притяжения ионов H^+ к пластинке, вместе с осмотическим их давлением, не могут одолеть упругости растворения самого электронейтрального водорода, усиленного даже давлением атмосферы.

Разберемся теперь с установленной выше точки зрения в таких наиболее часто встречающихся электродинамических реакциях, в которых дело окисления и раскисления происходит между двумя ионами. По существу своему такая электродинамическая реакция между двумя ионами ничем не отличается от других реакций окисления и раскисления, происходящих между двумя нейтральными атомами или одним атомом и одним ионом. Рассмотрим, например, типичную реакцию этого рода между какой-нибудь солью марганца, например, $MnSO_4$ и перекисью свинца PbO_2 в присутствии HNO_3 или H_2SO_4 :

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Мы видим, что в данном примере речь идет о сложном на первый взгляд процессе, выражаемом длинным уравнением, которое начинающие изучать химию стараются запомнить наизусть. Установим, в каком порядке следует обсуждать ход такого рода химического процесса и каким образом сразу находить наиболее трудно запоминаемые коэффициенты участвующих в реакции молекул, и притом не прибегая к памяти, а путем более или менее простых рассуждений.

Решим, прежде всего, какой ион, входящий в состав участвующих в реакции молекул, окисляется и какой — раскисляется, т.-е. с какого иона отходят электроны и какой, наоборот, их получает. Мы должны ожидать, что терять электроны скорее или легче всего будет здесь какой-либо ион металла. Разных металлических ионов между всеми ионами, составляющими участвующие в реакции молекулы, всего — два; это — ион Mn^{++} и ион Pb^{++++} . Уже, если мы взглянем в таблицу тепловых эффектов, приведенную выше, мы разберем, почему ион Pb^{++++} может и должен окислить ион Mn^{++} до высшей степени окисления марганца, т.-е. до иона Mn^{++++} и почему ион Pb^{++++} восстановится при этом только до иона Pb^{++} , а не до электронейтрального атома Pb . Чтоб с иона Mn^{++} оттянуть вторую пару электронов и довести его, следовательно, до иона Mn^{++++} , надо на каждый электрон этой второй пары, судя по таблице, затратить по 12 м. в. к.; далее, чтобы оттянуть каждый электрон третьей пары, — надо

затратить по 16 м. в. к., и чтобы оттянуть седьмой электрон также 16 м. в. к., между тем, как мы можем видеть по таблице, при сдвиге с атома Pb первой пары его электронов он выделяет по 8 м. в. к. на каждый, а при сдвиге с иона Pb⁺ второй пары валентных электронов приходится, наоборот, затратить по 17 м. в. к. тепла на каждый. Нетрудно понять, что с отходом каждого электрона с системы марганца к системе иона Pb³⁺ получается, так сказать, выигрыш в количестве тепла, которое, выделяясь, увеличивает энтропию вселенной, и по закону рассеяния энергии, такой процесс вследствие этого должен произойти обязательно. Всего интенсивнее процесс пойдет при отходе от иона Mn²⁺ второй пары электронов, требующих при этом затраты на них по 12 мал. водор. калорий на каждый: перемещаясь к системе Pb³⁺, каждый такой электрон освобождает разницу между количеством тепла в 17 мал. водор. калор., что поглощались ионом Pb⁺, когда с него срывался каждый электрон его второй пары электронов, а теперь при возвращении этих электронов им выделяется обратно, и теми 12 мал. водор. калор., что надо теперь затратить на сдвиг электрона второй пары с марганца, т.-е. всего освобождается $17 - 12 = 5$ мал. водор. калор. На сдвиг с Mn третьей пары валентных электронов, надо, судя по таблице, затратить по 16 мал. водор. кал.; еще один ион Pb³⁺, который примет теперь электроны этой третьей пары, по прежнему возвращает обратно по 17 мал. водор. калор. за каждый электрон, и, следовательно, всего выделится теперь по $17 - 16 = 1$ мал. водор. калор. Наконец, на сдвиг седьмого электрона с марганца затрачивается также 16 мал. водор. калор., и так как электрон переходит к иону Pb³⁺, возвращающему теперь обратно по прежнему 17 мал. водор. калор., то и при сдвиге седьмого электрона освобождается всего 1 мал. водор. калория тепла.

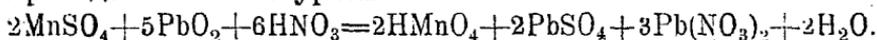
Ясно, всего интенсивнее вследствие изложенного должно идти окисление Mn²⁺ до Mn³⁺, и этот процесс идет легко уже на холоду; медленнее и труднее идет дальнейшая стадия окислительного процесса, когда получается сначала ион Mn⁴⁺, далее же наступает конечная стадия, когда получается ион Mn⁷⁺. Как известно, чтобы скорее вызвать проявление этой последней стадии окисления Mn, нужно вести реакцию при

подогревании смеси. Прибавление же HNO_3 или H_2SO_4 имеет при этом лишь то назначение, чтобы ионами Н содействовать освобождению перекисью PbO_2 нужных для реакции ионов Pb^{+++} с образованием плохо диссоциирующей молекулы H_2O , что, конечно, ведет к ускорению процесса. Легко объясняется при этом, почему вместо HNO_3 или H_2SO_4 нельзя брать HCl , которая, казалось бы, тоже могла бы представлять для прохождения процесса нужные тут ионы Н. Дело тут в том, что ион Cl' , выделявшийся при своем образовании 10 мал. водор. калор., теперь, при встрече с ионом Pb^{+++} , может окислиться вновь в электронейтральный атом Cl, так как ион Pb^{+++} , как мы уже видели, при переходе к нему с иона Cl' электрона выделил бы 17 мал. водор. калор.; следовательно, при этом могли бы освободиться $17 - 10 = 7$ мал. водор. кал. и мог бы произойти процесс, конкурирующий с процессом окисления Mn^{++} . Обратим внимание на то, что во всех этих случаях ион Pb^{+++} восстанавливается только до Pb^{++} , а отнюдь не до электронейтрального атома Pb, именно по той причине, что переход иона Pb^{++} в атом Pb не только не сопровождался бы выделением тепла, но, наоборот, потребовал бы возвращения тех 3 мал. водор. кал. на каждый электрон, которые выделяются при окислении атома Pb в ион Pb^{++} ; таким образом понятно, почему восстановительный процесс в силу закона рассеяния энергии останавливается до стадии Pb^{++} и не идет дальше.

Итак, в имеющем место процессе окисления и раскисления окисляется ион Mn^{++} до иона Mn^{++++} и восстанавливается ион Pb^{+++} до иона Pb^{++} ; иными словами мы должны сказать, что ион Mn^{++} теряет тут 5 электронов, в то время как ион Pb^{+++} приобретает их два. Между тем, очевидно, количество электронов, которое сдает окисляющийся ион или *восстановитель*, должно быть равно количеству электронов, приобретаемых восстанавливающимся ионом или *окислителем*. Не трудно понять, что это последнее обстоятельство, т.-е. равенство количеств теряемых одним и приобретаемых другим ионом электронов может быть достигнуто, если мы возьмем на два иона Mn^{++} пять ионов Pb^{+++} . В данном случае 2 и 5 будут соответствующими дополнительными множителями к наименьшему кратному, равному здесь 10. Мы, таким образом, установили здесь то, что наиболее трудно для запомина-

ния,—мы установили величины коэффициентов для вводимых в реакцию молекул $MnSO_4$ и PbO_2 .

Последняя задача, которую мы теперь должны решить, это—определить, какие же теперь в результате реакции мы можем собрать молекулы из тех, так сказать, обломков взятых в реакцию молекул, которые теперь, с изменением зарядностей ионов Mn^{++} и Pb^{++++} , существовать не могут. Из взятых в дело $2MnSO_4$ и $5PbO_2$ мы теперь получим следующую смесь ионов: $2Mn^{++++}$, $2SO_4^{--}$, $5Pb^{++}$ и $10 O^{--}$. Мы можем из этих ионов собрать какие угодно молекулы, лишь бы соблюдено было основное правило, которое должно быть соблюдено при составлении формулы любой молекулы,—чтобы количества положительных и отрицательных зарядов стягивающихся между собой ионов были бы строго равны. Не трудно сообразить, что из всех имеющихся ионов могут образоваться молекулы Mn_2O_7 , $2PbSO_4$ и $3PbO$, а, так как весь процесс ведется в водном растворе в присутствии HNO_3 или H_2SO_4 , то молекула Mn_2O_7 дает $2HMnO_4$, а $3PbO$ образует еще $3Pb(NO_3)_2$ или $3PbSO_4$ и $3H_2O$. В конечном результате мы и получим приведенное выше уравнение:



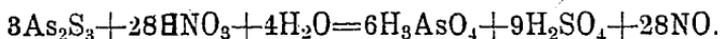
Рассмотрим еще один, еще более сложный, пример окисления ионов ионами. Пример сложной реакции окисления. Подействуем на As_2S_3 азотной кислотой. В этом случае одновременно может идти окисление как двух ионов As^{+++} , так и трех ионов S^{--} . Скажем, что мы желаем довести дело окисления этих ионов до возможного конца, т.е. оба вида имеющихся в нашем распоряжении ионов мы заставим терять столько электронов, сколько только они могут потерять. Легко убедиться, что оба иона As^{+++} должны при этом обратиться в ионы As^{++++} , потерявши каждый при этом по два электрона. В то же время $3S^{--}$ могут терять каждый по целых 8 электронов, так как по два электрона каждый из этих $3S^{--}$ потеряют, чтобы обратиться только в электронейтральные атомы S , а если мы желаем довести дело окисления до конца, то каждый из этих $3S$ должен терять еще по 6 электронов, чтобы образовать $3S^{++++}$; всего каждый ион S^{--} потеряет по 8 электронов, а все $3S^{--}$ всего 24 электрона. Следовательно, оба вида ионов, составляющих молекулу As_2S_3 , потеряют 28 электронов, которые и должны

быть захвачены ионами окислителя, т.е., ионами, составляющими молекулы HNO_3 .

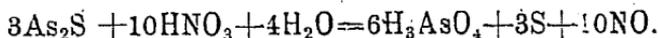
Какой же теперь из ионов, составляющих молекулу HNO_3 , будет забирать эти освобождающиеся 28 электронов, выпускаемых ионами молекулы As_2S_3 ? Из трех видов ионов, составляющих молекулу HNO_3 , т.е. иона H^+ , иона N^{5+} и ионов O^{2-} , освобождаемые ионами молекулы As_2S_3 электроны ни в каком случае не могут быть подхвачены тремя ионами O^{2-} и, именно, по той простой причине, что ионы эти и без того уже отрицательные, а более двух электронов отрицательный ион кислорода и иметь не может. Остаются ионы H^+ и N^{5+} . Не трудно сообразить, что из этих двух ионов скорее и легче всего отрицательные ионы будут подхвачены ионами N^{5+} , а не ионами H^+ , и именно потому, что ион N^{5+} является ионом металлоида, обладающего большей устойчивостью своей атомной системы и во всяком случае большей, чем ион H^+ , так как водород, как известно, близок к металлам и даже в ряду напряжения металлов стоит почти только в середине ряда. Но в данном случае окислителем является не только металлоид, но еще металлоид, потерявший целых пять электронов из своей атомной системы с образованием пяти-зарядного положительного иона N^{5+} . Что окислительная способность такого иона должна быть очень велика, легко предвидеть из таблицы тепловых эффектов: по этой таблице отход первых двух электронов с атома N сопровождается поглощением 15 мал. водор. калор. на каждый электрон, отход третьего поглощением 9 мал. водор. кал. и последние двух электронов поглощением 6 мал. водор. кал. на каждый электрон. Между тем отход последних 2 зарядов с иона As^{3+} сопровождается поглощением не более 8 мал. водор. кал.; точно также, чтоб оторвать обратно 2 лишних отрицательных электрона иона S^{2-} надо вернуть ему те 6 мал. водор. кал. на каждый электрон, что атом S выделил при переходе в ион S^{2-} . Чтоб от атома S оторвать присущие ему 6 валентных электрона, надо затратить от 6 до 9 мал. водор. калорий, в среднем по 7 мал. вод. кал. на каждый электрон. Все эти порции тепла с успехом могут быть предоставлены ионом N^{5+} , причем при обыкновенных условиях, т.е. при обычной температуре и атмосферном давлении, каждый ион N^{5+} подхватит даже только 3 электрона, а не 5, так

как остающийся при этом ион N'' остается соединенным электростатически с ионом O'' и даст летучее тело NO , которое, как газ, быстро уйдет из сферы действия, и дело раскисления иона N'''''' на этой стадии вследствие этого и остановится.

Дальнейшие рассуждения при рассмотрении реакции окисления As_2S_3 действием HNO_3 — те же, что в рассмотренном ранее случае. Окисляющиеся ионы, составляющие молекулу As_2S_3 , освобождают 28 электронов, а один восстанавливающийся ион N'''''' забирает их всего 3 электрона, между тем количества, срывающихся с ионов молекулы As_2S_3 , и подхватываемых ионом N'''''' , электронов должны быть строго равны. Отсюда ясно, что надо взять в дело на 3 молекулы As_2S_3 целых 28 ионов N'''''' , а, следовательно, и 28 молекул HNO_3 . Таким образом в нашем распоряжении теперь будут: $6As''''''$, $9S''''''$, $28H'$, $28N''$ и $84O''$. Опять нетрудно сообразить, какие комбинации молекул можно собрать из этих ионов; это особенно в данном случае легко потому, что, кроме $84 O''$, все остальные ионы тут будут электр-положительные и могут стянуться в электронейтральные молекулы только с ионами O'' . Мы получаем молекулы — $3As_2O_5 + 9SO_3 + 14H_2O + 28NO$. Кислотные окислы $3As_2O_5$ и $9SO_3$, с имеющимися тут в избытке молекулами воды, дадут, конечно, молекулы кислот, т.-е. образуют $6H_3AsO_4$ и $9H_2SO_4$. В результате вся реакция может быть выражена уравнением:



Но, если бы желали ограничиться при окислении ионов S'' , входящих в состав молекул As_2S_3 , доведением этих, $3S''$ только до электронейтрального состояния, мы от каждого иона S'' должны бы оторвать только два электрона, от $3S''$ всего 6 электронов, и вместе с 4 электронами, которые дают $2As''$, мы получили бы для восстановления ионов N'''''' азотной кислоты всего 10 электронов. Не трудно понять, что в этом случае для окисления понадобилось бы меньшее количество HNO_3 и, именно, $10HNO_3$ на $3As_2S_3$; реакция пошла бы по уравнению такому:



Таким же образом и в этом же последовательном порядке рассуждая, мы можем без труда разобраться во всякой ре-

акции окисления и раскисления, как бы сложны они на первый взгляд ни казались.

Величиной теплового эффекта, соответствующего отдельным валентным электронам по таблице тепловых эффектов вопрос о том, как ведет себя в реакции окисления и раскисления тот или другой ион, чаще всего решается вполне; однако в иных случаях вопрос о поведении иона несколько осложняется, так как оно может радикально измениться под влиянием других форм энергии. Всего лучше мы это поймем на примерах. Между ртутью и кислородом при обыкновенной температуре нет такого взаимодействия, как между тем же кислородом и, например, железом, так как напряжение электронов на атоме ртути меньше, чем на атоме Fe. При нагревании однако между Hg и O происходит такое же взаимодействие, как между Fe и O, и образуется окись ртути Hg⁺O⁻. Ясно, что при этом тепло расходуется на испарение ртути, на раз'единение на 2 атома молекулы O₂ и, наконец, на то, чтоб оттянуть электроны с атома Hg к атому O. Теплота, выделяемая при этом атомами кислорода, содействует процессу окисления, и он идет до конца, т.-е. постепенно окисляется все взятое количество ртути. Однако, если мы станем еще больше повышать температуру и именно до 800°, будет иметь место обратный процесс, т.-е. будут обратно получаться электрически нейтральные атомы Hg и O:



И это может быть объяснено тем, что, при более высокой температуре иону O⁻, образование которого сопровождалось, как мы знаем, выделением 12 мал. водор. кал. на один заряд, теперь возвращается обратно выделенное им прежде тепло и с него обратно срываются отошедшие к нему прежде с атома Hg электроны, т.-е. он окисляется, а одновременно ион Hg⁺ получает обратно оттянувшиеся прежде от него электроны, т.-е. он восстанавливается.

То же самое мы видим при действии кислорода на медь. При обыкновенной температуре процесса не происходит, и оба атома остаются нейтральными; при температуре в 1100° взаимодействие происходит и образуется Cu⁺O⁻; при 1670° имеет место обратный процесс, и происходит частичное вос-

становление иона Cu^{++} в ион Cu^+ ,—и устанавливается равновесие фаз Cu_2O^{++} и Cu^+O^{++} . При еще более высокой температуре мы имеем уже полное восстановление до электронейтральных атомов Cu и O .

Но разберем теперь случай, когда поведение ионов изменяется вследствие воздействия какой-либо другой формы энергии, например, объемной или осмотической. Если мы возьмем большое количество металлического Ag и будем на него действовать малым количеством ионов Fe^{+++} , происходит процесс восстановления иона Fe^{+++} и окисление атома Ag , т. е. получается ион F^{++} и ион Ag^+ . Это легко объясняется тем, что при относительно большой массе нейтрального серебра атомов его попадает в воду сравнительно большое количество; попавшие в воду атомы Ag тут диссоциируют, выделяя электроны, которые собираются на той же опущенной в воду серебряной пластинке. Эта последняя заряжается настолько электроотрицательно, что разряжает или восстанавливает ионы Fe^{+++} до Fe^{++} , и так как теплота образования третьего положительного заряда иона Fe^{+++} равна -7 , т. е. при его образовании теплота поглощается и при том в большем количестве, чем при окислении атома Ag в ион Ag^+ , при коем поглощается всего 6 мал. водор. кал., то обратное восстановление иона Fe^{+++} в ион Fe^{++} и окисление атома Ag в ион Ag^+ будет сопровождаться выделением 1 мал. вод. калор. тепла. Но пусть большое количество ионов Fe^{++} действует в растворе на относительно малое количество ионов Ag^+ , тогда, вследствие сравнительно большого осмотического напряжения ионов Fe^{++} , этот последний обращается в ион Fe^{+++} , уступая электрон иону Ag^+ , который и переходит в электронейтральный атом Ag , не смотря на то, что на окисление иона Fe^{+++} в ион Fe^{++} требуется затраты большего количества тепла, чем будет получаться при восстановлении иона Ag в атом Ag , дело тут сводится к тому же, что большая концентрация ионов Fe^{++} и соответствующее ей большее осмотическое давление приводит к тому, что процесс идет в обратном направлении, чем то должно быть по термическим эффектам.

Это нам будет понятно, если вспомним, что уменьшение осмотического напряжения, идущее параллельно с уменьшением концентрации реагирующего иона, сопровождается

Выделением энергии, которое соответствует приблизительно 0,2 мал. водор. калор. На 1 моль, и, следовательно, недостающее для окисления иона Fe^{+++} одна мал. водор. калор. покрывается с избытком поглощающейся осмотической энергией.

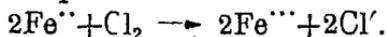
Мы аналогичное можем проследить даже при взаимодействии такого металлоида, как электронейтральный J. на ион металла Fe^{++} . Если взять мало иода и много Fe^{++} , получается процесс:



Но если взять мало J' и много Fe^{+++} , имеет место обратный процесс и получается обратно электронейтральный J и ионы Fe^{++} :



Но само собой разумеется, что такого рода случаи изменения хода окислительно-восстановительного процесса возможны лишь тогда, когда разница в тепловых эффектах, соответствующих электронам того и другого атома или иона, не так уже велика и окислительная способность одного из них и восстановительная другого различаются между собой не резко, обыкновенно всего на 1 или 2 мал. водород. кал. Конечно, ничего подобного нельзя ожидать, например, если в последнем из приведенных случаев вместо молекулы J_2 будет на $2Fe^{++}$ действовать молекула Cl_2 ; тут процесс идет исключительно в направлении:



Но при действии на $Sn^{++}Cl_2'$ в присутствии едкой щелочи раствором $Bi^{+++}Cl_3'$ реакция пойдет и окислительно-восстановительный процесс дойдет до конца с образованием металлического Bi, хотя тепловой эффект соответствующий 3-му и 4-му зарядам олова равен —3 мал. водор. кал., а трем первым зарядам Bi только —1 мал. водор. кал.: в данном случае суммарный тепловой эффект, соответствующий уменьшению осмотического давления, вместе с тепловым эффектом, соответствующим осаждению металлического Bi, с избытком, следовательно, покрывают разницу между количеством тепла, потребным для окисления иона Sn^{++} в ион Sn^{+++} , и количеством, что выделится при восстановлении иона Bi^{+++} в атом Bi. Аналогичное имеет место при образовании металлической Hg и хлористого меркур-аммония $NHg^{++}HCl$ из хлористого димеркур-аммония NHg_2HCl .

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

Реакции соединения и разложения.

Теперь перейдем к третьему типу химических реакций, тоже резко отличающемуся от двух первых типов, рассмотренных нами выше. В реакциях этого типа участвующие в них молекулы разных тел отнюдь не меняются одна с другой теми ионами, которые их составляют, как это имеет место в реакциях электростатических; но в то-же время ионы эти отнюдь не меняют ни числа своих зарядов, ни их знака, как это происходит в реакциях электродинамических. Мы разумеем реакции, известные под названиями *реакций соединения и разложения*, причем мы к этим реакциям отнюдь не должны относить такие реакции соединения и разложения, где атомы двух элементарных тел, например, атом Na и атом Cl соединяются для образования молекулы сложного тела, в данном случае NaCl, или, где наоборот, молекула сложного тела, например, молекула окиси ртути HgO, разлагается с образованием электронейтральных атомов. Мы теперь понимаем, что подобного рода реакции соединения или разложения относятся к рассмотренным нами реакциям электро-динамическим. Но к реакциям того третьего типа, к рассмотрению которых мы теперь приступаем, относятся такие, где из двух или нескольких молекул сложных тел, вследствие их соединения, образуется новая молекула, более сложная, чем вступившие в реакцию, или, наоборот, такие реакции, в которых из одной более сложной образуются две или несколько более простых молекул, — но при этом ионы, какие были во взятых молекулах, такими в точности все переходят и в новые. Таким образом, при соединении двух или нескольких молекул в одну новую, более

Сущность реакций соединения и разложения.

сложную, молекулу или при распадении одной более сложной молекулы на две или несколько менее сложных происходит только иная группировка ионов, иное размещение, иное расположение их в пространстве.

Приведем несколько примеров подобных реакций третьего типа:

- 1) $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SO}_4$;
- 2) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$;
- 3) $\text{PtCl}_4 + 6\text{NH}_3 = \text{Pt}(\text{6NH}_3)\text{Cl}_4$,
- 4) $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{PtCl}_6$;
- 5) $\text{FeCy}_2 + \text{KCy} = \text{K}_4\text{FeCy}_6$;
- 6) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Мы видим, что в этих реакциях мы встречаем мало общего с тем, чем характеризуются уже рассмотренные нами типы реакций, но почти во всех молекулах, получающихся в результате приведенных реакций, мы можем проследить новую группировку ионов, входивших прежде в состав отдельных молекул.

Но как объяснить самую возможность подобной перегруппировки ионов и это сжатие и расширение объемов реагирующих тел, как причина реакций соединения и разложения молекул. очевидное стремление молекул к более компактным комбинациям? Заметим, что подобного рода процессы всегда сопровождаются обильным выделением тепла.

Если же вообще имеет место какой-либо процесс в системе и если мы при этом наблюдаем повышение напряжения тепловой энергии, то, очевидно, какая-то другая форма энергии в этой системе потеряла часть своего напряжения. О какой же первоначальной форме энергии здесь может быть речь и как представить себе, так сказать, механизм подобного процесса? Прежде всего при изучении разнообразных примеров подобных реакций соединения или разложения обращено было внимание на изменение суммарного объема реагирующих тел. Было замечено, что когда из двух или нескольких тел при их взаимодействии образуется одно более сложное тело, всякий раз имеет место *сжатие*, т. е. уменьшение объемов действующих тел, и, наоборот, когда из одного более сложного тела при его разложении образуются два или несколько менее сложных тел, имеет место *расширение* или увеличение первоначального объема. Когда речь идет о

реакциях соединения, происходящих между двумя газообразными телами,—сжатие их или *уменьшение* суммы их объемов можно легко наблюдать; точно также можно наблюдать *увеличение* объема исходного тела, когда продуктами его разложения являются два или несколько газообразных тел. Но изменение объемов реагирующих между собою тел является обязательным результатом всякой химической реакции соединения или разложения, даже когда она происходит и между твердыми или жидкими телами, но изменения эти, конечно, менее велики, чем при взаимодействии тел газообразных.

В реакциях соединения или разложения газообразных тел обратно пропорционально изменившемуся объему изменяется, как мы знаем, и давление реагирующих газов, и мы можем определить, как выражаются, ту *положительную или отрицательную работу*, которую производят действующие газы; она равна $p \cdot v$ где p есть давление газа, v —его объем. При взаимодействии же твердых или жидких тел та видимая или, как она называется, внешняя работа, которая происходит вследствие изменения объемов реагирующих тел,—мала, как малы и самые эти изменения объемов, но и при ничтожно малых изменениях объема имеют место громадные изменения в том внутреннем давлении или в той внутренней механической энергии, которая свойственна реагирующим между собою телам.

Мы уже в предыдущем изложении познакомились со взглядами одного из современных нам химиков-теоретиков Траубе, ¹⁾ который особенно интересовался вопросами об изменениях объемов всяких реагирующих тел, зависящих от изменений их внутренней механической или, как ее называют, *объемной энергии*. Мы уже знаем, что для решения этих вопросов, касающихся изменения объемов, Траубе считал важным изучение явлений сжатия или расширения, имеющих место не только при взаимодействии между собой разных молекул, но даже при взаимодействии между собой разных атомов. Только после познания нами этих явлений сжатия или расширения, по Траубе, возможно определение

¹⁾ J. Traube, Grundriss der physikal. Chemie, стр. 226.

или подсчет работы, производимой при взаимодействии между собой как молекул, так и отдельных атомов. Различная степень сжатия ведет и к различным количествам выделяющегося при соединении тепла, и можно косвенно судить о величинах атомного или молекулярного сжатия по *теплотам образования*, т. е. по тем количествам тепла, которые выделяются или освобождаются при образовании 1 моля какого-либо сложного тела вследствие соединения между собой элементарных атомов, или 1 моля более сложного тела вследствие соединения между собой менее сложных молекул. Таким образом мы видим, что в реакциях соединения и разложения мы можем усмотреть проявление того же закона деградации или рассеяния энергии, как и в реакциях первого или второго типа. Сжатие реагирующих тел, связанное, быть может, с уменьшением диаметров описываемых в системе молекулы отдельными составляющими ее ионами орбит и, следовательно, связанное с уменьшением количества движения этих ионов, в конечном итоге приводит к переходу механической энергии системы в тепловую, т. е. приводит к рассеянию энергии.

Взгляд Ж. Ж. Томсона на дополнительные силы притяжения.

Все это нам понятно, но для нашего понимания интересующих нас теперь реакций соединения и разложения этого мало: если другие виды химических реакций между молекулами, не говоря

уже о процессе образования всякой простой молекулы из атомов, мы сумели объяснить электрическими свойствами отдельных атомов или ионов, мы должны стараться связать возможность существования подобных реакций соединения или разложения также с электрическими свойствами реагирующих тел. Нам надо отдать себе отчет, как с точки зрения электронной теории строения вещества понять, что такие электрически нейтральные молекулы, как SO_3 и H_2O , или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2SO_4 , или PtCl_4 и 6NH_3 —могут прежде всего притянуться одна к другой и потом образовать новые сложные молекулы с иным распределением ионов. Ответив себе на этот вопрос, мы, вместе с тем, найдем ключ к выяснению возможности образования и существования так называемых *двойных солей, комплексных* и других подобных соединений.

Уже Ж. Ж. Томсон ¹⁾ обратил внимание на силы притяжения, которые с несомненностью существуют даже между вполне, как выражаются, *насыщенными* молекулами химических соединений, т. е. между такими молекулами, в которых никакого дальнейшего передвижения электронов от ионов, составляющих эти молекулы, быть не может и в которых, таким образом, атомы всех элементов, входящих в состав молекулы, достигли той максимальной валентности, на какую только они способны. Если бы проявление таких притягательных сил наблюдалось бы только на таких молекулах, где составляющие их ионы являются, как выражаются химики, *ненасыщенными*, т. е. обладают еще электронами, способными сравнительно легко передвигаться, чтобы образовать новые ионы большей валентности, — эти силы притяжения между молекулами еще можно было бы объяснить, так сказать, работой этих электронов при их переходе от иона одной молекулы к какому-либо иону другой. Но эти силы притяжения наблюдаются, как мы указали, и между совершенно насыщенными ионами, входящими в состав разных молекул. Томсон указывает, что в этих последних случаях, в которых не может быть речи о полном передвижении электронов с иона на ион, — мы можем однако допускать некоторую подвижность их электронов, хотя и недостаточную для отделения их от своих ионов и перехода к другим; эти то сдвигающиеся со своих мест электроны и проявляют еще достаточную силу притяжения, которая и ведет к некоторому притяжению молекул между собой и к установлению между ними *химической связи*. Томсон полагает, что эта как бы дополнительная сила притяжения между атомами, принадлежащими к разным молекулам, зависит, между прочим, и от степени легкости, с которой электроны могут передвигаться в атомах, и в данном случае, таким образом, это может быть объяснено той же причиной, по которой силы между двумя противоположно наэлектризованными телами имеют большую величину, когда тела эти являются проводниками, допускающими передвижение электричества и электростатическую индукцию, чем в случае изоляторов, в которых электричество не может перемещаться.

¹⁾ Ж. Ж. Томсон, Корпускулярная теория, стр. 128.

Связь дополнительных сил притяжения с силами молекулярного сцепления и силами тяготения.

Ж. Ж. Томсон далее указывает на зависимость температуры кипения жидкостей и температуры сжижения газов от сил притяжения, действующих между отдельными молекулами вещества и обыкновенно называемых силами молекулярного сцепления. С их увеличением

повышается температура кипения жидкости и облегчается сжижение газов; с их уменьшением понижается температура кипения и затрудняется сжижение газов. Для суждения о величине этих сил может служить количество тепла, которое нужно затратить, чтобы превратить в пар или газ один моль данной жидкости, так как это количество тепла прямо пропорционально работе, которую нужно затратить, чтобы при испарении данной жидкости и отщеплении отдельных молекул преодолеть силу притяжения между ними и остающейся массой жидкого вещества.

Силы эти, по *Van-der-Waals'y* ¹⁾ оказывают влияние и на зависимость объема газа от давления, которому он подвергнут, и ими могут быть объяснены наблюдающиеся отступления так называемых *несовершенных* газов от закона Бойля-Марриота. Эти отступления несовершенных газов от закона Бойля-Марриота привели Ван-дер-Вальса к более сложной формулировке отношений между давлением газа и его объемом, и вместо известного выражения Бойля-Марриота, сводящегося к тому, что произведение давления газа на его объем есть величина постоянная, Ван-дер-Вальс дал более сложное выражение:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R \cdot T,$$

где под p разумеется давление, которому подвергается газ, v —объем газа, b —фактический суммарный объем молекул газа, R —газовая константа, T —абсолютная температура, a —некоторая величина, зависящая от сил сцепления газовых частиц между собой, обнаруживаемая при сжатии газа и действующая в том же направлении, как то внешнее давление, действием которого сжатие газа вызвано. И вот, зна-

¹⁾ Van-der-Waals, Sur la continuité de l'état gazeux et liquide (немецкий перевод Roth'a, Leipzig. 1881 г.).

чение величины a , по мнению Томсона, и может дать нам меру напряжения сил, действующих между молекулами и зависящих от тех дополнительных электрических сил притяжения, о которых мы ведем теперь речь.

Можно думать, что этим же силам, действующим между молекулами, надо приписать первенствующее значение при образовании кристаллических форм разных кристаллов. Очевидно, действуя в зависимости от состава и строения молекул в определенных направлениях или по определенным осям, силы эти и заставляют молекулы ориентироваться в определенных направлениях, и соответствующее тело кристаллизуется поэтому в кристаллах определенной кристаллической системы и формы.

Можно идти дальше в этом направлении и приписать этим дополнительным силам, быть может, еще большее общее значение и объяснить ими не только силы сцепления между молекулами, но и самые силы *всеобщего тяготения* между телами. Остановившись на теории Томсона, строящей, так сказать, атом из атомов электричества. Вант-Гофф ¹⁾ высказывает мысль, что силы тяготения Ньютона могли бы, с этой точки зрения, иметь своей причиной то обстоятельство, что противоположные электрические заряды притягиваются сильнее, чем отталкиваются между собой электрические заряды одноименные; в паре даже электрических нейтральных конгломератов избыток электрического притяжения заменял бы тогда современное представление о тяготении вещества.

Верна ли эта последняя мысль Вант-Гоффа, или нет, т.-е. являются ли силы тяготения Ньютона, а также интрамолекулярные силы сцепления—частными случаями, так сказать, проявления действующих по закону Кулона электрических сил, но во всяком случае из всего, что мы знали об интрамолекулярных силах притяжения до исследований последнего времени Косселя и Борна, мы могли уж на основании работ Ж. Ж. Томсона и И. Штарка сделать тот существенный вывод, что они дей-

Попытка объяснения дополнительных сил притяжения в связи с теориями Томсона и Штарка.

¹⁾ Вант-Гофф, Расположение атомов в пространстве (русский перевод В. М. Беркемейера, Москва 1911 г.).

ствительно существуют и должны существовать. В предидущем изложении мы видели, что на основании указанных работ Ж. Ж. Томсона и Штарка и других исследователей можно было прийти к заключению, что химическое соединение атомов между собой, быть может, следует, объяснять тем, что при встрече двух разнородных по своей устойчивости атомов один из них оттягивает к себе электрон с другого атома, и электрон этот образует отрицательное электрическое поле, заходящее одновременно в положительные материальные основы обоих соединяющихся между собой атомов. Если мы могли допускать подобное смещение электрона из внешнего, конечно, концентрического ряда электронов в одном из соединяющихся атомов,—мы не можем не допускать одновременной, так сказать, деформации в этом же атоме других более глубоких концентрических рядов электронов, подобно тому, как, если мы дернем наружный конец или внешнюю окружность, например, прикрепленной другим своим концом пружины от часов, мы не можем представить себе, чтобы одновременно не раздвинулись, не сместились другие внутренние окружности этой спирали. Если это так,—то легко понять, что, если сдвинутся с места электроны с внешнего электронного кольца, обуславливающие определенную валентность атома, электроны более глубоких концентрических рядов, которых электрическое отрицательное поле как бы заканчивалось в самом атоме и не заходило раньше за его пределы,—теперь, с перемещением их ближе к границам атомной системы, хотя и останутся в пределах последней и никоим образом из нее не выйдут, тем не менее распространяют свое электрическое поле за пределы атома. Результатом такого смещения электрического поля этих внутренних электронов и должно явиться то, что атомы, образующие ионы, которые входят в состав какой-нибудь молекулы, например, атом Pt в $Pt^{+++}Cl_4$ или атом Na в Na_2O'' , могут обнаруживать дополнительные силы притяжения и будут в состоянии притягивать к себе положительные материальные основы каких-либо других электронейтральных атомов, например, атома кислорода O, что, быть может, и имеет место при образовании молекулы, перекиси натрия $Na_2O.O$, или же ионов, например, азота N''' , уже входящих в состав электронейтральных молекул аммиака NH_3 , как это,

быть может, имеет место при реакциях образования сложного или комплексного соединения $PtCl_4 \cdot 6NH_3$. Обратим при этом свое внимание на то, что способность образовывать комплексные соединения особенно резко выражена у элементов, атомы которых имеют большую массу, но малый об'ем, каковы атомы Ag, Au, Pt и т. п., так как в них скорее возможен выход отрицательного электрического поля внутренних электронов за пределы атома.

Само собой разумеется, что эти дополнительные силы притяжения, которые являлись бы таким образом причиной так называемой *дополнительной или побочной валентности* элементарного атома, должны бы быть слабее тех главных сил притяжения, которые обнаруживаются атомом вследствие удаления или смещения до его пределов электронов внешнего концентрического ряда и ведут к образованию так называемой *главной валентности* атома. Силы притяжения какого-нибудь иона к другому атому или иону вследствие действия этих дополнительных сил уже потому должны бы быть с этой точки зрения слабее, что центры действия электрических сил притяжения или электроны, которые могут вести к образованию дополнительной валентности, были бы более отдалены от возможной точки соприкосновения обоих соединяющих между собою ионов или иона и атома и не находились бы в такой точке их соприкосновения, или хотя бы между ними, как это по Томсону или Штарку должно иметь место при действии так называемых *валентных электронов*, а оставались бы внутри своего атома хозяина.

Легко понять, что эти дополнительные силы притяжения должны бы проявляться только после того, как проявилась предварительная работа этих валентных электронов; таким образом, электронейтральный атом Pt никогда не должен бы стягиваться с ионом азота N''' , связанным с 3 H в молекулу NH_3 , но, когда атом Pt при действии 4Cl, обращается в ион Pt'''' , чтобы с 4Cl' образовать молекулу $Pt''''Cl'_4$, только тогда могли бы проявиться дополнительные силы. Таким образом, эта дополнительная валентность атомов должна иметь, так сказать, вторичное происхождение; без предварительного появления в атоме его главной валентности не-

мыслимо проявление дополнительной. Штарк, ¹⁾ пытаясь выяснить сущность дополнительной валентности, сравнивает это явление с явлением *флуоресценции*, которое заключается в том, что тело определенной окраски, будучи освещено лучами света, получает иной, чем прежде, цвет; по прекращении же действия падающих на тело лучей света, эта новая окраска исчезает и тело получает обратно свой первоначальный цвет, прекращается и это явление флуоресценции и таким образом флуоресценция является явлением вторичным. Аналогично вторичным явлением следовало бы считать появление дополнительных сил притяжения и той дополнительной валентности, которая, согласно воззрениям Ж. Ж. Томсона и Штарка, ведет к образованию так называемых *комплексных соединений*: дополнительная валентность должна существовать, доколе проявляется главная валентность элементарного атома; с прекращением же этой главной валентности, т. е. с обратным переходом иона в электронейтральный атом, должна прекратиться и дополнительная валентность атома и способность его к образованию сложных или комплексных соединений.

Определение дополни- Переходим теперь к вопросу о том, как тельной валентности. определить дополнительную или побочную валентность атомов и можно ли установить единицу такой валентности. Если появление дополнительных сил притяжения объяснять действием сдвинувшихся ближе к краям атома внутренних электронных рядов и если эти электроны никоим образом уйти вовсе из системы атома не могут, то понятно, что вокруг атома может образоваться только дополнительное *отрицательное* электрическое поле, а отнюдь не положительное. Так как с другой стороны мы уже знаем, что сдвинуться с своих мест эти внутренние ряды электронов могут только тогда, когда раньше передвинулись к другому атому, или вовсе к нему ушли хотя бы некоторые электроны внешнего концентрического ряда, которые превратили вследствие этого атом в положительный ион, то отсюда понятно, что во всяком случае валентность побочная и валентность главная должны быть противополож-

¹⁾ J. Stark. Atomdynamik, II T.

ного характера, а именно дополнительная должна быть только отрицательной и главная валентность при ней только положительной.

Мы уже знаем, что Абеггом и Бодлэндером была предложена своеобразная теория валентностей, которая признает, что каждому атому присуща, как электроположительная, так и электроотрицательная валентность, и что сумма единиц той и другой валентности для атомов всех элементов = 8. Ту валентность, которая, будучи меньше по числу своих единиц, в то же время отвечает большему напряжению соответствующих сил притяжения, Абегг и Бодлэндер называют *нормальной валентностью*, а ту валентность, которая, будучи больше по числу единиц валентности, соответствует менее напряженным силам притяжения, Абегг и Бодлэндер называют *контравалентностью*. В простых атомных соединениях проявляет свое действие нормальная валентность, в так называемых молекулярных соединениях — контравалентность. Таким образом атом N при образовании молекулы $N''N_3$ проявляет 3 единицы своей нормальной отрицательной валентности, но когда при соединении аммиака NH_3 с молекулой HCl , образуется нашатырь NH_4Cl , тот же атом N проявляет кроме 3-х единиц нормальной отрицательной валентности еще одну из своих пяти единиц дополнительной валентности или положительной контравалентности; в то же время атом H, соединенный с атомом Cl своей единственной единицей нормальной положительной валентности, теперь с атомом N соединяется одной из своих 7 единиц отрицательной контравалентности; вследствие этого мы должны соли NH_4Cl , по Абеггу и Бодлэндеру, приписать химическую формулу $'Cl \cdot N \cdot N''N_3$. Мы видим, что в изложенных выше и основанных на теории Ж. Ж. Томсона рассуждениях мы приближаемся в общем к положениям теории Абегга и Бодлэндера о нормальной валентности и контравалентности.

Но если нормальную валентность мы, по Томсону, определяем по числу электронов, которые данный атом может потерять из своей системы или получить из системы другого атома, то, очевидно, ни о какой дополнительной валентности вообще в этом смысле не может быть и речи, так как никакого перехода электронов при соединении между собой двух или нескольких молекул в одну более сложную не происходит. Мы

уже видели, что те дополнительные силы притяжения, которые при этом проявляют свою деятельность, приходится приписывать всей совокупности сдвинувшихся ближе к границам атома электронов внутренних более глубоких концентрических электронных рядов, а не какому-нибудь одному или нескольким электронам, которые могли бы образовать каждый порознь отдельное отрицательное электрическое поле, как это, по Томсону, бывает при образовании обыкновенных единиц валентности.

Координационные
ряды А. Вернера.

Отсюда следует, что об определенной единице и об ограниченном количестве единиц валентности в обыденном смысле

этого слова, соответствующих нашим представлениям о притяжении к данному атому определенного ограниченного количества других атомов, не может быть и вовсе речи. Атом, благодаря действию этого дополнительного отрицательного электрического поля, а priori может притянуть к себе неопределенное количество других атомов, которые тем не менее в то же время могут входить в состав других нейтральных молекул. Только, конечно, чем дальше эти атомы будут отстоять от данного атома, тем, по закону Кулона, силы притяжения будут тут относительно слабее и в далеких от атома зонах или сферах эти силы могут сделаться настолько ослабленными, что воздействие различных внешних сил помещает атомам, одновременно входящим в состав других молекул, стягиваться с данным центральным атомом в новую более сложную молекулу. Силы эти достаточно велики только в зоне, непосредственно лежащей вокруг этого последнего атома. Во второй или более дальних от центрального атома сферах силы притяжения все слабее и слабее. По всем видимостям, в тех случаях, когда одна, две или более молекул попадают в первую зону или, как такая зона названа А. Werner'ом ¹⁾, в первый координационный ряд, мы получаем в результате реакции соединения такие сложные молекулы, в которых или с перегруппировкой всех ионов, составляющих

¹⁾ А. Werner, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 2. Auflage, Braunschweig 1909.

А. Werner, *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.* 40,15 1907.

А. Чугаев, *О химическом строении комплексных соединений*, С. П. Б. 1910.

стянувшиеся молекулы, мы можем все-таки усмотреть только новое атомное соединение или соединение *первого порядка*, хотя несколько более *сложное*, или мы получаем комплексное соединение типа PtCl_4NH_3 , т.-е. *соединение высшего порядка*. Если же стягивающиеся действием дополнительных сил молекулы находятся во второй, третьей зоне, мы получаем сложные молекулы таких соединений, которые получаются, когда к центральной простой молекуле присоединяется много молекул кристаллизационной воды, как $24\text{H}_2\text{O}$ к молекуле квасцов $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{K}_2\text{SO}_4$, или $10\text{H}_2\text{O}$ к молекуле сернокислого натрия Na_2SO_4 и т. п.

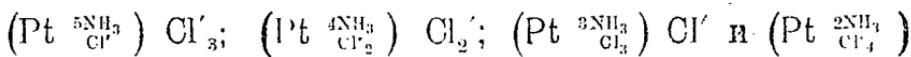
Неопределенность величины дополнительной валентности, когда речь идет о так называемых *комплексных* соединениях, имеет однако свой предел, вследствие ограниченности того пространства, которое может занимать первая зона или *первый координационный ряд* вокруг данного центрального атома; при этом мы должны предполагать, что самые атомы, как центральный, так и те, которые, входя в состав других молекул, дополнительными силами притяжения притягиваются к этому центральному,—все атомы имеют ограниченные предельные объемы, в общем приблизительно равные. Это приводит к тому, что чаще всего центральный атом стягивается с 6-ю другими атомами чужих молекул. И в самом деле, не трудно понять, что эти шесть атомов должны располагаться в пространстве на концах трех осей, проведенных через данный центральный атом, совершенно по тем же основаниям и причинам, какие имеют место при кристаллизации всякого кристаллизующегося тела. Мы знаем, что молекулы, кристаллизуясь, также размещаются по концам трех осей и при этом образуются в зависимости от строения этих молекул основные формы кристаллов в виде октаэдров правильной, квадратной, ромбической и т. д. системы в зависимости от сравнительной длины всех этих осей и в зависимости от того, перпендикулярны ли эти оси одна к другой, а если перпендикулярны,—то все ли взаимно перпендикулярны, или не все. Надо полагать, что, если все оси, на концах которых располагаются присоединяющиеся к центральному атому молекулы,—равны, получаются комплексные соединения с 6 присоединяющимися молекулами; если одна из осей настолько удлинена, что дополнительные силы

притяжения тут очень ослаблены, получаем только 4 присоединяющихся молекул, и, если две оси очень удлинены и при том настолько, что ослабленные силы притяжения центрального атома не в состоянии на концах этих осей сдерживать присоединяющиеся молекулы, получаем комплексные соединения только с двумя притягивающими молекулами. Мы таким образом получаем некоторое объяснение тому обстоятельству, что в громадном большинстве случаев образуются комплексные соединения, именно, с 6 молекулами, например, аммиака, реже с четырьмя, еще реже с двумя.

Итак, когда мы имеем типичное комплексное соединение, как $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ или $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, — мы должны принять, что те 6 молекул аммиака или воды, которые стянулись с молекулами $PtCl_4$ или $CrCl_3$ с помощью дополнительных сил притяжения, — все размещаются в непосредственной близости к центральному иону Pt^{+++} или Cr^{+++} , ионы же Cl^- , связанные с соответствующим центральным ионом нормальной и главной силой притяжения, безусловно более напряженной, — должны при этом разместиться на большем расстоянии от центрального иона в пределах уже второй зоны или второго координационного ряда. Посмотрим, можно ли доказать, что это действительно так. Первым следствием подобного допущения, т. е. что при образовании сложной молекулы из молекул $PtCl_4$ и $6NH_3$, ионы хлора отходят во второй ряд, — должно явиться, что силы притяжения между ионами хлора и ионом Pt^{+++} должны при этом явиться несколько ослабленными согласно закону Кулона, по которому силы, действующие между двумя телами с противоположными зарядами, обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними. Важным результатом подобного ослабления сил притяжения должна явиться большая способность к электролитической диссоциации, а непосредственными следствиями этого последнего обстоятельства должны явиться, во 1-х, большая электропроводность и, во 2-х, большая растворимость получающегося соединения $Pt^{+++}(6NH_3)Cl_4$. Опыт показывает, что это действительно так. Далее, если мы, например, на $Cr(6NH_3)Cl_3$ будем действовать 3 молекулами азотнокислого серебра, мы получим осадок $AgCl$ и новую комплексную молекулу $Cr(6NH_3)(NO_3)_3$, т. е. $6NH_3$ при этом остаются

при ионе Cr^{+++} . Этот факт также подтверждает, что и в исходной молекуле 6NH_3 были стянуты с ионом Cr^{+++} и расположены были ближе к нему, чем $3\text{Cl}'$.

Но этого мало: является целый ряд других важных следствий, которые еще более убеждают нас в подобном расположении ионов и молекул, входящих в состав так называемых комплексных соединений. Представим себе, что по какой-нибудь причине в первую зону или первый координационный ряд вокруг иона Pt^{+++} или Cr^{+++} не попало по $6\text{N}'''$ с тремя Н, например, просто по той причине, что аммиаку взято меньше, чем по 6NH_3 на каждый ион Pt^{+++} , и именно, скажем, взято по 5, 4, 3 и т. д. Естественным следствием этого должно быть передвижение ионов Cl' из второго ряда в первый на освободившееся место первого координационного ряда. Должны получиться следующие соединения:

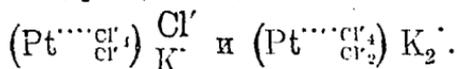


В приведенных формулах все ионы Cl' , что находятся внутри скобок, находятся в первом координационном ряду, а за скобками—во втором. Не трудно понять, какое резкое отличие должно существовать между обеими категориями ионов Cl' . В то время, как ионы Cl' , находящиеся в второй зоне, связаны слабее с Pt^{+++} , чем ионы Cl' в соединении PtCl_4 , и поэтому лучше диссоциируют, чем эти последние,—те же ионы Cl' , что перешли во всех приведенных выше соединениях, которые содержат 5NH_3 , 4NH_3 и т. д., в первую зону, должны быть связаны с Pt^{+++} значительно крепче, чем даже в соединении PtCl_4 .

И, в самом деле, они все связаны не только главными, но и дополнительными силами притяжения, т. е. связаны такими же главными силами притяжения, действующими на таком же расстоянии, как в соединении PtCl_4 , и кроме того еще такими же дополнительными силами, которые стягивают с теми же ионами Pt^{+++} молекулы аммиака. Опыт показывает, что силы притяжения тут настолько велики, что соответствующие ионы Cl' вовсе не диссоциируют и, следовательно, резко отличаются от таких же ионов Cl' , находящихся во второй зоне. Вследствие этого относительно малы электропроводность, а равно и растворимость таких соединений. Если мы станем действовать на все такие соедине-

ния раствором AgNO_3 , мы легко убедимся, что образуется только столько молекул AgCl , сколько будет ионов Cl' во второй зоне; ионы же Cl' первой зоны осадка AgCl не дают. Соединение $(\text{Pt}^{\dots\text{NH}_3}_{\text{Cl}'_4})$ будет уже вовсе неионогенным, не будет проводить тока, не будет давать вовсе осадка AgCl и т. д.

Но будем далее еще заменять аммиаки хлорами, т.-е. вместо пятого и шестого аммиака возьмем хлоры. Эти атомы хлора уже не могут свои отрицательные заряды брать у иона Pt^{\dots} , так как положительная зарядность Pt^{\dots} увеличиться не может; вследствие этого связь 5-го и 6-го атома Cl с платиной будет уже основана только на действии дополнительных сил; они будут притянуты только, как притягивались молекулы NH_3 , т.-е. значительно слабее, чем все прочие $4\text{Cl}'$, но в то же время эти же атомы хлора могут реагировать с атомами, например, K и Na и, оттянув от последних электроны, стянуться одновременно и с ними. Мы получим тогда следующие соединения:



Опыт показывает, что все такие соединения действительно существуют.

Совершенно таким же образом рассуждая, мы поймем также образование химических соединений $\text{Fe}^{\dots}\text{Cu}'_6\text{K}'_4$ или $\text{Co}^{\dots}(\text{NO}_2)'_6\text{K}'_3$, где вместо Pt^{\dots} мы соответственно имеем ионы Fe^{\dots} и Co^{\dots} , а вместо ионов Cl' ионы Cu' и NO_2' .

Изомерия в комплексных соединениях.

Таким образом А. Вернер в своей теории строения комплексных соединений установил представление о координационных рядах вокруг атома и первый показал, какое значение имеет местоположение иона или нейтральной молекулы, именно, в первом координационном ряду вокруг данного центрального атома. Но этим не исчерпывается заслуга Вернера: он пошел дальше в выяснении расположения простых или сложных ионов, или атомов, или молекул, которые соединяются между собою в сложную молекулу, так сказать, в комплексном порядке, и установил определенный взгляд не только на взаимоотношение этих последних, но также и на относительное расположение их

в прострастве, благодаря чему ему удалось привести в стройную систему все то громадное разнообразие комплексных соединений, которое было известно раньше, и получить целый ряд новых.

Изучая разнообразные комплексные соединения кобальта, хрома, двухвалентной и четырехвалентной платины, Вернер пришел к заключению, что между разнообразными комплексными соединениями одного и того же элемента мы можем встретить соединения, имеющие совершенно один и тот же химический состав, но тем не менее резко различающиеся по химическим и физическим свойствам. Такие соединения называются *изомерами*, а такое явление — *изомерией*. Это явление давно известно, как очень обыкновенное, в соединениях углерода, дающих множество случаев изомерии. Вернер и его ученики доказали возможность изомерии в чисто неорганических соединениях, а именно в таких, где действием дополнительных сил притяжения стягиваются к центральному иону не одинаковые 6 молекул, например, NH_3 , а, скажем, 4NH_3 и две молекулы H_2O или же 4NH_3 и какие-нибудь два сложных иона, например, два иона NO_2' . Такова, например, так называемая *динитротетраамин-кобальтовая* соль $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, где под X понимается остаток какой-либо кислоты. Возможность изомерии в подобной соли объясняется таким образом: когда все эти 4NH_3 и $2\text{NO}_2'$ размещаются вокруг центрального иона Co^{+++} в углах октаэдра, который образуется вокруг этого Co^{+++} при соединении концов трех равных и перпендикулярных осей, проходящих через центральную точку, где находится ион Co^{+++} , то эти аммиаки и азотистокислые остатки NO_2' могут быть расположены двояко: во-1-х, четыре аммиака могут быть расположены по углам четырехугольного основания этого октаэдра, а $2\text{NO}_2'$ в остальных двух вершинах октаэдра, т.-е. в концах перпендикулярной этому основанию оси; но, во-2-х, в углах четырехугольного основания могут быть расположены только два из 4-х имеющихся тут аммиаков, а в двух других углах основания — оба азотисто-кислые остатка, другие же 2NH_3 теперь располагаются в двух других вершинах октаэдра, где в предыдущем случае были $2\text{NO}_2'$. Два таких соединения будут, конечно, иметь одинаковый состав, но будут совершенно различны по свойствам, например, по

цвету. (Обе такие модификации одного и того же по составу соединения будут *изомерами*; из них одна модификация в данном случае называется *кроцео-солью*, другая—*флавео-солью*. Вернеру удалось получить оба такие изомера для множества других аналогичных случаев. Самая возможность существования изомеров в значительной степени подтвердила правильность всех рассуждений Вернера о строении комплексных соединений.

Мы познакомились с теорией комплексных соединений А. Вернера, являющейся в настоящее время почти общепринятой. Сам Вернер сравнительно мало интересовался выяснением природы тех сил, что лежат в основе комплексообразования; вопрос об электрической природе этих сил был поставлен впервые Абеггом и Бодландером, и мы видели, каким образом эти последние представляли себе образование и строение такой, например, комплексной молекулы, как молекула NH_4Cl . Однако же далеко не всех химиков удовлетворяли взгляды Абегга и Бодландера: по их теории выходило, например, что в той же молекуле NH_4Cl не все 4N одинаково связаны с ионом N''' , что однако вовсе не соответствует действительности.

И вот целый ряд исследователей, между ними Аррениус ¹⁾, основатель теории электролитической диссоциации, В. Рамсай ²⁾ и многие другие ³⁾ предложили каждый другое теоретическое объяснение электрической сущности, например, комплексообразования, но все эти попытки тоже мало кого удовлетворили,—и только взгляды Ж. Ж. Томсона вместе с выводами из теории А. Вернера дают, как мы видели, возможность выработать ту более или менее стройную теорию комплексных и молекулярных соединений, с которой мы в предыдущем изложении и познакомились. Однако же далеко не все может быть вполне удовлетворительно объяснено и этой теорией. Мы, например, видели, что, основываясь на взглядах Ж. Ж. Томсона, мы должны были прийти к выводу,

¹⁾ Аррениус, Теория химии, стр. 73, С.-Петербург 1907 г.

²⁾ W. Ramsay, Journ. of Chem. Society, 93, 778.

³⁾ Freund, Journ. of Chem. Society, 93, 260, 1006.

согласному между прочим со взглядами Абега и Бодляндера, что дополнительная валентность иона Pt^{+++} может быть только отрицательной, и в то же время при электролитической диссоциации комплексной молекулы $PtCl_6K_2$ должен получаться сложный ион $PtCl_6$, и таким образом выходит, что в этом ионе $PtCl_6$ дополнительной отрицательной валентностью связывается отрицательный же ион Cl^- .

Остановимся вследствие этого теперь на выяснении того, какую точку зрения следует установить на реакции сложения и разложения вообще и на образование комплексных соединений—в частности, исходя из новейших теорий строения атома и молекулы, с которыми мы довольно подробно познакомились в предыдущих главах, и мы увидим, что многое делается для нас при этом несомненно более ясным. В основу современных воззрений на реакции сложения и разложения и, в частности, на образование комплексных соединений должна быть положена мысль, которая нам должна быть особенно понятна в виду установленного нами резкого различия в химических процессах электростатических и электродинамических, именно, что говоря о химической валентности того или другого атома, мы должны иметь в виду его поведение при процессах только электродинамических. Мы теперь знаем, что, сколько с каждого из атомов одного элемента оттянется электронов при их взаимодействии с атомами другого элемента, столько единиц положительной валентности получают эти первые атомы, и сколько к каждому из вторых атомов их перетянется, столько единиц отрицательной валентности получает атом второго элемента. Таблица Д. И. Менделеева и таблица тепловых эффектов, как мы видели, дают нам при этом возможность предусмотреть, когда такой электродинамический процесс возможен и сколько и в каком случае с одного атома уходит электронов и сколько их на другой переходит, т.-е. какова в каждом отдельном случае должна быть валентность каждого атома.

Но это верно только, пока мы говорим о химических реакциях *электродинамических*, и это не совсем верно, когда мы говорим о реакциях *электростатических*. Легко себе представить, что при таком электростатическом процессе может иметь место образование химического соединения из атомов таких элементов, которые электродинамически непо-

средственно реагировать между собой не могут: мы, например, знаем, что существует соединение NJ_3 или PbO_2 . Эти соединения не могли бы образоваться при взаимодействии электронейтральных элементов между собой: элементарный J не может окислить элементарного N, ни, наоборот, N не может окислить J, или свободный O не в состоянии оттянуть к себе третий и четвертый заряд с иона Pb^{++} , так как во всех этих случаях окислитель не может предоставить в достаточной степени ту энергию, какую требуется затратить для окисления другого реагирующего с ним элемента: элементарный кислород, например, может предоставить за один перетянувшейся к его атому электрон по +12 мал. водор. кал., как мы это можем видеть в таблице тепловых эффектов, между тем как ион Pb^{++} требует по 17 мал. водор. калорий за электрон.

Но такие, правда, вследствие этого относительно малоустойчивые соединения, как $Pb^{+++}O''_2$ или даже прямо взрывчатые соединения, как $N^{+++}J'_3$ или $N^{+++}J'_3$, могут образоваться при процессах *электростатических*: если какой-либо другой окислитель, например, ион N^{++++} из азотной кислоты окислит ион Pb^{++} в ион Pb^{+++} и между обрывками или обломками исходных молекул HNO_3 имеются ионы O'' , эти последние могут стянуться в электростатическом порядке с ионом Pb^{+++} и образовать молекулу $Pb^{+++}O''_2$.

И вот при подобном электростатическом процессе нет никакой необходимости, чтоб общее количество положительных зарядов одного из стягивающихся при этом ионов непременно в точности равнялось количеству отрицательных зарядов. Стяжение ионов происходит при этом по закону Кулона, но этот закон никаких ограничений в отношении количества зарядов, имеющих в обоих стягивающихся между собой разноименно заряженных телах, — отяудь не делает; наоборот, чем больше заряд каждого тела, тем крепче должны стягиваться между собой оба этих тела. Поэтому, если мы имеем ион Pt^{+++} , образовавшийся вследствие диссоциации молекулы $Pt^{+++}Cl'_4$ или ион N^{+++} из молекулы $N^{+++}H'_3$, то при достаточном количестве ионов Cl' их, казалось бы, может соединиться с ионом Pt^{+++} совершенно неограниченное количество, или, если имеется

Сущность и предел
дополнительной ва-
лентности.

изобилие ионов H' , их может присоединиться также, казалось бы, совершенно неограниченное количество к иону N''' . И, если только, впрочем, что может ограничивать эти количества, то, казалось бы, только то, что с увеличением количества присоединяющихся ионов их расстояния от центрального атома неизбежно должны все увеличиваться, а сила взаимного притяжения их с центральным ионом — все убывать.

Однако же это не так: определенное ограничение для этих количеств содержится уже в том же законе Кулона, который одновременно говорит о *притяжении* разноименно-заряженных тел и об *отталкивании* заряженных одноименно. В этом последнем обстоятельстве, т. е. в отталкивании одноименных зарядов, и имеется ограничение для количества стягивающихся между собой разноименно заряженных ионов: не может, например, стянуться с ионом Pt'''' неограниченное количество ионов Cl' или с ионом N''' — ионов H' , так как ионы Cl' и ионы H' по мере их накопления вокруг центрального атома будут соответственно отталкиваться между собой все сильнее и сильнее. Тем не менее количество отрицательных зарядов ионов Cl' вовсе не должно непременно равняться количеству положительных зарядов ионов Pt'''' или количество положительных зарядов ионов H' отнюдь не должно обязательно равняться количеству отрицательных зарядов иона N''' , как это требовалось бы в процессе электродинамическом. Все дело тут зависит от того предела, при коем сила отталкивания одноименных зарядов сравняется или даже превысит силу притяжения разноименных. О прочности получающейся таким образом системы из ионов можно составить себе суждение по той энергии, что надо затратить, чтоб разорвать ее на части, например, какую надо затратить, чтоб заставить ее диссоциировать электролитически, и пока существует такая относительная прочность системы, что энергия, коей обладает внешняя среда, недостаточна для разрыва ее на отдельные ионы, система эта может существовать.

Знакомясь с причинами электролитической диссоциации с современной точки зрения, мы уже приводили, каким образом В. Коссель делает расчет прочности системы молекулы; мы видели, что энергия, необходимая для того, чтоб вы-

звать диссоциацию молекулы, должна быть равна энергии, выделяющейся вследствие стяжения при ее образовании разноименных ионов, — без той энергии, что затрачивается при этом вследствие взаимного отталкивания одноименно заряженных ионов. Аналогичные соображения и расчеты пригодны и для суждения о том, сколько ионов, например, Cl' в видах образования прочной системы может присоединиться к иону Pt'''' : ионов Cl' будет присоединяться столько и дотоле, покуда энергия, выделяемая этими разноименными ионами при своем соединении, будет превышать энергию, затрачиваемую одноименно заряженными ионами Cl' при взаимном отталкивании. Ясно, что притяжение между центральным ионом и вновь присоединяющимися ионами все уменьшается вследствие увеличения объема системы и расстояний между ионами, отталкивание же между одноименно заряженными ионами все увеличивается, и в конце концов должен быть достигнут предел, при коем энергия, затрачиваемая системой вследствие отталкивания одноименных ионов превысит энергию, выделяемую той же системой вследствие взаимного притяжения разноименно заряженных ионов, т. е. будет достигнут предел, предугазывающий количество ионов противоположного знака, сколько может присоединиться к центральному иону, т. е. предугазывающий предел так называемой *дополнительной валентности* центрального иона. Однако преимущественное право на существование будет иметь та система, при коей разница между энергией, выделившейся вследствие стяжения разноименных ионов и энергией, поглощаемой вследствие отталкивания одноименных зарядов, будет *максимальной*. Этим *максимумом* и предопределяется максимальная дополнительная валентность данного центрального иона.

Мы уже знаем, что можно с достаточным приближением вычислить как энергию, что выделяется при стяжении электронов, имеющих противоположные знаки заряды, так и энергию, затрачиваемую одноименно заряженными ионами при взаимном отталкивании. Мы уже в другом месте видели, что, если стягиваются между собой, например, два однозарядных иона противоположного знака, то соответствующая им энергия притяжения

Методы определения предельной дополнительной валентности.

равна $\frac{e.e}{2r}$, где e есть заряд одного электрона, а r — радиус атома. Если же мы заряд одного электрона примем равным единице и средний радиус атома также примем за единицу, то энергия притяжения двух разноименнозаряженных ионов, имеющих один m зарядов, а другой n зарядов, в общем виде выразится формулой:

$$\Phi_m = \frac{m \cdot n}{2}$$

С другой стороны Коссель приводит значение в тех же единицах общей величины Φ_a , соответствующей интегралу потенциальных энергий отталкивания одноименных ионов, собравшихся вокруг данного центрального иона противоположного знака. Как вычислил Коссель, эта суммарная энергия Φ_a должна различаться по своей величине в том случае, когда эти одноименные ионы располагались бы вокруг центрального иона на одной плоскости, например, по окружности круга, описанного вокруг этого последнего, или располагались бы в пространстве, равномерно разместившись по углам тетраэдра, октаэдра или куба, и, именно, для однозарядных ионов Коссель дает следующую таблицу:

Φ_a для	2	3	4	5	6	7	8 внешних электронов.
По кругу	0,25	0,868	0,914	3,44	5,49	8,04	1,11
при размещении в пространстве.	0,25	0,868	1,838	—	5,00	—	9,88

Для суждения о прочности системы, составившейся из разных атомов, нужно определить, как это выяснено выше, $\Phi_m - \Phi_a$. Приведем составленную Косселем таблицу величины этих $\Phi_m - \Phi_a$ для разных систем, состоящих из одного, 2, 3, 4 и 5 ($=m$)—зарядного центрального иона, вокруг которого размещены 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 ($=n$) ионов однозарядных, причем в таблице этой отдельно указаны величины

$\Phi_m - \Phi_a$ для тех случаев, когда эти однозарядные ионы расположены на одной плоскости, и для тех случаев, когда они расположены в пространстве.

		А Т О М О В.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Φ_m	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
2	$\Phi_m - \Phi_a$ на плоск. в протр.	1,00	1,75	2,13	2,09	1,56	0,51	отрицат.	
	Φ_m	1,50	3,00	4,50	6,00	7,50	9,00	10,50	12,00
3	$\Phi_m - \Phi_a$ на плоск. в протр.	1,50	2,75	3,63	4,09	4,06	3,51	2,46	0,9
	Φ_m	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
4	$\Phi_m - \Phi_a$ на плоск. в протр.	2,00	3,75	5,13	6,09	6,56	6,51	3,96	4,9
	Φ_m	2,50	5,00	7,50	10,00	12,50	15,00	17,50	20,00
5	$\Phi_m - \Phi_a$ на плоск. в протр.	2,50	4,75	6,63	8,09	9,6	9,51	9,46	8,9
	Φ_m	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00	21,00	24,00

Вычерченные Косселем кривые (рис. 37) дают наглядное выражение того же, к чему приводят цифры приведенной выше таблицы.

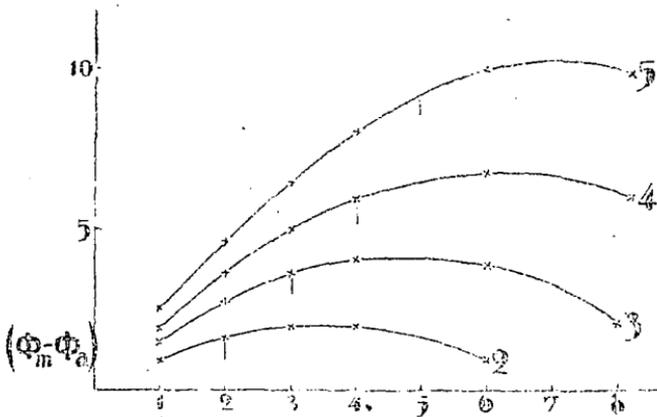


Рис. 37.

Приведем также данную Косселем таблицу для $\Phi_m - \Phi_a$, соответствующих атомным системам, которые состоят из центрального иона в 2, 3, 4 и т. д. заряда и группы из *двухзарядных* ионов, окружающей ядро и содержащей до 8 ионов.

m	n	А Т О М О В.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
	Φ_a на плоск. в простр.	0	1,0	3,47	7,66 7,35	13,76	21,93 20,00	32,13	44,3 39,5
	Φ_m	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
2	$\Phi_m - \Phi_a$ на пл. в простр.	2,00	3,00	2,53	0,34 0,65	отрицательн. веллич.			
	Φ_m	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	18,00	21,00	24,00
3	$\Phi_m - \Phi_a$ на пл. в простр.	3,00	5,00	5,53	4,34 4,65	1,24	отрицател. веллич.		
	Φ_m	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00	24,00	28,00	32,00
4	$\Phi_m - \Phi_a$ на пл. в простр.	4,00	7,00	8,53	8,34 8,65	6,24	2,07 4,00	отриц. вел.	
	Φ_m	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00
5	$\Phi_m - \Phi_a$ на пл. в простр.	5,00	9,00	11,53	12,34 12,65	11,24	8,07 10,00	2,87	отриц. в. 0,5
	Φ_m	6,00	12,00	18,00	24,00	30,00	36,00	42,00	48,00
6	$\Phi_m - \Phi_a$ на пл. в простр.	6,00	11,00	14,53	16,34 16,65	16,24	14,07 16,00	9,87	3,7 3,5
	Φ_m	7,00	14,00	21,00	28,00	35,00	42,00	49,00	56,00
7	$\Phi_m - \Phi_a$ на пл. в простр.	7,00	13,00	17,53	20,34 20,61	21,24	20,07 22,00	16,87	11,7 16,5

И вот какие выводы мы можем сделать из обеих этих таблиц: если $m=2$, т.е. мы берем двухвалентный ион, например, ион Mg^{++} , мы могли присоединить к нему до 6 однозарядных отрицательных ионов, скажем, ионов Cl^- , так как $\Phi_m - \Phi_a$ при этом все еще будет величиной положительной; при присоединении 7 или 8 таких же ионов $\Phi_m - \Phi_a$ было бы уже величиной отрицательной, т.е. взаимное отталкивание ионов Cl^- требовало бы большей затраты энергии, чем

выделялось бы вследствие стяжения всех этих отрицательных ионов с центральным ионом Mg^{++} . Но таблица и соответствующая ей кривая дают нам ответ и на вопрос, какая же система из всех возможных должна быть наиболее прочной и вследствие этого фактически должна получаться. Очевидно, будет получаться та система, коей соответствует *максимальное* $\Phi_m - \Phi_a$, и таблица указывает, что такой максимум отвечает $n=4$, т. е. наиболее прочной системой должен быть комплекс $MgCl_4$, в коем 4 Cl' расположены бы были не на одной плоскости, а в пространстве на равных расстояниях от иона Mg^{++} , так как, именно, в таком комплексе $\Phi_m - \Phi_a$ достигает максимальной величины равной 2,16.

Если мы возьмем ион N^{+++} , в коем $m=3$, максимальное $\Phi_m - \Phi_a$ достигается при $n=4$, т. е. в комплексе $N^{+++}N_4$, который и должен бы при известных условиях быть прочнее молекулы NH_3 и должен вместо последней получаться, что, как известно, и действительно имеет место.

Если берем ион Pt^{++++} , в коем $m=4$, то максимальное $\Phi_m - \Phi_a$ имеет место при $n=6$, и наиболее прочной системой является комплекс $Pt^{++++}Cl_6$, в коем 6 Cl' расположены в пространстве по углам октаэдра: соответствующее этому комплексу $\Phi_m - \Phi_a = 7,00$. При меньшем количестве ионов Cl', например, при 4 Cl' в молекуле $PtCl_4$, равным образом при большем количестве ионов Cl', например, при 7 или 8 Cl' соответствующее $\Phi_m - \Phi_a$ будет меньше. Следовательно, при достаточном избытке ионов Cl' и при соответствующих, как мы увидим далее, условиях, по преимуществу должен получаться комплекс $Pt^{++++}Cl_6$, а не молекула $PtCl_4$.

Если мы возьмем ион S^{++++} , в коем $m=6$ и если будем присоединять к нему не однозарядные ионы, а двухзарядные, например, ионы O^{--} , то, как мы можем усмотреть из второй из 2-х приведенных таблиц, максимальное $\Phi_m - \Phi_a$, а, именно, равное 16,65, достигается при $n=4$, т. е. в комплексе SO_4 , который и должен при известных условиях по преимуществу получаться; молекуле же SO_2 отвечает $\Phi_m - \Phi_a = 14,53$, т. е. величина значительно меньшая.

Таким образом выясняется, что комплекс $MgCl_4$, как система, прочнее, чем молекула $MgCl_2$, комплекс NH_4 прочнее молекулы NH_3 , комплекс $PtCl_6$ прочнее молекулы $PtCl_4$, группа

Строение комплексных соединений.

SO_4 прочнее молекулы SO_3 и т. д., и все такие комплексы или группы могут существовать и при соответствующих условиях и достаточном избытке ионов, присоединяющихся к данному центральному иону, они обязательно должны получаться. Однако такие комплексы или группы в свободном виде выделены быть не могут, ибо ясно, что все они несут тот или другой электрический заряд, и, следовательно, они могут существовать только в виде *сложных ионов* в растворе. Если же в том же растворе имеются ионы противоположного заряда, а имеются они такие ионы здесь обязательно, то по испарении или удалении растворителя, эти сложные ионы, каковы MgCl_4^{--} , NH_4^+ , PtCl_6^{--} , SO_4^{--} и т. п., должны соответственно образовывать молекулы MgCl_4 (NH_4) $_2$, NH_4Cl , PtCl_6H_2 , SO_4H_2 и т. п.

Полезно при этом указать, каким образом можно себе представить строение, например, *комплексной* молекулы NH_4Cl и относительное расположение в пространстве отдельных составляющих ее простых ионов. Мы это всего лучше уясним себе на данном Косседем чертеже. (Рис. 38).

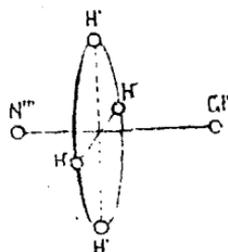


Рис. 38.

Видим, ионы H^+ равномерно расположены, быть может по окружности круга, перпендикулярного линии, соединяющей ионы N''' и Cl , т. е. примерно так же, как, по тому же Косселю, располагаются электроны в кольцах из валентных электронов, соединяющих между собой два элементарных атома. Таким же примерно образом мы можем себе представить строение и других комплексных соединений типа K_2PtCl_6 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ и т. п. И, что следует отметить, их образование и строение мы, следовательно, можем себе представить совершенно аналогично тому, как мы себе представляем строение молекулы H_2SO_4 , образующейся *сложением* молекулы серного ангидрида SO_3 с молекулой воды H_2O .

Совершенно аналогично мы можем себе представить строение и более сложных комплексных соединений типа *аммиакатов*, *гидратов* и т. п. соединений. Чтоб объяснить себе возможность образования этих последних, нет надобности в каких-либо новых дополнительных допущениях. Мы видели, что

например, ион Pt^{+++} образует комплекс с максимальной прочностью, когда к нему присоединяются $6Cl'$. Но комплекса PtN_6 , который был бы аналогичен комплексу $PtCl_6$, не существует, и мы легко себе можем объяснить это тем, что, стало быть, взаимное отталкивание $6N'''$ требует затраты большей энергии, чем может выделиться при взаимном притяжении между ионом Pt^{+++} и теми же $6N'''$. Но, если мы вместо каждого из ионов N''' берем его же соединение с $3H'$, т.е. берем молекулу NH_3 , где, как мы знаем из предыдущего, в ионе N''' еще сохранилась способность к присоединению четвертого иона H' ,—мы можем себе представить замену этого последнего другими положительными ионами, в том числе ионом Pt^{+++} . Энергия, выделяющаяся при стяжении в таком комплексном порядке иона Pt^{+++} с ионом N''' молекулы аммиака, очевидно, превышает энергию, с какой стягивается ион Cl' с тем же ионом Pt^{+++} , что следует хотя бы из того, что связь Pt^{+++} с Cl' ионогенная, т.е. ион Cl' много ли, мало ли, но способен отдиссоциировать от иона Pt^{+++} , молекула же аммиака образует с ионом Pt^{+++} неионогенную связь. Поэтому группа $Pt-Cl$ при действии аммиака превращается в $Pt(NH_3)Cl$. Коссель изображает это последнее обстоятельство таким образом (Рис. 39).

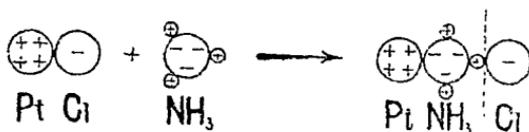


Рис. 39.

Подобно тому как ионы Cl' дают с ионом Pt^{+++} наиболее прочный комплекс $PtCl_6$, по тем же основаниям наиболее прочная система получается при присоединении к иону Pt^{+++} всего $6NH_3$, с образованием комплекса $Pt^{+++}(6NH_3)$. Но как комплекс $PtCl_6$ может существовать только в качестве сложного иона, совершенно также комплекс $Pt^{+++}(6NH_3)$ может существовать лишь в качестве иона, имеющего, как легко видеть 4 положительных заряда, и, следовательно, этот сложный ион способен присоединить еще 4 однозарядных отрицательных иона, например, 4 Cl' и образовать молекулу аммиаката $Pt(6NH_3)Cl_4$. Аналогично мы можем себе

представить и всякого рода гидраты, например, гидрат $\text{Cr}(6\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$ сходный во всем с аммиакатом $\text{Cr}(6\text{NH}_3)\text{Cl}_3$.

Мы выяснили себе таким образом сущность образования гидратов или сущность гидратации, с которой мы знакомы уже из учения о растворах; мы познакомились теперь как с гидратацией такого простого соединения, как SO_3 , образующего, как мы видели, молекулу H_2SO_4 , так и с гидратацией, ведущей к образованию такого комплексного соединения, как $\text{Cr}(6\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$. Мы видели, что и в том и другом случае дело сводится к действию электростатических сил притяжения между соответствующим центральным ионом, т.-е. ионом S^{++++} или ионом Cr^{+++} с ионом O'' молекулы воды. В более сложных соединениях, еще поныне называемых молекулярными соединениями, где, например, молекула определенного химического соединения присоединяет к себе более или менее значительное количество так называемой кристаллизационной воды,—в конечном итоге действуют те же электростатические силы, но только более слабые. Мы уже в предыдущем изложении видели, что на основании подсчета остатка, получающегося, если из энергии притяжения разноименных ионов вычесть энергию отталкивания одноименных, мы приходим к необходимости допускать возможность существования большого разнообразия всяких сочетаний даже из двух видов ионов. Те соединения, что мы называем комплексными, являются только наиболее при известных условиях устойчивыми и прочными, потому что при их образовании разница между энергиями притяжения и отталкивания является максимальной, но мы знаем, что центральный атом способен к притяжению большего количества ионов с образованием менее устойчивых систем. Надо полагать, что это-то мы и имеем при образовании сложных молекулярных соединений, как определенных, т.-е. способных, например, к кристаллизации, так и тех многочисленных гидратов или вообще сольватов, о которых шла речь в учении о растворах.

С этой установленной нами таким образом точки зрения мы должны рассматривать и все те же случаи гидратации, какие имеют место при действии молекул H_2O , на всякого рода окислы, каковы K_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Ph_2O_5 и т. д. при коих образуются гидраты $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{PhO}(\text{OH})_5$

О гидратации и сольватации.

и т. д. Во всех этих случаях образуются системы или группы из центрального иона и ионов O'' , которые соответствуют указанным в приведенной нами выше таблице Косселя величинам $\Phi_m - \Phi_a$ для разных центральных ионов, соединяющихся с двухзарядными ионами. Но Коссель идет дальше и путем подобных же подсчетов, что легли в основу при составлении приведенных таблиц и дают возможность предсказывать состав комплекса и молекулы, — он также делает приблизительный подсчет энергии необходимой, чтоб из всех таких молекулярных систем, как KOH , $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $PbO(OH)_2$ и т. д. оторвать молекулу H_2O или заставить отдиссоциировать ион OH' или ион H' . Во всех этих подсчетах Коссель опять заряд одного электрона или однозарядного иона принимает равным единице; средний радиус всякого элементарного атома, который он представляет себе в виде шарика, он принимает также за единицу, за исключением атома H , радиус которого он считает бесконечно малым по сравнению с атомами других элементов и в группе, например, OH он принимает поэтому расстояние между центрами тяжести обоих атомов равным 1, т.-е. равным радиусу одного только атома кислорода; поэтому он соответствующую группе OH

энергию образования принимает равной $\frac{2e \cdot e}{r} = \frac{2 \cdot 1}{1} = 2$.

Вычислив суммарную энергию, соответствующую образованию всей молекулы $R'OH$, $R''(OH)_2$, $R'''(OH)_3$, $R''''(OH)_4$, $R''''O(OH)_3$, $R''''O_2(OH)_2$ и $R''''O_4(OH)$, где R обозначает центральный атом, Коссель отдельно вычисляет в тех же единицах энергию, соответствующую образованию той же системы, но без одного OH . Далее он определяет, чему равняется сумма, если сложить два слагаемых, представляющих собой эту последнюю энергию, т.-е. энергию образования системы молекулы без одной группы OH' , и энергию образования отдельного иона OH' . Эта сумма, как и следовало ожидать, меньше суммарной энергии, соответствующей образованию всей молекулы в целом, — и разница между этой последней энергией и той суммой должна быть равна той энергии, что требуется затратить, чтоб оторвать ион OH' . Таким же образом Коссель вычисляет энергию, соответствующую отщеплению иона H' в каждой из приведенных выше

молекул, и получает следующие приблизительные цифры энергии, потребной для отщепления иона OH' и иона H' :

	$\text{R}(\text{OH})$	$\text{R}''(\text{OH})_2$	$\text{R}'''(\text{OH})_3$	$\text{R}''''(\text{OH})_4$	$\text{R}'''''\text{O}(\text{OH})_3$	$\text{R}''''''\text{O}_2(\text{OH})_2$	$\text{R}'''''''\text{O}_3(\text{OH})$
для OH'	0,67	0,97	1,07	1,16	1,55	1,91	2,25
для H'	1,67	1,56	1,53	1,52	1,39	1,26	1,13

Коссель приводит графическое изображение сравнительного роста энергии, необходимой, чтоб оторвать ион OH' от всех соответствующих молекулярных систем, и равным образом падение величины энергии, необходимой, чтоб оторвать ион H' (Рис. 40). Линия по середине соответствует энергии, необходимой, чтоб вместо ионов OH' или H' оторвать целую молекулу H_2O .

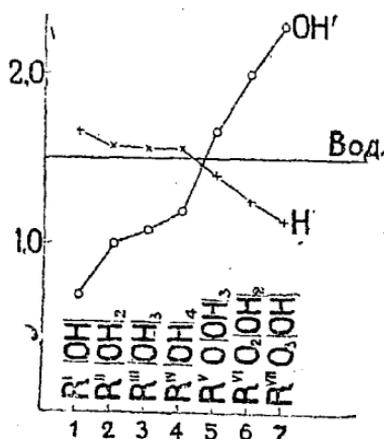


Рис. 40.

Видим, таким образом, что эти расчеты дают нам рациональную возможность объяснить, почему молекулы KOH , $\text{Ba}(\text{HO})_2$ и т. п. являются основаниями, и почему молекулы $\text{PbO}(\text{OH})_2$ и $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ являются кислотами.

Мы таким образом можем себе представить три разных типа реакций сложения: 1) реакции, при коих из двух

Типы реакций сложения и разложения.

или нескольких простых молекул, например, из молекул SO_2 и H_2O или Pb_2O_3 и 3 H_2O образуются более сложные молекулы обыкновенного типа, т. е. молекулы, строение которых мы могли бы себе представить и ранее без всех тех знакомых нам теперь новых представлений о строении атома и молекулы и о сущности тех сил, что приводят к образованию молекулы из атомов; 2) реакции, при коих образуются комплексные соединения типа хлорплатинатов и аммиа-

кватов или гидратов и 3) реакции, при которых образуются так называемые *молекулярные соединения*, каковы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, строение которых мы пока хорошо себе представить не можем. В *реакциях разложения*, которые представляют для нас тот интерес, что они важны для целей аналитических, мы можем установить два типа случаев и сообразно с ними два различных метода анализа. Мы можем, действуя теплом, т.-е. накаливая агрегат, составленный из данных сложных молекул, до высокой температуры, вернуть то тепло, что выделилось при образовании исходной сложной молекулы из более простых, и если эти простые молекулы летучи или летуча хотя бы одна из тех простых молекул, что составили данную сложную молекулу, мы можем разложить эту последнюю на составившие ее простые молекулы: мы можем таким образом, например, молекулу H_2SO_4 разложить на молекулы H_2O и SO_3 или молекулу аммиаката $\text{Pt}(6\text{NH}_3)\text{Cl}_4$ на молекулы PtCl_4 и 6NH_3 или, наконец, молекулу $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на молекулы Na_2SO_4 и $10\text{H}_2\text{O}$.

Совершенно иначе идет дело, если ни одна из простых молекул, образовавших сложную молекулу, не летуча, например, если мы желаем для аналитических целей разложить такую сложную молекулу, как K_4FeCy_6 , составившуюся сложением одной молекулы FeCy_2 с 4 молекулами KCy , и притом еще разложить ее не только на первоначальные ее составившие простые молекулы, но даже на те простые ионы, что вошли в состав этих последних. Мы уже знаем, что в растворе эта сложная молекула диссоциирует на ионы K' и на сложные комплексные ионы FeCy''''_6 и, следовательно, казалось бы, нет возможности открыть и выделить отдельные ионы Fe'' и CN' , входящие в состав этих комплексных ионов.

Это однако же не так: мы можем воспользоваться для этой цели методом, который выработан для обнаружения отдельных ионов в таких простых молекулах соединений, которые называются *двойными* или *смешанными*, какова, например, молекула двойной или смешанной соли щавелевокислого Cr и K , т.-е. $\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)'_2$. Обычными реагентами, дающими нерастворимые соединения с теми простыми ионами, что составляют эту молекулу, мы осадка получить не сможем и поэтому мы не добьемся разложения молекулы этой двойной соли этим путем и при действии, например, гидрата аммония,

дающего с ионом хрома Cr^{+++} нерастворимое в воде соединение $\text{Cr}^{+++}(\text{OH})_3$, мы двойной соли $\text{CrK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ не разложим. Это приходится объяснять тем, что соль эта диссоциирует на ион K^+ и ион $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^-$, т.-е. ион хрома остается связанным с щавелево-кислым остатком. Однако подобное предположение не вполне верно: опыт показывает, что в конце концов можно добиться осадка и разложения этой двойной соли. Для этого стоит на ту же двойную соль щавелевокислого хрома и калия подействовать одновременно гидратом аммония и хлористым кальцием CaCl_2 , из которых первый, т.-е. NH_4OH , как мы знаем, дает нерастворимое соединение с ионом Cr^{+++} , а второй, т.-е. CaCl_2 , — тоже нерастворимое соединение с щавелокислым ионом $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$. Из этого опыта следует, что двойная соль $\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ является как бы своего рода амфотерным ионогеном, т.-е. она диссоциирует главным образом на ионы K^+ и $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, но отчасти также и на ионы K^+ , Cr^{+++} и $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$, но только степень диссоциации в этом последнем направлении относительно мала и концентрация ионов Cr^{+++} и $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ недостаточно велика, чтоб гидрат аммония NH_4OH или хлористый кальций CaCl_2 порознь могли бы дать такое количество недиссоциированных молекул $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или CaC_2O_4 , чтобы достигались соответствующие произведения растворимости этих соединений. Поэтому при действии этих реагентов порознь осадка не получается. Но, когда мы действуем одновременно гидратом аммония и CaCl_2 , мы, так сказать, бьем в два конца, мы убираем из раствора и ионы Cr^{+++} и ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$. Это приводит к тому, что вследствие нарушения равновесия между ионами этого амфотерного ионогена и его недиссоциированными частицами еще некоторое количество последних подвергается диссоциации. В конце концов это кончается тем, что ионов Cr^{+++} и $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ накапливается столько, что произведение концентрация каждого из них на соответствующую концентрацию ионов OH^- и Ca^{++} переходит пределы произведений растворимости соединений $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и CaC_2O_4 , и эти последние оседают, а вместе с тем исходная двойная соль постепенно разлагается.

Нечто аналогичное имеет место, когда мы вместо двойной соли берем комплексное соединение. Всякая комплексная соль также является до известной степени амфотерным ионогеном. Даже такая типичная комплексная соль, как $\text{K}_4\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_6$, одно-

временно с ионами K^+ и $FeSO_4^{''''}$ образует, правда, в ничтожно малом количестве, и ионы $Fe^{''}$ и Su' . Если мы желаем определить эти последние качественно и количественно в комплексной молекуле K_4FeSO_6 или если вообще желаем заставить эту последнюю разложиться, мы должны найти способ, как бы постепенно увести из раствора хоть один из этих простых ионов, т.-е. $Fe^{''}$ или Su' . Такой способ мы находим в действии сулемы $HgCl_2$. Дело в том, что ионы $Hg^{''}$ с ионами Su' сейчас же образуют цианистую окись ртути $HgSu_2$, которая является очень плохо диссоциирующим телом. Раз это случилось, т.-е., раз только образовалось хотя бы ничтожное количество молекул $HgSu_2$, еще очень малое количество K_4FeSO_6 диссоциирует на ионы K^+ , $Fe^{''}$ и Su' , и таким образом шаг за шагом все взятое количество K_4FeSO_6 постепенно распадается на эти ионы, так как по мере уменьшения количества недиссоциированных молекул K_4FeSO_6 для восстановления нарушенного равновесия должны обратно соединиться в недиссоциированные молекулы ионы K^+ и $FeSO_4^{''''}$. В конце концов эти последние постепенно исчезнут, сполна перейдя в недиссоциированные молекулы, которые с другой стороны сполна распадутся на ионы K^+ , $Fe^{''}$ и Su' . По удалении же всего количества ионов Su' из раствора в виде $HgSu_2$, мы потом обычными методами можем определить качественно и выделить количественно ионы $Fe^{''}$.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

Электролиз и гальванические токи.

Сущность электролиза.

Мы рассмотрели три типа ионных реакций и нам теперь остается рассмотреть последний, т.-е. четвертый тип возможных реакций, резко отличающийся от трех предшествовавших. В последних либо ионы расходятся, либо сходятся и стягиваются в молекулы, либо две или несколько простых молекул стягиваются в одну более сложную, но при этом сохраняются все электрические заряды всех ионов, входивших в состав взятых молекул, или, наоборот, увеличивается количество зарядов одного иона за счет зарядов другого иона или другого нейтрального атома; вследствие этого самые ионы часто изменяются, причем одни пропадают и вместо них являются на сцену другие, как это бывает, например, в реакциях окисления и раскисления. Но во всяком случае борьба за электрические заряды происходит или между ионами, или между нейтральными атомами, или между ионом и атомом. Не то в четвертом типе химических ионных реакций; здесь изменение количества зарядов у ионов, и именно увеличение последними количества своих зарядов или полная потеря их происходит вследствие действия электронов, прибывающих извне чисто физическим путем, путем электрического тока.

Будет ли источником тока гальванический элемент или батарея, будет ли динамомашинка, все равно, из обоих опущенных в раствор нашего электролита электродов один насыщается определенным количеством электронов, пришедших из взятого источника тока, и он заряжается отрицательно, а с другого—такое же количество электронов уходит к источнику тока, и электрод этот заряжается поэтому положительно.

И вот тут-то в нашем растворе начинается нечто новое. До сих пор ионы растворенного ионогена беспорядочно носились в растворе и, находясь в кинетическом равновесии с оставшимися недиссоциированными частицами, в одном месте сходились между собой в недиссоциированные частицы, в другом вновь образовывались из других недиссоциированных частиц. Теперь, когда в раствор взятого ионогена нами опущены электроды, заряженные соответствующими зарядами, теперь свободе ионов положен конец: они уже не могут беспорядочно носиться по раствору; электрические конденсаторы, каковыми по отношению к отдельным ионам являются электроды, влечут к себе ионы противоположного заряда; отрицательные ионы идут теперь стройно к положительному электроду, а положительные к отрицательному. Они с силой ударяются теперь о пластянку электрода, и, отдадут ли ионы свои отрицательные электроны электроду или наоборот получают их с электрода, все равно, чаще всего ионам тут—конец: они перестают быть ионами и обращаются в нейтральные атомы, а эти последние в нейтральные молекулы, которые теперь или улетают в виде газа или оседают в виде твердого тела. В иных случаях, однако, как мы увидим позднее, ионы наоборот еще увеличивают свой положительный заряд, т.-е. окисляются, в то же время другие ионы уменьшают свой положительный заряд, т.-е. восстанавливаются. Если электрод при этом теряет свои электроны, то вместо потерянных или ушедших к ионам при обращении последних в нейтральные атомы и молекулы, из гальванической батареи или динамомашинны в электрод поступает новый запас электронов; опять определенное количество ионов благодаря этому переходит в нейтральное состояние и т. д., и т. д., пока весь запас ионов, который может дать нам ионоген, не иссякнет или же пока не иссякнет источник поступающих в электрод электронов, если этим источником был, например, гальванический элемент или батарея. Вот такого рода процесс, когда выделяются нейтральные частицы за счет ионов ионогена,—и называется *электролизом*, а самый раствор ионогена, который способен подвергнуться действию тока или электролизу носит название *электролита*. Следовательно, электролиз есть химическое действие тока на электролит. Самое назва-

ние—ионы, как мы уже знаем, и возникло от того, что при электролизе все они направляются, идут к электродам.

Теперь спрашивается, что же при электролизе приходят в движение по направлению к электродам только те ионы, которые случайно оказались по близости,

Подвижность ионов
Опыты Лоджа и
Нойеса.

по соседству с противоположного характера электродом, или же во всей массе электролита все ионы приходят в движение и все ионы определенного заряда всей своей массой направляются к противоположному электроду? Верным оказывается последнее: в движение по направлению к электродам приходят все ионы. Все отрицательные ионы направляются к положительному электроду, а положительные к отрицательному, при чем, если у нас имеется электролит из смеси ионгенов, то, все равно, все ионы с отрицательными зарядами одновременно направляются к положительному электроду, а все с положительными зарядами— к отрицательному электроду. Мы сказали, что все—одновременно, но отсюда еще отнюдь не следует, что все направляются с одинаковой скоростью. На рис. 41 мы можем видеть, как следует себе представлять, что два рода ионов, имеющих в сосуде, где происходит электролиз, первоначально в одинаковом количестве, продвигаются при электролизе с разной скоростью: мы видим, что в то время как к отрицательному электроду продвинулись два иона, других ионов к положительному электроду продвинулось—четыре. Что это действительно так и происходит, т.-е., что при электролизе по направлению к электродам приходят в движение все ионы, но не с одинаковой скоростью, нетрудно показать на некоторых простых опытах.

Рассмотрим прежде всего опыт впервые произведенный *Lodge*'ем. В

U-образную стеклянную трубку мы помещаем раствор медного купороса, сгущенного 5% агар-агара; границы этого раствора мы отмечаем тонким слоем порошкообразного угля; сверх

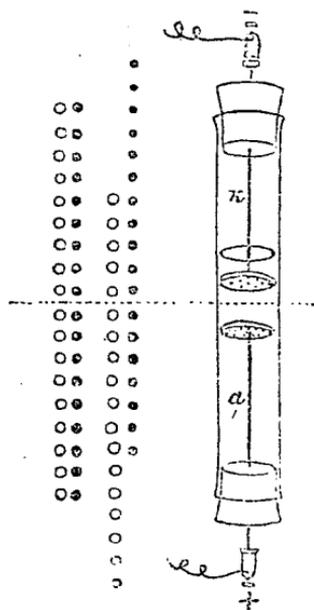


Рис. 41.

этого слоя прибавляем с обеих сторон раствор электролитов, в одно колено, скажем, раствор калийной селитры KNO_3 , сгущенный тоже агар-агаром, в другое колено—раствор хлористого бария, сгущенный хотя бы желатином; сверх этих слоев наливаем раствор какого-нибудь ионогена, хотя бы того же KNO_3 . В этот раствор опускаем электроды, соединенные с каким-либо источником электричества, при чем положительный электрод опускаем в то колено, где у нас взят раствор $BaCl_2$, а отрицательный электрод в другое колено. Пускаем ток, и что же мы видим? Все приходит в какое-то дрожание, движение. Очень скоро мы видим, что окрашенные в синий цвет ионы Cu^{++} направляются к отрицательному электроду и окрашивают собой нижний слой сгущенного агар-агаром раствора KNO_3 ; бесцветные же ионы SO_4^{--} , направляются к положительному электроду. Мы это замечаем потому, что переходя, по пути к положительному электроду чрез желатиновый раствор, содержащий $BaCl_2$, они дают с этим последним муть $BaSO_4$. Мы таким образом ясно видим действительное передвижение ионов взятой соли к электродам.

Но интереснее опыт *Нойеса*; он в такую же U-образную трубку берет сгущенный агар-агаром раствор хлористого калия и органического соединения, называемого фенол-фтаleinом; этот последний имеет свойство окрашиваться в интенсивно красный цвет от примеси основания и наоборот обесцвечиваться от следов какой-либо кислоты. *Нойес* в одно колено U-образной трубки к раствору KCl , фенол-фтаleine и агар-агара и прибавляет немного KOH , вследствие чего вся смесь у него окрашивается в красный цвет; в другое колено, наоборот, он прибавляет к смеси немного HCl и она остается безцветной. Теперь, отметив границы этих слоев сверху небольшим количеством порошка из древесного угля, *Нойес* в правое колено прибавляет смесь соляной кислоты и хлористой окиси меди, а в левое—раствор едкого кали; положительный электрод он опускает в раствор $HCl + CuCl_2$, отрицательный—в раствор KOH . Теперь он пускает ток; сейчас же положительные ионы H^+ и Cu^{++} начинают двигаться к отрицательному электроду, а отрицательные ионы OH^- из KOH —к положительному электроду, и легко наблюдать любопытное явление, дающее возможность судить об относитель-

ной скорости движения трех разных ионов H^+ , Cu^{++} и OH^- . Быстрее всех, оказывается, движутся ионы H^+ , и мы можем следить за их движением по обесцвечиванию красной смеси из KCl , фенол-фталейна, агар-агара и примеси KOH ; это обесцвечивание вызывается тем, что ионы H^+ с ионами OH^- из KOH , вызывавшими красную окраску смеси, дают воду, почему смесь, лишенная ионов OH^- , обесцвечивается. Вслед за ионами H^+ движутся, но гораздо медленнее ионы Cu^{++} , которые дают себя знать по синему цвету, в который они окрашивают только что перед этим обесцветившуюся смесь KCl , фенол-фталейна и агар-агара. Наконец в левом колене двинувшиеся к положительному электроду ионы OH^- по пути окрашивают в красный цвет прежде бесцветную смесь KCl , фенол-фталейна и агар-агара, к которой, мы уже знаем, была ранее прибавлена примесь HCl . Не трудно при достаточных размерах U-образной трубки проследить, что в то время, когда ионы H^+ успеют пройти и обесцветить слой в $5\frac{1}{2}$ сантиметров высотой, ионы меди пройдут и окрасят слой в 1 сантиметр, а ионы OH^- приблизительно в $2\frac{1}{2}$ сантиметра. Мы можем на этом остроумном опыте таким образом наглядно видеть относительную скорость передвижения разных ионов.

О том же самом, т. е. об относительной скорости движения ионов к электродам при электролизе, мы косвенно можем составить себе суждение и по более старому опыту *Hittorfa* ¹⁾. Возьмем сосуд, разделенный пополам полупроницаемой пластинкой, которая при действии тока пропускает ионы и не пропускает неионизированных молекул или даже и ионов, если они не находятся под действием заряженных электродов; мы можем, еще проще, взять такого вида прибор, чтоб электроды были относительно далеки один от другого и чтобы в случае надобности можно было, например, извлекать для анализа и исследования содержимое каждой половины прибора, что, как это можно видеть на рис. 42, легко достигается в особом приборе, предложенном *Нернстом*. Предположим теперь, что по обим сторонам обоих этих при-

Опыты Гитторфа.
Сравнение Рамсая.

¹⁾ Hittorf, Ueber die Wandlungen der Ionen, Ostw. Klassiker, № 21 и № 23.

боров имеется раствор соляной кислоты, содержащий,

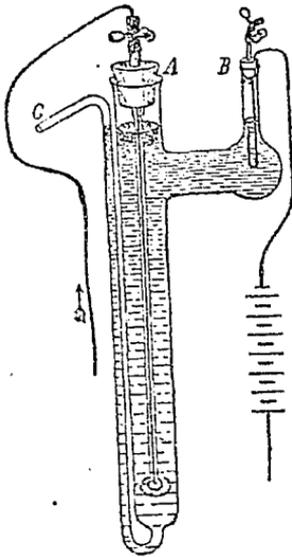


Рис. 42.

скажем, по две грамм-молекулы или два моля, т.-е. по 2HCl с каждой стороны. Если мы электролиз доведем до конца, то на катоде выделяется два моля водородных ионов, т.-е. 2H^+ , а на аноде — два моля ионов хлора, т.-е. 2Cl^- . Но мы не доведем электролиза до конца, мы остановим его на половинном количестве взятого электролита, т.-е. пропустим такое количество электричества, чтобы на катоде выделился один моль водородных ионов H^+ и на аноде один моль ионов Cl^- . Если бы скорость движения к электродам была бы для всех ионов одинаковая, то теперь, когда мы в середине процесса прерываем ток, концентрация как ионов H^+ и ионов Cl^- , так и молекул HCl повсюду в нашем сосуде была бы одинаковая, в чем мы могли бы убедиться прямым количественным определением HCl в жидкости, как окружающей оба электрода, так и находящейся где-либо по середине сосуда. Но на самом деле это не так; ионы H^+ при действии одного и того же тока передвигаются в 5 раз скорее ионов Cl^- . Посмотрим к какому результату это приведет, как отразится это на концентрации этих ионов, например, в жидкости, извлеченной из областей, окружающих электроды? Если ионы H^+ движутся в 5 раз скорее ионов Cl^- , то находящуюся посередине полупроницаемую пластинку в одно и то же время перейдут $5/6$ грамм-молей ионов H^+ в одну сторону и всего $1/6$ грамм-мол. ионов Cl^- в другую. Когда после выделения 1H и 1Cl на обоих электродах мы прервем ток и пластинка наша делается уже непроницаемой, то вот какую картину мы будем иметь по обоим ее сторонам:

На катодной стороне.

На анодной стороне.

В начале было $2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$

$2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$

Выделилось. 1H^+

1Cl^-

Подошло	$\frac{5}{6} \text{H}^+$	$\frac{1}{6} \text{Cl}^-$
Ушло	$\frac{1}{6} \text{Cl}^-$	$\frac{5}{6} \text{H}^+$
Осталось	$1\frac{5}{6} \text{H}^+ + 1\frac{5}{6} \text{Cl}^-$	$1\frac{1}{6} \text{H}^+ + 1\frac{1}{6} \text{Cl}^-$
Потеря	$\frac{1}{6}$ моля HCl .	$\frac{5}{6}$ моля HCl .

Величину остатка и потери мы можем установить прямым количественным определением концентрации HCl в пробах, взятых из растворов, окружающих оба электрода. Не трудно видеть, что определяемые таким образом потери в концентрациях взятого исогена у каждого электролита дают нам возможность судить и о количествах ионов, ушедших в то же время из области каждого электрода или иначе, дает возможность судить о скоростях передвижения ионов, и именно, отношение потерь концентрации даст нам прямое отношение скоростей передвижения обоих ионов.

Очень остроумное сравнение для лучшего выяснения этой последней пропорциональности дано *Ramsay*’ем. Представим себе танцевальный зал с двумя выходами на противоположных концах и представим себе, что танцующим парам сделано распоряжение, чтобы кавалеры шли к одному из выходов, а дамы к другому, притом, чтобы кавалеры шли вдвое быстрее, чем дамы, но, чтобы каждый раз, как кавалер выйдет из одного выхода, из другого выходила дама. Еслиб мы, когда уже зал ровно наполовину опустеет, осмотрелись, что происходит в зале, мы бы убедились, что в той половине его, где находится выход, откуда выходят кавалеры, танцующих лиц соберется вдвое более, чем в той половине, где находится выход, из которого выходят дамы, и по скоплению танцующих лиц в каждой половине зала мы могли бы судить об относительной скорости движения кавалеров и дам. Совершенно также по скоплению частиц HCl у каждого электрода, т.-е. по концентрации HCl у каждого электрода мы можем судить об относительной скорости передвижения обоого рода ионов к соответствующим электродам.

Естественно спросить, отчего-же происходит это различие в скоростях движения разных ионов. Оно происходит от различной величины трения, которую испытывают разные ионы при своем передвижении среди частиц растворителя. Конечно, величина трения зависит прежде всего от

природы самих ионов, от их размеров, молярного веса и т. п. Но не малое значение имеют тут и характер растворителя, его вязкость, и повято поэтому, что, когда с изменением температуры или внешнего давления, вязкость растворителя изменяется, соответственно изменяется и величина трения ионов о молекулы растворителя и, следовательно, и скорость их передвижения к заряженным электродам.

Итак, ионы при электролизе движутся с различной скоростью к соответствующим электродам. Но рассмотрим теперь основательнее, что же собственно происходит тут у электродов. Мы уже не раз представляли себе, что ионы, притянутые к электроду, ударяются о пластинку электрода; при этом, если это ион положительный, т.-е. если он получился в простейшем случае из нейтрального атома, после того как последний лишился одного или нескольких присущих ему электронов, он теперь при своем ударе о пластинку электрода легко снимает с последнего то количество электронов, которого он в свое время лишился; наоборот, если это ион отрицательный, т.-е. в простейшем случае, если это простой отрицательный ион, т.-е. ион, который получился из нейтрального атома, после того как он присоединил к своей системе один или несколько лишних отрицательных электронов, этот отрицательный ион теперь при ударе своем о пластинку положительного электрода отдаст последнему эти лишние свои электроны и сам снова делается нейтральным атомом.

Представим себе теперь, что мы имеем простые однозарядные положительные ионы Na^+ , K^+ или Ag^+ в отдельных сосудах с опущенными в них электродами. Скажем, что мы во все эти электроды впустили одинаковый ток, т.-е. одинаковое количество электричества; например, во все отрицательные электроды всех трех приборов мы из какого-либо источника тока впустили по одному миллиону отрицательных электронов. Что произойдет во всех трех приборах, содержащих тот или другой из трех положительных однозарядных ионов Na^+ , K^+ и Ag^+ ? Легко понять, что из каждого отдельного иона, когда он, ударившись об электрод, снимет с него по одному отрицательному электрону,—мы получим по одному нейтральному атому соответствующего элемента.

Na, K и Ag, и, конечно, потом эти нейтральные атомы дадут электронейтральные частицы. Таким образом, если мы впустим в отрицательные электроды по миллиону отрицательных электронов, мы теперь получим по миллиону электронейтральных атомов; иначе говоря, при действии одного и того же количества электричества выделится при электролизе одинаковое количество атомов, конечно, если все ионы были однозарядные. Понятно, что абсолютные количества выделившихся элементов будут относиться между собой, как их атомные веса; понятно также, что, если бы мы взяли не одни однозарядные ионы, а взяли бы, например, двузарядные ионы Mg^{++} , то при том же миллионе затраченных электронов, т.-е. при том же количестве электричества, у нас выделилось бы нейтральных атомов уже не миллион, а вдвое меньше, так как на каждый двузарядный ион Mg^{++} тратилось бы по два отрицательных электрона. В более общем виде мы можем сказать, что при действии одного и того же количества электричества абсолютные количества выделяющихся при электролизе элементов относятся между собой не как атомные, а как их эквивалентные веса.

Легко без дальнейших объяснений понять, что, если мы возьмем в двух сосудах одни и те же однозарядные ионы, например, Ag^+ , но в электроды обоих сосудов впустим неодинаковое количество электричества, в один отрицательный электрод, скажем, впустим вдвое больше отрицательных электронов, чем в другой,—легко понять, что количества ионов, обращающихся при этом в нейтральные атомы, тоже будут различные и, именно, в одном сосуде вдвое больше, чем в другом, т.-е. абсолютное количество выделяющегося при электролизе вещества пропорционально количеству затраченного при электролизе электричества. Вот эти два выведенные нами положения, т.-е., во 1-х, что равные количества электричества выделяют при электролизе эквивалентные количества разных элементов и, во 2-х, что количество выделенного при электролизе вещества пропорционально количеству затраченного электричества, эти два положения впервые установлены были Faraday'ем¹⁾ и называются законами Фарадея.

¹⁾ Faraday, Experm. Researches, S. Nr, 916 (1838 г.).

Электро-химическая
теория Берцелиуса.
Напряжение разло-
жения и электро-
анализ.

Эти основные законы Фарадея сы-
грали крупную роль в истории химии.
По этим законам, ведь, выходит, что все
равно, какой-бы однозарядный ион ни
брать, на выделение его в свободном
виде надо затратить одно и тоже коли-
чество электричества. Отсюда, естественно, следует, что когда
соответствующие нейтральные атомы Na, K, Ag обращаются
в ионы, они, наоборот, освобождают одно и то же количество
электричества, или что, если ионы Cl', Br' или J' при элек-
тролизе возвращают положительному электроду одно и то же
количество электронов, т.-е. одно и тоже количество электри-
чества, то ионы эти и обладают одним и тем-же количе-
ством электричества. Нам это теперь вполне понятно потому,
что мы исходим из наших общих представлений об элек-
тронах, но это казалось не только непонятным, но совершенно
невозможным современникам Фарадея в начале прошлого
века, так как в то время процветала старая *электро-хими-
ческая теория Берцелиуса*, по которой принималось, что раз-
ные элементы характеризуются разными присущими их ато-
мам количествами электричества, и что от этих разных ко-
личеств электричества и зависит различие в химических
силах атомов разных элементов. Берцелиус говорил, что Na
сильнее Ag или Cl сильнее Br или J, именно, потому что,
их электрические заряды различны по величине: у Na они
больше, чем у Ag, у Cl больше, чем у Br, у Br больше, чем у J.

Законы Фарадея спутали с толку последователей теории
Берцелиуса, так как предположить их неточность было
невозможно; их безусловная верность легко доказывалась
прямым опытом. В чем же однако тут было дело, в чем за-
ключалась ошибка в теории Берцелиуса? Дело тут было в
том, что Берцелиус не понимал и по своему времени и не
мог понимать различие между понятиями—*количество элек-
тричества* и *количество электрической энергии*. Между тем
понятия эти отнюдь не тождественные, и мы теперь умеем
отдавать себе ясный отчет в различии, существующем между
этими двумя понятиями. Энергия, например, воды, перели-
вающейся из одного сосуда в другой, который находится на
более низком уровне,—может быть представлена в виде
произведения количества воды в объеме первого сосуда на

высоту, т.-е. на степень приподнятости этого первого сосуда над вторым. Эта степень приподнятости или высота является в данном случае *множителем напряжения* энергии, в то время как количество или об'ем воды является *множителем емкости*. Совершенно также, когда некоторое количество электронов или некоторое количество электричества при электролизе действует на ионы электролита, то это количество электричества аналогично только количеству воды в предыдущем примере, а чтобы судить о количестве электрической энергии, при этом затрачиваемой, нам нужно знать, каков будет другой множитель, именно, множитель напряжения данного количества электричества, данного тока; нам нужно знать так называемое *напряжение тока*, или так называемую *электродвижущую силу* данного источника тока, при чем подобно тому, как в случае переливающейся из одного сосуда в другой воды величина множителя напряжения зависит от разности уровней воды, т.-е. от разности, степеней приподнятости уровня воды в обоих сосудах, так в случае тока напряжение его зависит от разности, как говорят, *потенциалов*, т.-е. *электрических напряжений* обоих полюсов источника тока. И тут оказывается, что при выделении ионов Cu^{++} и Ag^+ или ионов Cl^- и Br^- , в виде свободных элементов в количествах, пропорциональных их эквивалентным весам, правда, эквивалентные количества Cu^{++} и Ag^+ берут у отрицательного электрода *одно и то же количество отрицательных электронов* или одно и то же количество электричества, или ионы Cl^- и Br^- отдают положительному электроду одно и то же количество отрицательного электричества или электронов, но напряжение электрических зарядов на электродах в случае Cu^{++} и Ag^+ или Cl^- и Br^- должно быть *безусловно различное* в случае эквивалентных количеств Cu^{++} и Ag^+ оно больше для Cu^{++} и меньше для Ag^+ в случае Cl^- и Br^- оно больше для Cl^- и меньше для Br^- . Отсюда следует, что, если по закону Фарадея при электролизе эквивалентных количеств требуется одно и то же количество электричества, то это не значит, что при этом затрачивается одно и то же количество электрической энергии; наоборот, потребное количество электрической энергии резко различно для различных элементов. Вот этого-то не понимали

и не могли понимать Берцелиус и его последователи; Фарадей первый стал разбираться в этих понятиях.

Таким образом нам теперь ясно, что, хотя количества электричества, необходимые для электролиза эквивалентных количеств, например, солей AgNO_3 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, равны между собой, и, именно, как оказывается, всегда равняются 96540 кулонам ¹⁾ (кулон = единице количества электричества), напряжения тока в обоих случаях должны быть различные. Заметим, что минимальное напряжение тока, какое для каждой данной соли необходимо, чтоб ее разложить, является величиной строго определенной; это минимальное напряжение тока, которое необходимо для разложения каждой данной соли действием электрического тока, *Le-Blanc* предложил называть *напряжением разложения* этой соли (*Zersetzungsspannung*) ²⁾. Величина напряжения разложения может быть определена экспериментальным путем; при этом, так казать, идут ощупью, пробуют действие тока невысокого напряжения, и при этом возможно, что никакого разложения не получится; тогда, постепенно усиливают напряжение тока и замечают, при каком напряжении начинается разложение взятой соли током; это то напряжение и будет напряжением разложения данной соли.

Интересно заметить, что, определив заранее соответственные величины напряжения разложения, мы, в сущности, комбинируя и меняя напряжение тока, можем постепенно выделить разные элементы из смеси их солей, и на этом может быть основан особый метод химического анализа— *электроанализ*; в настоящее время методами такого электроанализа пользуются нередко, в особенности для количественных определений разных металлов.

Поляризационный ток. Есть еще один вопрос, который в сущности остается для нас невыясненным даже после того, как мы усвоили себе новое для нас понятие—напряжение разложения. Представим себе, что мы подвергаем электролизу очень разведен-

¹⁾ Richards u. Heimrod, Zeitschr. f. phys. Chemie, 41, 302.

²⁾ Le-Blanc, Zeitschr. f. phys. Chemie, 8, 299; 12, 333.

Gockel, Zeitschr. f. phys. Chemie, 32, 607.

Westhaver, Zeitschr. f. phys. Chemie, 51, 65.

ный раствор какого-либо ионогена; мы знаем, что в таком растворе имеет место почти полное распадение всех молекул на ионы, и при том без всякой помощи какого-либо тока, еще до начала электролиза; ведь, в этом заключается сущность теории электролитической диссоциации. В таком случае как же понять, что при электролизе такого раствора мы все-таки должны затратить немалую электрическую энергию, о величине которой мы можем судить по величине напряжения разложения этого соединения? Фактически на расщепление молекул на ионы при электролизе такого разведенного раствора никакой энергии не затрачивается; они и без того разложены. Единственное видимое назначение электрической энергии сводится здесь, как казалось бы, только к передвижению ионов к соответствующим электродам. Но этот процесс передвижения ионов не должен требовать затраты сколько-нибудь значительного количества энергии, так как дело тут сводится только к преодолению трения ионов о молекулы растворителя, а, ведь, движутся ионы, правда, беспорядочно, во всяком растворе и без затраты энергии извне.

На что-же в таком случае уходит довольно значительная порция электрической энергии, затрачиваемой при электролизе? Ответ на этот существенный вопрос мы найдем, если обратим внимание на то, что произойдет у платиновых электродов в приборе, в котором мы производим электролиз, например, хлористоводной кислоты, если мы прервем ток раньше, чем закончится электролиз всего взятого количества кислоты. Оказывается, что, как только прерван будет ток, производящий электролиз,—оба эти газовые продукты электролиза, т.-е. молекулы H_2 и Cl_2 , скопившиеся на электродах, благодаря присущей им, как всяким элементарным телам, определенной упругости растворения, тотчас начинают переходить обратно в раствор и притом только в виде ионов H' и Cl' . При этом, когда молекулы водорода образуют положительные ионы H' , сорвавшиеся при этом с них отрицательные электроны скопляются на том электроде, именно, на *катоде*, у которого молекулы водорода вследствие предшествовавшего электролиза столпились, а молекулы хлора, переходя в ионы Cl' , на прежнем *аноде* образуют положительный заряд, и в результате, если мы соединим один с другим оба

электрода, получается электрический ток, обратный прежнему току, т.-е. направленный в обратную, противоположную сторону по сравнению с прежним прямым током, который производил электролиз. Такой ток называется *поляризационным током*. На рис. 43 мы можем видеть расположение прибора, с помощью которого мы можем заметить и измерить такой поляризационный ток.

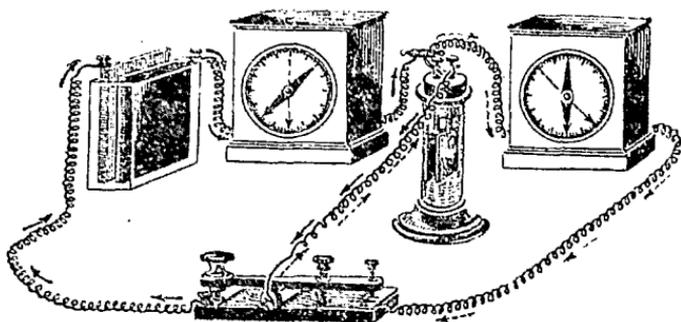


Рис. 43.

Выключив из цепи первоначальный источник тока, мы с помощью гальванометра можем измерить напряжение этого вторичного тока и при этом прежде всего мы можем убедиться, что поляризационный ток, действительно, направлен в обратную сторону по сравнению с прямым током, производящим электролиз. Молекулы H_2 и Cl_2 снова при этом, как видим, переходят в ионное состояние, что сопровождается освобождением определенного количества энергии, которое и расходуется тут на образование поляризационного тока электронов. Естественно допустить, что такого рода явление, т.-е. стремление к образованию обратного поляризационного тока должно иметь место не только тогда, когда мы прекращаем или приостанавливаем электролиз. В этом последнем случае мы его только замечаем, но образующиеся при электролизе той-же хлористо-водородной кислоты молекулы H_2 и Cl_2 все время должны давать обратный поляризационный ток, но только этот ток все время преодолевается противоположным током, производящим электролиз. И вот на преодоление этого-то поляризационного тока и потребна вся та энергия, которая затрачивается при электро-

лизе. И нам теперь понятно, что в каждом отдельном случае в зависимости от тех элементов, какие являются нейтральными продуктами электролиза,—нужно и различное количество электрической энергии и, следовательно, различное напряжение тока. Нам это станет особенно ясно, если мы подвергнем электролизу, например, медный купорос CuSO_4 и возьмем электроды медные же. В этом случае электролиз сводится к тому, что с одного электрода сходят ионы Cu^{++} в раствор, а на другом электроде оседают нейтральные молекулы той-же меди. Ясно, что напряжение производящего электролиз тока должно быть при этом недостаточно велико, чтоб могли разрядиться ионы SO_4^{--} или ионы O^{--} , могущие получаться при распадении этих последних; с другой стороны энергия, освобождающаяся при разрядении иона Cu^{++} у одного электрода, как бы используется, чтоб перевести в ионы Cu^{++} поверхностные атомы Cu с другого электрода. Электролит сохраняет тут свой состав и поэтому невозможен никакой поляризационный ток, а если току, производящему или вызывающему электролиз, не приходится преодолевать никакого поляризационного тока, напряжение его может быть сколько угодно слабым; и, в действительности, при безгранично слабом напряжении тока электролиз медного купороса, хотя медленно, но все-таки происходит.

Раз мы познакомились теперь с поляризационным током, нам бесполезно остановиться на выяснении сущности

Сущность гальванического тока.

электрических или гальванических токов вообще, так как это безусловно поможет нам полнее усвоить себе понимание процесса электролиза и полнее усвоить многие другие понятия, с которыми мы познакомились в предшествующем изложении. Как объяснить себе образование электрического тока?

Еще, когда мы знакомились с ионными реакциями электродинамическими, и именно с такими, в которых электро-нейтральный атом одного элемента действует на ион другого, мы уже подробно говорили о значении, какое при этом имеет присущая каждому элементу определенная упругость растворения. Мы уже тогда выяснили, что эта относительная величина упругости растворения каждого элемента вместе с величиной осмотического давления его ионов дает нам

возможность судить о том, какой электронейтральный элемент может вытеснить из раствора ион другого элемента, обратив его в электронейтральное состояние,—и какой, наоборот, этого сделать не сможет. Мы останавливались на примере, что свободный металлический К может вытеснить ион Н' в виде электронейтрального Н даже из воды; свободный Zn это сделать не может, но может вытеснить Н из любой кислоты, где концентрация водородных ионов и, следовательно, их осмотическое давление больше; свободные Си или Ag не могут вытеснить иона Н' даже из кислоты. Точно также мы понимаем, что Zn может вытеснить ионы Cu^{+} , но, наоборот, не может вытеснить иона Mg^{++} . Мы можем в таких случаях предугадать возможность процесса вообще, а также и его направление, и свое суждение мы основываем при этом на положении соответствующих элементов в таблице тепловых эффектов и в связанном с ним ряде напряжений.

Во всех таких реакциях, когда атомы одного какого-либо свободного электронейтрального элемента вытесняют из раствора ионы другого элемента, происходит химический процесс, при котором избыток напряжения энергии электронов этого первого элемента при их переходах с его атомов к ионам другого элемента ведет к увеличению напряжения энергии тепловой, и эту последнюю мы всегда в таких процессах наблюдаем и можем измерить. Но мы можем расположить течение такого химического процесса таким образом, что вместо выделяющейся энергии тепловой мы будем получать энергию движущихся электронов, т.-е. получим так называемый *электрический или гальванический ток*. В чем же должна заключаться особенность этого расположения процесса? Когда мы выясняли себе механизм вытеснения, например, металлическим Zn ионов Н' из кислоты, мы рассуждали так: с поверхности цинковой пластинки сходит благодаря присутствию Zn упругости растворения некоторое количество атомов Zn в раствор; эти последние диссоциируют на ионы Zn^{++} и электроны, которые собираются на пластинке и сообщают ей отрицательный заряд, и вот тут-то электроположительные ионы Н', влекомые прежде всего этим относительно сильным электростатическим зарядом противоположного знака и с другой стороны вытесняемые из раствора

своим же собственным осмотическим давлением, в конце концов получают отрицательный заряд с цинковой пластинки и, образуя атомы, а вслед за тем молекулы H_2 , которые и выделяются вон из раствора, так как две силы, т.-е. электростатическая тяга к Zn и собственное осмотическое давление ионов H^+ , оказываются сильнее, чем противоположные силы, которые вгоняют молекулы H_2 обратно в раствор, или, точнее, чем упругость растворения молекул H_2 и внешнее давление атмосферы.

Теперь мы не желаем, чтобы ионы H^+ снимали и уносили отрицательные электроны с цинковой пластинки, и желаем приберечь отрицательный заряд цинковой пластинки для получения электрического тока. Как же нам поступить теперь? Очень просто: нам надо постараться увести прочь запас отрицательных электронов с цинковой пластинки, но только не так, как прежде, т.-е. не с помощью ионов H^+ , а совершенно иначе: мы, наоборот, теперь не допустим ионов H^+ сюда к цинковой пластинке, и для этого уничтожим электростатическую тягу ионов H^+ к этой пластинке, для чего все электроны, скопившиеся на цинковой пластинке, уведем прочь, пользуясь тем, что электроны прекрасно передвигаются по металлам, т.-е. по так называемым хорошим проводникам электричества. Мы соединим цинковую пластинку, например, с проволокой медной; эта медная проволока пусть у нас закончится хотя-бы медной же или, лучше, платиновой пластинкой, на которую, мы знаем, вовсе не действуют ионы H^+ кислоты, и мы эту медную или платиновую пластинку опустим в кислоту по другую сторону пористой стенки, которой окружим нашу цинковую пластинку. В эту медную пластинку и поступят отрицательные электроны с цинка и дойдут вплоть до ее поверхности, окруженной кислотой вместе с содержащимися в ней электроположительными ионами водорода. Теперь ионы водорода, беспрепятственно ударяясь о медную пластинку, снимут уже с нее отрицательные электроны, а тем временем цинковая пластинка, лишившаяся электронов, снова выпустит некоторое новое количество атомов Zn в раствор. Эти атомы Zn опять распадутся на ионы Zn^{++} и электроны, электроны опять соберутся на цинковой пластинке и потом опять уйдут от

проволоке вон, опять достигнут поверхности медной пластинки, тут их олять снимут ионы водорода, перейдя в электро-нейтральные атомы и молекулы и т. д. и т. д., и мы, таким образом, получим в результате в медной проволоке непрерывный электрический ток.

Всякая система, в которой происходит подобного рода процесс, который в конце концов приводит к образованию электрического тока, называется *гальванической цепью*; наряду с этим называют *гальваническим элементом* прибор, состоящий обыкновенно из сосуда с опущенными в него двумя *электродами* или пластинками, из которых одна всегда металлическая, а другая или тоже металлическая, или угольная, или же, как увидим позднее, составлена из цементированной смеси разных веществ.

Связь между упругостью растворения осмотическим давлением и напряжением электродов. Легко видеть, что в рассмотренном выше случае исходным моментом при получении тока является величина упругости растворения цинка с одной стороны и водорода с другой. Мы взяли в данном случае для примера Zn и H; конечно, с таким же успехом мы могли бы взять и другую пару элементов, как это мы увидим дальше. когда познакомимся с разными типами гальванических элементов.

Теория гальванических элементов, в основе которой лежит эта так называемая *электролитическая упругость растворения* металлов, составляющих электроды этих элементов, была предложена и разработана W. Nernst'ом ¹⁾. Мы видели, что в рассмотренном выше одном из простейших гальванических элементов, по мере того как составляющая один из его электродов пластинка из цинка вследствие свойственной ей упругости растворения выбрасывает в раствор положительные ионы,—на ней накапливаются электроны. Величина образующегося при этом на пластинке *напряжения электронов*, что остаются на ней от уходящих в раствор ионов,—соответствует величине этой упругости растворения. По мере того как раствор вследствие накопления в нем

¹⁾ W. Nernst, Zeitschr. f. Phys. Chemie 2,613 и 4,124 (1889).

M. Plank, Wied. Ann. 39,161 (1889).

Flade, Handwort. d. Naturwissenschaften, T. 7, стр. 1079 (1912).

ионов Zn^{++} заряжается все более и более положительно, цинковый электрод заряжается все более и более отрицательно. В конце концов устанавливается электрический двойной слой составленный с одной стороны положительными ионами Zn^{++} , с другой отрицательно заряженной цинковой же пластинкой. Образование этого двойного слоя объясняется тем, что по мере увеличения заряда цинковой пластинки и увеличения напряжения этого заряда, она все более и более обратно притягивает к себе ушедшие в раствор ионы Zn^{++} , и в конце концов устанавливается равновесие между выбрасываемыми электродом ионами и ионами, выжимаемыми вон из раствора действием осмотического давления, причем слой, представленный притянутыми к пластинке ионами Zn^{++} как бы перчаткой окружает отрицательно заряженную пластинку электрода. Надо указать, что это равновесие устанавливается уже при такой концентрации ионов Zn^{++} в растворе, когда они еще никоим образом не могут быть обнаружены нашими обычными аналитическими реакциями. Если мы уведем с пластинки накопившиеся на ней электроны, она снова начнет выбрасывать в раствор ионы Zn^{++} , так как установившееся равновесие при этом нарушится.

С другой стороны ясно, что, если в растворе уже с самого начала находятся ионы того же металла, то их осмотическое давление действует в сторону обратную упругости растворения. Дело обстоит здесь совершенно так же, как при растворении в воде, например, куска сахара осмотическое давление уже находящихся в водном растворе или вновь в него поступающих молекул сахара действует в сторону, противоположную его упругости растворения. С уменьшением же растворения цинковой пластинки, т.-е. с уменьшением количества поступающих в воду ионов, параллельно уменьшается и количество электронов, накапливающихся на пластинке, т.-е. уменьшается ее электрическое напряжение. Нернст высказал мысль, что, если мы упругость растворения металла примем равной P , а осмотическое давление — p , то мы можем принять, что ионы металла как бы из состояния, коему соответствует давление P , переходят в состояние с давлением p , совершенно аналогично тому, как газ, сжатый до давления P , изотермически расширяясь, достигает давле-

ния p . Вследствие этого выражение, какое мы вывели для работы расширяющегося газа, а именно $A = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{P}{p}$, одинаково применимо, пока p мало, и для работы, совершаемой отдельным электродом в гальваническом элементе. Но работа, совершаемая таким образом металлической пластинчатой электрода, в конечном итоге переходит в выделяемую им энергию электрическую, а эта последняя может быть выражена в виде $e \cdot n \cdot F$, где e есть электрическое напряжение или потенциал электрода, n количество электронов, выбрасываемых каждым в отдельности атомом металла, что образует электрод, равное обнаруживаемой атомом при этом валентности, а F есть так называемое число Фарадея ($= 96540$ кулонов), соответствующее количеству электронов, выбрасываемых одним грамм-эквивалентом всякого элементарного вещества. Следовательно:

$$e \cdot n \cdot F = \frac{R \cdot T}{0,4343} \log \frac{P}{p}$$

$$\text{или } e = \frac{R \cdot T}{0,4343 \cdot n \cdot F} \log \frac{P}{p}$$

Как и в случае газа, отношение $\frac{P}{p}$ может быть заменено пропорциональным ему отношением $\frac{C}{c}$, где C и c соответственно обозначают концентрации ионов, поступающих с пластинки в раствор и уже в нем находящиеся. Если мы вместо R и F подставим соответствующие им значения, мы для комнатной температуры 18° , когда $T = 291^\circ$, получаем, что

$$e = \frac{0,05,77}{n} \log \frac{P}{p}$$

Когда P относительно велико, а p — мало, т. е. когда $P \gg p$ или, что то же, когда $C \gg c$, пластинка будет выпускать ионы в раствор и заряжаться все более и более отрицательно, а жидкость положительно; когда $P < p$ или $C < c$, не только прекратится выделение ионов с пластинки в раствор, но даже, наоборот, из раствора будут как бы выжиматься вон ионы и будут оседать на ней в виде электронейтральных

атомов, а необходимые для этого электроны они будут снимать с пластинки же, т. е. будут заряжать ее положительно; раствор же, лишившийся положительных ионов, зарядится отрицательно вследствие того, что в нем окажется избыток отрицательных ионов по сравнению с положительными, в то время как первоначальный раствор, конечно, содержал и тех и других поровну. Когда $P = p$ или $C = c$, ни электрод не получит заряда, ни раствор, и в приведенном выше уравнении Нернста $\epsilon = 0$. Если $p = 0$, то теоретически $\epsilon = \infty$; однако же никогда p не равно 0, так как, какую металлическую пластинку мы ни опускали бы в раствор, не содержащий казалась бы, вовсе ионов того же металла, очень скоро в нем наберутся такие ионы из продуктов, например, окисления металла, всегда покрывающих пластинку. Для сравнения потенциалов отдельных электродов, опущенных в раствор, содержащий ионы того же металла, условились брать так называемые *нормальные* растворы, так как все такие нормальные растворы содержат эквивалентные количества соответствующих ионов.

Нечто аналогичное тому, что происходит с пластинкой металлической, когда она заряжается, таким образом, отрицательно, происходит и в том случае, когда она заряжается положительно. Мы видели, что, когда металлическая пластинка опущена в такой раствор, в котором осмотическое давление содержащихся в нем ионов того же металла больше упругости растворения этого металла, пластинка не только уже не может растворяться и выпускать положительные ионы в раствор, но, наоборот, такие ионы выжимаются на пластинку из раствора и она получает положительный заряд. И вот легко понять, что вскоре должен наступить момент, когда пластинка зарядится настолько положительно, что будет отталкивать наседающие на нее новые положительные ионы с силой равной той, с какой осмотическое давление находящихся в растворе ионов как бы выжимает их из раствора, чтоб осадить их на пластинку. В результате опять установится равновесие и образуется и тут двойной слой. Но вместо пластинки, обладающей относительно большей упругостью растворения, каковы пластинки из всех так называемых благородных металлов, возьмем

пластинку платиновую, золотую, словом, пластинку из прочных, очень устойчивых или благородных металлов, обладающих очень ничтожной упругостью растворения и очень слабой способностью к ионизации вследствие уже знакомой нам крепкой связи их валентных электронов с остальной частью атома; погрузим верхнюю часть, скажем, верхнюю половину такой пластинки в газ металлоидного характера, например, в хлор; нижнюю половину той же пластинки опустим в раствор, содержащий отрицательные ионы того же металлоида, например, содержащий раствор соляной кислоты, и мы получим такую картину: хлор чрез посредство этой металлической пластинки начнет растворяться в воде и поступать в нее уже не в виде положительных, а в виде отрицательных ионов, а потребные для этого электроны атомы хлора будут забирать с той же платиновой пластинки, заряжая ее одновременно положительно.

Мы, ведь, из предыдущего изложения знаем, что отрицательный ион хлора Cl' является системой, значительно более устойчивой, чем атом хлора, а тем более, чем всякий положительный ион того же хлора; мы знаем, что приобщение восьмого электрона к семи собственным валентным электронам хлора сопровождается сокращением внешнего кольца из электронов, и выделением тепла и, наоборот, отторжение хотя бы одного электрона кольца или сферы из 7 валентных электронов, его собственных, сопровождается поглощением значительного количества тепла. Чтобы растворяться, хлор должен образовать ионы, а, если так, то, естественно, он с большей легкостью может образовать отрицательные ионы, чем положительные. Итак, платиновая пластинка при этом получает положительный заряд, который будет расти до тех пор, пока не установится равновесие между упругостью растворения хлора и осмотическим давлением ионов Cl' в растворе с образованием опять, как в случае цинковой пластинки, двойного электрического слоя, когда отрицательные ионы Cl' перчаткой окружают положительно заряженную платиновую пластинку электрода. Уравнение Нернста, выведенное нами для отрицательно заряженной пластинки или электрода, конечно, в одинаковой степени годится и для напряжения таким образом образующегося положительного электрода.

Мы выяснили себе таким образом несомненную связь, существующую между напряжением отдельного электрода с одной стороны и упругостью растворения металла, составляющего пластинку электрода, и осмотическим давлением ионов того же металла в растворе, в который электрод опущен, — с другой. Но это нам все же не дает возможности знать в каждом отдельном случае величину напряжения электронов на электроде уже хотя бы потому, что мы не умеем определять непосредственно величину упругости растворения каждого металла. Наоборот, как мы поймем позднее, мы об этой упругости растворения можем составить себе суждение по напряжению электронов на электроде. Между тем ясно, что отдавать себе отчет в разных гальванических элементах, в преимуществах одного перед другим и т. д., мы можем только, зная напряжение электронов на каждом электроде отдельно или, как принято выражаться, зная *электрический потенциал* каждого отдельного электрода.

Определение потенциалов отдельных электродов.
Капиллярный электротометр

Ясно и то, что, если бы мы нашли каким бы то ни было образом способ определить потенциал электрода из какого-нибудь одного металла, мы без труда сумели бы определить потенциал всякого другого электрода. Нам стоило бы только составить гальванический элемент, одним электродом которого служила бы пластинка из этого металла, а другой электрод был бы составлен из металла, потенциал которого мы желаем определить. Напряженное гальванического тока в этом элементе должно быть равно разности потенциалов обоих электродов. Определив гальванометром напряжение тока и зная напряжение одного электрода, мы легко определим напряжение или потенциал другого электрода. Нам таким образом очевидна вся важность задачи изыскать метод определения потенциала какого-нибудь одного отдельного электрода, чтоб затем определить потенциалы всех других возможных электродов. Но эта задача долгое время представлялась совершенно неразрешимой, и только *G. Lippmann*¹⁾ удалось найти путь к ее разрешению, и, именно, в его теории электрокапиллярных явлений, им же впервые

¹⁾ G. Lippmann. Ann. de Chim. et Phys. (5) 5,494 (1875).

наблюденных экспериментально. Теория эта была даже развита *H. Helmholtz*'ом ¹⁾, а позднее *E. Krüger*'ом ²⁾, *Paulmaier*'ом ³⁾ и другими.

Эти исследования электрокапиллярных явлений и привели к установлению того напряжения тока, какое необходимо, чтоб добиться максимума поверхностного натяжения в менншом капиллярном столбике ртути, опущенного в электролит, например, в серную кислоту. Электролит этот неизбежно содержит ионы ртути вследствие постоянного присутствия на поверхности металлической ртути легко растворяющихся окислов и присутствия в самом электролите следов кислорода воздуха, которые еще более увеличивают количество этих окислов на поверхности ртути.

Вследствие действия сил поверхностного натяжения ртути, как известно, стремится занять наименьший об'ем и образовать наименьшую поверхность. Если мы имеем небольшое количество ртути в свободном состоянии, она принимает поэтому вид шарика; в капилляре, составляющем одно колено, например, U-образной трубки, другое колено которой имеет значительно больший диаметр,—мы замечаем, что вследствие действия тех же сил поверхностного натяжения поверхность ртути стоит значительно ниже, чем в другом широком колене. Но, если этот капиллярный столбик ртути покрыть электролитом, содержащим ионы той же ртути, он получает положительный заряд и, именно, вследствие превышения действия осмотического давления этих ионов ртути над ее уже совсем ничтожной упругостью растворения. Частицы ртути, зарядившись, стремятся взаимно отталкиваться, и таким образом электростатические силы действуют тут наперекор силам поверхностного напряжения, стремящимся, как мы знаем, стянуть молекулы между собой.

Это приводит к тому, что столбик ртути в капилляре несколько повышается. И вот Липпманн и Гельмгольд показали, что можно восстановить прежнюю величину нормального поверхностного натяжения ртутного столбика, если разрядить его, т. е. нейтрализовать его положительный заряд.

¹⁾ H. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen, I, 925.

²⁾ E. Krüger, Jahrb. d. Radioact. und Electron., II Bd., Heft I (1904)

³⁾ Paulmaier, Zeitschr. f. phys. Chemie, 59, 187 (1907).

В так называемом *капиллярном электрометре* (Рис. 44) мы и имеем прибор, в коем легко достигается такой разряд столбика. Капиллярный электрометр, как мы видим, состоит из небольшой колбочки с ответвлением, т. е. так называемой *ворцовской колбочки*, на дне которой налито некоторое количество ртути; боковая трубочка, отходящая от колбочки, переходит в капиллярное колено U-образной трубки, представляющей собой таким образом как бы сообщающийся сосуд. Как широкое колено этого последнего, так и капилляр наполнены до некоторой высоты ртутью. Но уровень ртути в капилляре стоит по понятным нам теперь причинам ниже, чем в широком колене. Но нальем в колбочку раствор H_2SO_4 , которая пусть покроет и мениск ртутного столбика в капилляре. Мениск ртути в капилляре, заряжающийся веком положительно, поднимется кверху. И вот из какого-либо источника тока пустим очень слабый ток; пусть при этом отрицательный полюс источника тока соединен будет с ртутным столбиком, а положительный—с ртутью в колбочке. Как только мы разрядим столбик, мениск опустится до прежнего уровня; если напряжение тока мы взяли бы слишком большое, мы, разрядив сначала наш ртутный столбик в капилляре, вслед затем зарядили бы его *отрицательно*,—и мениск столбика опять поэтому поднялся бы выше нормального.

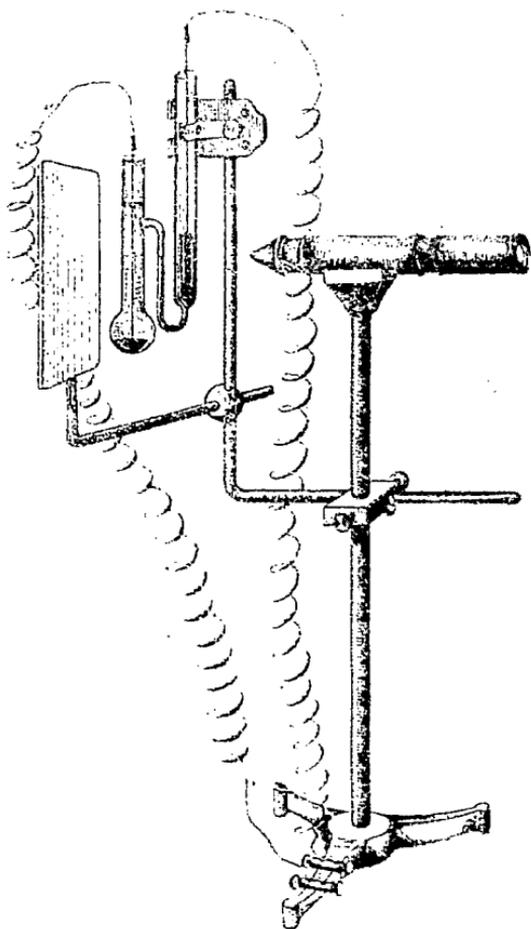


Рис. 44.

Мы с помощью зрительной трубы можем уследить, при каком напряжении тока мениск стоит всего ниже, и это

напряжение, во 1-х, в точности соответствует тому напряжению, какое получает столбик, покрытый раствором или опущенный в раствор, содержащий ионы той же ртути, и во 2-х, при этом напряжении тока наш ртутный столбик должен сплошь разрядиться, т. е. представляет собой электрод, опущенный в электролит и при этом имеющий потенциал, равный нулю. Обыкновенно такой капиллярный электрод служит в качестве *электроскопа*, т. е. с его помощью можно обнаружить токи наиболее слабого напряжения, но он может служить и электродом, т. е. его можно приспособить для измерения очень слабых токов. Но, если мы с таким *нулевым электродом*, какой мы можем осуществить, в капиллярном электроде, соединили бы любой другой электрод, опущенный в раствор, который содержит ионы того же металла, — мы сумеем определить потенциал любого другого отдельного электрода.

Однако для измерения потенциалов отдельных электродов, представляемых пластинками из разных других металлов, пользуются обыкновенно так называемыми *нормальными электродами*. Их предпочитают уже по той причине, что при соблюдении некоторых установленных норм (концентрации, температуры и т. п.) их очень легко составить и они дают при этом постоянные и точные показания. Таким общепринятым нормальным электродом является так называемый *ртутно-каломелевый электрод*. Он составляется следующим образом: в стеклянку, на дне которой налито некоторое количество очищенной перегонкой ртути, насыпают слой каломели $Hg_2 Cl_2$, который обливают нормальным раствором KCl . Раствор этот вскоре растворяет некоторое, хотя и очень малое, количество каломели; ртутный электрод, образуемый находящимся на дне стеклянки слоем ртути, с опущенной в нее платиновой проволокой, получает при этом положительный заряд, а раствор — отрицательный. Концентрация ионов ртути Hg^+ в растворе являются тут безусловно постоянной, так как новые ионы Hg^+ , которые появились бы в растворе, тотчас должны были бы соединяться с ионами Cl^- и оседать в виде осадка каломели, ибо раствор в виде плохой растворимости этой последней является по отношению к ней раствором насыщенным. При соединении с абсолютно нулевым электродом такой ртутно-каломелевый электрод по-

называет напряжение приблизительно, но не точно в 0,56 вольт; однако по предложению Оствальда условились считать его имеющим ровно 0,5600 вольт напряжения. Если же теперь мы эту систему нормального ртутно-каломелевого электрода соединим с помощью сифонной трубки с нормальным раствором, содержащим ионы какого-нибудь металла, и в этот раствор опустим электрод, представленный пластинкой из этого же металла, мы можем измерить напряжение этого нового испытуемого электрода. Мы получаем при этом, так сказать, лишь относительную величину напряжения этого электрода по сравнению с нормальным ртутно-каломелевым электродом. Более точные исследования *Palmaer'a* ¹⁾, *Billitzer'a* ²⁾ и других исследователей заставили однако усумниться в точности и в самой возможности установления как абсолютно нулевой точки потенциала, так равно установления и измерения потенциала ртутно-каломелевого электрода,—и вот по этой причине по предложению Нернста условились для установления относительной величины потенциала отдельных электродов из разных металлов, исходить из условного нулевого потенциала, и таким условным нулевым потенциалом согласились принять потенциал электрода из платиновой пластинки, погруженной одним концом в газообразный водород при 1 атмосфере давления, а другим концом в нормальный раствор ионов Н'. Если с таким так называемым нулевым водородным электродом сравнить нормальный 1n-KCl-ртутно-каломелевый электрод, последний имеет потенциал равный $E_n = +0,286$ вольт.

Таким образом потенциал всякого какого-нибудь другого отдельного электрода E_n , определенный по сравнению с описанным выше водородным электродом, потенциал которого принят условно равным нулю, равен потенциалу того же электрода E_c , определенному по ртутно-каломелевому электроду, +0,286 вольт, если при этом все сравниваемые электроды взяты при 18°C:

$$E_n = E_c + 0,286 \text{ Volt}$$

Так как по сравнению с абсолютно нулевым потенциалом 1n-KCl-ртутно-каломелевый электрод, мы знаем, имеет потенциал, равный +0,56 вольт и, наоборот, абсолютно нулевой по-

¹⁾ Palmaer, Zeitschr. f. phys. Chemie, 25,265 (1898).

²⁾ Billitzer, Zeitschr. f. phys. Chemie, 48,513 (1904).

тенциал по отношению к ртутно-каломелевому равен $-0,59$ вольт, то, стало быть, нулевой водородный электрод по сравнению с абсолютно нулевым имеет потенциал равный $-0,560 + 0,286 = -0,274$ вольт.

Следовательно, ясно, что

$$E_n = E_{\text{absolut}} - 0,274 \text{ вольт,}$$

т. е. что потенциал какогонибудь отдельного электрода, определенный по сравнению с нулевым водородным потенциалом, равен потенциалу, определенному по абсолютному нулевому потенциалу, минус $0,274$ вольт.

Приведем теперь таблицу напряжений или потенциалов отдельных электродов из разных металлов и некоторых из металлоидов, составленную по наиболее точным измерениям *R. Abegg*'ом, *Fr. Auerbach*'ом и *R. Lütther*'ом¹⁾. Все соответственные измерения сделаны при комнатной температуре 18°C , причем электрод из испытуемого металла опускался в нормальный раствор какой-нибудь соли, обыкновенно сернокислой, того же металла. Исходным нулевым потенциалом, по отношению к которому определялся потенциал данного электрода, взят потенциал водородного электрода.

Таблица напряжений металлов.

Металл	Нов	Потенциал E_n	Металл	Нов	Потенциал E_n
K	K ⁺	-3,2	Ni	Ni ⁺⁺	-0,22
Ba	Ba ⁺⁺	-2,8	Pb	Pb ⁺⁺	-0,12
Na	Na ⁺	-2,8	Sn	Sn ⁺⁺	-0,10
Sr	Sr ⁺⁺	-2,7	Fe	Fe ⁺⁺⁺	-0,04
Li	Li ⁺	-2,7	Sb	Sb ⁺⁺⁺	+0,1
Ca	Ca ⁺⁺	-2,5	Bi	Bi ⁺⁺⁺	+0,2
Mg	Mg ⁺⁺	-1,55	As	As ⁺⁺⁺	+0,3
Mn	Mn ⁺⁺	-1,00	Cu	Cu ⁺⁺	+0,34
Zn	Zn ⁺⁺	-0,76	Co	Co ⁺⁺	+0,4
Zr	Zr ⁺⁺⁺	-0,60	Cu	Cu ⁺	+0,51
Cr	Cr ⁺⁺⁺	-0,50	Ag	Ag ⁺	+0,80
Fe	Fe ⁺	-0,43	Pb	Pb ⁺⁺⁺	+0,8
Cd	Cd ⁺⁺	-0,40	Pd	Pd ⁺⁺	+0,82
In	In ⁺⁺⁺	-0,35	Hg	Hg ⁺	+0,86
Tl	Tl ⁺	-0,32	Au	Au ⁺⁺⁺	+1,3
Co	Co ⁺	-0,29	Au	Au ⁺	+1,5

¹⁾ R. Abegg, Fr. Auerbach, R. Luther. *Electromotrische Kräfte* Abhandlung der Bunsengesellschaft, № 5 (1911)

Приведем также таблицу напряжений для некоторых металлоидов. Эта таблица была составлена несколькими способами, а, именно, по напряжению разложения соединений, содержащих соответствующие ионы, которые при этом разложении выделяются обратно в виде электронейтральных молекул или агрегатов.

Таблица напряжений металлоидов.

Ион	Электр-нейтр. молекулы	Потенциал „В.“
S ²⁻	S твора.	-0,58
H ₂ газообр.	2H	0,00
4OH ⁻	O ₂ газ. + 2H ₂ O	+0,41
2I ⁻	I ₂ тверд.	+0,54
Cl ₂ газ. + 2OH ⁻	2ClOH	+0,85
2 Br ⁻	Br ₂ жид.	+1,08
O ₂ газ. + 2OH ⁻	O ₃ газ. + H ₂ O	+1,1
2 H ₂ O	O ₂ газ. + 4H ⁺	+1,22
2 Cl ⁻	Cl ₂ газ.	+1,35
O ₂ газ. + H ₂ O	O ₃ газ. + 2H ⁺	+1,9
2 H ⁺	H ₂ газ.	+1,9

Приведенные в таблице цифры представляют собой наиболее достоверные из установленных ныне значений для отдельных потенциалов, которые электроды из разных элементарных тел показывают по отношению к нормальному раствору, содержащему эквивалентное количество какого-либо химического соединения данного элементарного тела на один литр растворителя. Но надо сказать, что выбор таких нормальных концентраций растворов для установления сравнительных численных значений потенциалов для электродов из разных элементарных тел, нельзя считать вполне удовлетворительным. Мы знаем, в молярных, как равно и в нормальных растворах разных ионогенов отнюдь нельзя предполагать полной диссоциации или хотя бы одинаковой степени диссоциации соответствующих молекул. Таким образом, например, в молярном растворе KCl диссоциируют 76% всего количества молекул, а в молярном растворе ZnSO₄ всего — 18%. Нет никакой возможности получить, например, нормальный раствор ZnSO₄, который бы содержал в литре 82,5 грамма, т. е. грамм-эквивалент свободных ионов Zn²⁺, и поэтому нельзя соотношение между упругостью растворения металлического цинка и осмотическим давлением свободных ионов Zn²⁺ со-

ответственно сравнивать с соотношением между упругостью растворения других элементарных тел и осмотическим давлением эквивалентных количеств их свободных ионов. Не совсем поэтому правильно устанавливать сравнительное суждение о потенциалах электродов из разных элементарных тел по электродам, опущенным в соответствующие молярные или нормальные растворы.

Обратим еще раз внимание на то, что при выраженных в вольтах численных значениях потенциалов отдельных электродов из разных элементарных тел, которые указаны в приведенной выше таблице, мы видим в одних случаях знак —, в других знак +. Знаки эти обозначают, что, когда мы погружаем электроды из разных элементарных тел в нормальные растворы, содержащие ионы этих же элементарных тел, в одних случаях, например, при электродах из Zn, Cd или Fe упругость растворения больше, чем осмотическое давление, и в этих случаях до установления равновесия с электрода переходит в раствор атомов и образуется новых ионов больше, чем этих последних оседает обратно на электрод из раствора вследствие присущего последнему осмотического давления его ионов. Как мы уже знаем, при переходе в ионное состояние эти атомы освобождают электроны, собирающиеся обратно на пластинке электрода, вследствие чего в этом случае при установлении равновесия такой электрод получает отрицательный заряд. В других же случаях при электродах, например, из Co, Ni, Pb, Cu, Ag и т. д., наоборот, под влиянием осмотического давления на электроды оседает ионов больше, чем их образуется из уходящих в раствор и переходящих в ионы атомов. Эти оседающие из раствора на электрод ионы, переходя в атомное электронейтральное состояние, снимают с поверхности пластинки электрода электроны, и она поэтому получает положительный заряд.

Теперь мы без труда уже можем себе
 Напряжение тока. отдать отчет в том, как определить величину напряжения или так называемую
 Элемент Даниэля и электродвижущую силу образующегося в
 его напряжение. гальваническом элементе тока. Представим себе, что мы взяли пластинку из Zn, которую опустили в нормальный раствор цинкового купороса $ZnSO_4$, и другую пластинку из кадмия, которую опустили в нормальный же раствор сернокислого

кадмия $CdSO_4$. Как мы можем видеть в приведенной выше таблице, разность потенциалов между цинковой пластинкой и нормальным раствором $ZnSO_4 = -0,76$, разность же потенциалов между кадмиевой пластинкой и нормальным раствором $CdSO_4 = -0,40$. Нетрудно определить, какова будет разность потенциалов между цинковой пластинкой и кадмиевой. Соединим обе пластинки, т.-е. цинковую и кадмиевую металлической проволокой, по которой, как по хорошему проводнику электричества, легко передвигаются электроны. Естественно, будет иметь место стремление к выравниванию напряжений на обоих электродах, т.-е. получится ток, и легко понять, что ток электронов пойдет по проволоке от цинковой пластинки, где напряжение отрицательных электронов больше, к кадмию, где это напряжение меньше, и что напряжение тока будет равняться разности напряжений на обеих пластинках, т.-е. в данном случае оно равно: $[-0,76] - [-0,40] = -0,36$ вольт.

Еслиб мы вместо кадмиевой взяли пластинку из меди, напряжение равнялось бы: $[-0,76] - [+0,34] = -1,0$ вольту. Последний случай мы имеем в так называемом элементе, *Даниэля*. Мы получаем в таком элементе непрерывный ток потому, что по мере того, как выравниваются напряжения на обоих электродах, новое количество атомов Zn поступает в раствор. Эти атомы опять диссоциируют на ионы и электроны; эти последние опять собираются на цинковой пластинке, и на этой последней вновь устанавливается прежнее напряжение. Далее вновь имеет место уравнение напряжений и т. д., и т. д., пока только есть еще сколько-нибудь непрореагировавшего металла на цинковой пластинке и ионов Cu^{++} в растворе медного купороса. Из этого раствора ионы Cu^{++} выделяются и оседают в виде электронейтральных атомов вследствие присоединения к ним отрицательных электронов с медной пластинки, получающей их в свою очередь от цинковой. Таким образом, благодаря непрерывному изменению электрического равновесия на обеих пластинках и будет происходить непрерывный гальванический ток. И гальванический элемент, таким образом, является машиной, где, например, в случае элемента Даниэля определенная порция энергии, присущей цинку, превращается в энергию движущихся электронов, при чем более богатый внутренней химической энер-

гней электронейтральный Zn превращается в менее богатый энергией ион Zn^{++} , и наоборот ион Cu^{++} обращается в нейтральный атом Cu. Вот избыток энергии, выделяемой из Zn, по сравнению с энергией, приобретаемой Cu, и дает нам ту свободную электрическую энергию, которую мы наблюдаем в виде энергии гальванического тока. Нетрудно понять, что чем дальше отстоят один от другого два элемента в приведенной выше таблице, указывающей потенциал каждого элемента, когда он опущен в нормальный раствор его ионов, тем напряженнее будет тот гальванический ток, который эти два элемента дадут, если из них образовать гальванический элемент.

Определение напряженности ионов, являющихся восстановителями и окислителями.

Обратим внимание, что в приведенной выше таблице потенциалов порядок следования одного элемента за другим тот же, что в так называемом *ряду напряжений* элементов, который мы приводили раньше и который мы могли составить по соответствующим тепловым эффектам в дополнение к системе Менделеева. По этому ряду напряжений, мы знаем, можно судить о целом ряде свойств элементов: о том, какой элемент вытеснит другой элемент из его соединений, какой элемент легче соединяется с кислородом воздуха, т.-е. насколько „благороден“ каждый элемент и т. д. Мы видим теперь, откуда взялось и самое название *ряда напряжений*, и мы понимаем теперь изо всего изложенного, что напряжение или потенциал отдельного электрода, образуемого пластинкой из какого либо металла, как равно и все химические и разные другие свойства такой металлической пластинки всецело зависят, как выяснено выше, во первых от ее упругости растворения, зависящей в свою очередь от свойств агрегата из атомов этого металла, и во вторых, и притом в гораздо большей еще степени, от напряжения электронов на самих этих атомах. Таким образом, величины потенциалов, выраженные в приведенной выше таблице в вольтах напряжения, дают в то же время числовую характеристику свойств атомов соответствующего элементарного тела вообще.

Но важно добавить, что мы аналогично можем определить напряжение электронов и, следовательно, общий характер не одних только электронейтральных атомов, но также и таких готовых ионов, которые обладают еще способностью

увеличивать или уменьшать количество своих зарядов без обязательного превращения при этом в электронейтральные атомы. Метод определения напряжения электронов на ионах мало чем отличается от указанного метода определения напряжения или потенциала отдельных электродов, образуемых пластинками из электронейтрального металла. Пусть нам желательно определить напряжение, например, второй пары электронов на ионе Sn^{++} , способном, как мы знаем, образовать ион Sn^{++++} . В этом случае мы должны взять раствор, содержащий исследуемые ионы Sn^{++} , например, раствор SnCl_2 и в этот раствор опустить электрод из платины или угля. Другой электрод может быть взят из какого либо электронейтрального металла, например, из Cu и этот последний может быть погружен в пористый сосуд, содержащий раствор, например, CuSO_4 . Потенциал этого второго электрода нам известен. Если опустить этот пористый сосуд, содержащий раствор CuSO_4 в другой сосуд, содержащий раствор SnCl_2 , и соединить оба электрода, образуется гальванический ток, так как срывающаяся с каждого иона Sn^{++} вторая пара электронов образует на платиновой пластинке, служащей электродом, отрицательный заряд. Вещество платинового или угольного электрона вследствие очень малой упругости растворения платины или угля, не влияет или влияет в очень ничтожной степени на потенциал электрода, и он вполне зависит от напряжения второй пары электронов на ионах Sn^{++} . По напряжению образующегося тока и по известному нам ранее отдельному потенциалу медного электрода мы можем определить напряжение второй пары электронов на ионах Sn^{++} .

Так как ион Sn^{++} является одним из так называемых *восстановителей*, то мы, определяя таким образом напряжение второй пары его электронов, получаем возможность количественно судить об его так называемой *восстановительной способности*. Совершенно аналогично мы можем судить и об *окислительной способности* разных окислителей. Если бы мы, например, пожелали количественно определить окислительную способность иона Cr^{++++} , мы должны были бы опустить в раствор, например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, содержащий ион Cr^{++++} индифферентный электрод, например, угольный, а другой электрод взять из металла, например, цинка, обладающего относительно большими упругостью растворения и диссоциа-

цией атомов его на ионы Zn^{++} , которые уходят в раствор, и электроны, которые собираются на электроде. По образующемуся гальваническому току можно определить потенциал угольного электрода, зависящий в этом случае только от ионов Cr^{++++} , и таким образом мы можем количественно судить об окислительной способности этого окислителя.

Укажем при этом, что иногда вместо простого угольного электрода, опущенного в раствор, содержащий испытуемые ионы, берут электрод, образованный из цементированной сухой смеси угля и соединения, содержащего испытуемые ионы, например, электрод из угля и MnO_2 ; иногда берут прямо пластинку из одного спрессованного соединения, содержащего испытуемые ионы, например, пластинку из PbO_2 .

Таблица напряжений

высших зарядов отдельных ионов.

Нижшая степень окисления.	Высшая степень окисления.	Потенциал e^h
Cr^{++}	Cr^{+++}	-0,4
V^{++}	V^{+++}	-0,2
Ti^{++}	Ti^{+++}	-0,04
Cu^+	Cu^{++}	+0,17
Fe^{++}	Fe^{+++}	+0,75
Au^+	Au^{+++}	+1,2
Tl^+	Tl^{+++}	+1,24
$Cr^{+++} + 4H_2O$	$CrO_4^{--} + 7H^+$	+1,3
$Mn^{++} + 2H_2O$	MnO_2 тверд +4H	+1,35
$Pb^{++} + 2H_2O$	PbO_2 тверд +4H	+1,44
$Mn^{+++} + 4H_2O$	$MnO_4^+ + 8H^+$	+1,52
Ce^{+++}	Ce^{++++}	+1,6
MnO_2 тверд +2H ₂ O	$MnO_4^+ + 4H^+$	+1,63
Pb^{++}	Pb^{++++}	+1,8
Co^{++}	Co^{+++}	+1,8

Как ни просто на первый взгляд должно быть определение напряжения электронов на ионах, являющихся восстановителями или окислителями, однако, приведенную таблицу напряжений восстановителей и окислителей далеко нельзя считать удовлетворительной. Затруднения, с которыми приходится считаться, когда мы желаем использовать подобную таблицу для суждения о ходе химического процесса или о напряжении тока, заключаются в том, что величины этих напряжений, выражае-

мы тоже в вольтах, должны изменяться от целого ряда причин. Мы уже знаем, что изменение концентрации существенно изменяет и величину напряжения электронов на ионах, являющихся восстановителями или окислителями; изменение температуры также неизменно влияет на величину напряжения электронов. Казалось бы, что для установления таблицы напряжений восстановителей и окислителей мы должны бы только выбрать одинаковые для всех них концентрации и температуру. Однако, это не совсем так: и при одинаковых концентрации и температуре не может быть речи об одинаковой диссоциации молекул разных окислителей или восстановителей, а, ведь, для определения напряжений, о которых мы говорим, значение имеет концентрация, именно, отдельных свободных ионов, а не целых молекул.

Но дело установления сравнительной таблицы напряжений восстановителей и окислителей еще осложняется от того, что величина напряжения зависит в значительной степени от состава той молекулы, в которую входит тот ион, который только и теряет или получает новые электроны из своей системы. Например, окислительное напряжение иона N^{++++} в молекуле KNO_3 равно $+0,577$ вольт, а в молекуле HNO_3 оно равно $+0,697$. В этом случае причина лежит прежде всего в разной степени легкости распада этих молекул. Величина напряжения часто зависит также и от тех других веществ, которые могут находиться в том же растворе, где имеются те ионы, что служат окислителями или восстановителями. Таким образом, когда мы, например, определяем напряжение второй пары электронов на ионе Sn^{++} , являющимся типичным восстановителем, имеет существенное значение, имеем ли мы этот ион в кислом растворе или в щелочном, т.-е. присутствуют ли в том же растворе, например, соляная кислота или едкий калий. В первом случае платиновый электрод, опущенный в раствор, получает потенциал в $-0,861$ вольт, во втором всего в $-0,064$ вольт, причем в обоих случаях определения сделаны при концентрации $SaCl_2$, равной $\frac{1}{5}$ моля в литре и при температуре в $18^\circ C$.

На подобное влияние таких, так сказать, побочных реагентов, или, вернее, отдельных ионов таких побочных реагентов, в данном случае ионов H^+ или OH^- , мы указывали в свое время, когда рассматривали разные случаи реакций

окисления или восстановления. Мы уже знаем, что роль ионов этих побочных реагентов заключается в том, что они облегчают с одной стороны распад молекул взятых окислителей или восстановителей, а равно тех сложных ионов, в состав которых входят те простые ионы, которые и должны только изменять свой заряд; с другой стороны эти побочные ионы облегчают и ускоряют образование новых молекул, являющихся продуктами реакций, и предопределяют их состав.

Приведем теперь таблицу напряжений восстановителей и окислителей, которую все-таки удалось составить при концентрации, равной во всех случаях приблизительно $\frac{1}{6}$ моля в литре, и при температуре в 18°C . Цифры этой таблицы дают нам выраженную в вольтах величину и знак потенциала платинового или угольного электрода, опущенного в раствор соответствующего соединения:

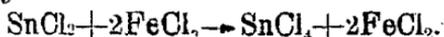
$\text{SnCl}_2 + \text{KOH}$	-0,861	Na_2HSO_4	+0,106
Na_2S	-0,651	Na_2SO_3	+0,158
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{KOH}$	-0,585	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	+0,432
$\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	-0,196	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	+0,502
$\text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{KOH}$	-0,086	KNO_3	+0,577
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	-0,064	FeCl_5	+0,678
K_3AsO_7	-0,054	HNO_3	+0,697
NaH_2PO_4	-0,044	HClO_4	+0,707
CuCl_2	-0,006	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	+0,337
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+0,016	HClO_3	+0,856
Na_2SO_3	+0,022	KClO_3	+0,929
Na_2HPO_4	+0,033	$\text{MnO}_2 + \text{KCl}$	+1,068
K_4FeCy_6	+0,034	KMnO_4	+1,203
FeSO_4 (нейтр.)	+0,073		

Мы видим, что в таблице этой указывается не тот или другой ион, напряжение электронов которого только и имеет значение в установлении потенциала электрода, опущенного в содержащий эти ионы раствор, но вместо них приводятся молекулы веществ, в состав которых только входят эти ионы. Из изложенного выше нам уже понятно, что напряжение элект-

трона, происходящее от одного и того же иона и должно изменяться в зависимости от того, какова та молекула, в которую ион этот входит. И вот по этим основаниям, правильно или неправильно, окислителями и восстановителями обыкновенно называют и эти целые молекулы, а не только те ионы, которые при реакции теряют или получают электроны.

При всем несовершенстве приведенной таблицы напряжений, она во многих случаях поможет нам отдать себе отчет с одной стороны в направлении и напряжении тех токов, какие должны установиться в гальванической цепи или элементе, содержащих такие восстановители или окислители, а с другой стороны таблица эта поможет лучше нам разбираться в разных реакциях окисления и восстановления, имеющих место между восстановителями и окислителями, которые указаны в этой таблице.

Возьмем, например, раствор двуххлористого олова SnCl_2 с опущенным в него платиновым электродом и поместим в сосуд с этим раствором еще другой пористый сосуд, содержащий раствор, например, хлорного железа FeCl_3 ; в этот последний раствор мы то же опустим платиновый электрод. Если мы теперь соединим проволокой оба электрода, мы получим ток. В приведенной таблице напряжений восстановителей и окислителей мы можем усмотреть, что электрод, опущенный в раствор SnCl_2 , зарядится отрицательно; например, SnCl_2 с примесью соляной кислоты дает напряжение электрода в $-0,064$ вольта. В то же время электрод, опущенный в раствор FeCl_3 , зарядится положительно с потенциалом в $+0,678$ вольт. Естественно, что при соединении двух таких электродов должен получиться ток электронов, идущий по соединяющей электроды проволоке от хлористого олова к хлорному железу, причем постепенно все ионы Sn^{++} хлористого олова перейдут в ионы Sn^{+++} , а ионы Fe^{+++} из хлорного железа перейдут в ионы Fe^{++} . Освобождающиеся из хлорного железа ионы Cl^- перетянутся через пористые стенки сосуда, содержащего хлорное железо, во внешний сосуд с SnCl_2 , и в результате получится химический процесс, выражаемый формулой:



Мы видим, будет иметь место обычный процесс окисле-

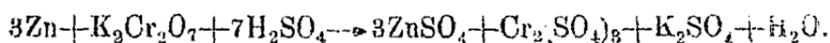
ния и восстановления, но сопровождающийся в данном случае гальваническим током. Включенный в цепь вольтметр покажет нам напряжение тока, которое будет равно разности потенциалов обоих электродов, и, именно, — 0,742 вольт. Легко понять, что по этому же показанию вольтметра мы можем составить себе суждение и об напряжении химической реакции окисления и восстановления, имеющей тут место. Мы можем, зная по таблице знак и величину электродного потенциала каждого отдельного соответствующего иона, — предусмотреть, от какого иона и к какому будут переходить электроны при взаимодействии, т.-е. какой ион будет окисляться и какой в то же время восстанавливаться, а равно — с каким напряжением каждый раз будет происходить такой процесс окисления и восстановления.

Если же мы возьмем гальваническую цепь из тех же, например, двух платиновых электродов, но опущенных в разделенные пористой перегородкой растворы не SnCl_2 и FeCl_3 , а, наоборот, SnCl_4 и FeCl_2 , мы при соединении электродов, конечно, не получим никакого тока. Но мы на основании всего изложенного выше без труда поймем, что, если мы эту гальваническую цепь соединим с каким-нибудь источником тока, а именно электрод, опущенный в раствор SnCl_4 соединим с отрицательным полюсом источника тока, а опущенный в раствор FeCl_2 — с положительным, то произойдет обратный, чем в приведенном выше случае, процесс, и, именно, ион Fe^{2+} увеличит свой положительный заряд и перейдет в ион Fe^{3+} , т.-е. окислится, а ион Sn^{4+} уменьшит свой положительный заряд и перейдет в Sn^{2+} , т.-е. восстановится. Мы понимаем, что ток, который при этом действует, не может иметь напряжение меньшее, чем — 0,742 вольт, т.-е. чем напряжение тока, который получается при соединении электродов, опущенных соответственно в растворы SnCl_2 и FeCl_3 .

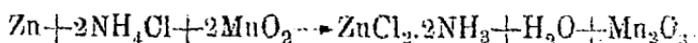
Элементы Бунзена
и Лекланше. Аккумуляторы.

Мы теперь на основании изложенного легко разберемся в химических процессах, имеющих место в общеизвестных и наиболее в общежитии распространенных гальванических элементах *Бунзена и Лекланше*, и вместе с тем легко определим направление и напряжение образующихся в них гальванических токов.]

В элементе Бунзена, измененном *Шоггендорфом*, один электрод берется цинковый, другой — угольный и оба опускаются в смесь серной кислоты и двуххромового калия $K_2Cr_2O_7$. Цинковый электрод, выпуская в раствор ионы Zn^{++} , сам получает отрицательный заряд; при соединении обоих электродов электроны с цинкового электрода переходят по проволоке к угольному электроду и от него к шестизарядным ионам Cr^{++++} , которые при этом раскисляются в трехзарядные ионы Cr^{+++} . Зная напряжение цинкового электрода по первой таблице напряжений металлических электродов и зная с другой стороны по таблице напряжений окислителей и восстановителей напряжение индифферентного угольного электрода, опущенного в образующийся тут, вследствие действия H_2SO_4 на $K_2Cr_2O_7$, раствор двуххромовой кислоты $H_2Cr_2O_7$, мы легко можем определить напряжение образующегося тока и напряжение происходящей тут реакции, которая может быть выражена следующей эмпирической формулой:

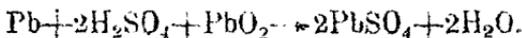


В элементе Лекланше, измененном *Барбье*, пластинка из цинка, образующая один электрод, опускается в раствор NH_4Cl ; другой электрод берется из спрессованной смеси MnO_2 и кокса или графита, сцементированной смолой и небольшим количеством серы. Цинк и тут, образуя ионы Zn^{++} , получает отрицательный заряд. Раствор хлористого аммония, который легко распадается прежде всего на NH_3 и HCl , содержит ионы N и Cl . При замыкании элемента, т. е. при соединении металлическим проводником обоих электродов, электроны с цинка переходят к MnO_2 другого электрода, причем ион Mn^{++++} раскисляется в Mn^{+++} и в результате получается химический процесс, который может быть изображен следующей формулой:



Очень важный и распространенный на практике вид гальванического элемента мы имеем в так называемых *аккумуляторах* или *собирателях* электричества (Рис. 45). Электро-

дами в аккумуляторах служат свинцовые пластинки или сетки, опущенные обе в раствор серной кислоты. Свинцовые пластинки или сетки покрыты одна губчатым слоем свинца, другая — слоем перекиси свинца PbO_2 . При соединении обеих пластинок или электродов аккумулятор дает гальванический ток. Электрод, покрытый губчатым свинцом, при этом высылает в раствор ионы Pb^{++} и получает сам отрицательный заряд. С него электроны по соединяющей оба электрода проволоке переходят к перекиси PbO_2 ; ионы Pb^{++} , входящие в состав этой последней, при этом раскисляются в ионы Pb^{+} . Оба иона Pb^{+} , появляющиеся таким образом у обоих электродов, с ионами SO_4^{--} серной кислоты образуют осадки $PbSO_4$, а освобождающиеся из перекиси ионы O^{--} с ионами H^{+} серной кислоты образуют воду. Таким образом весь происходящий тут химический процесс выражается следующей эмпирической формулой:



Таким образом, как выражаются, аккумулятор *разряжается* и дает непрерывный ток до тех пор, пока истратится весь запас PbO_2 и оба электрода сделаются совершенно одинаковыми, т.е. будут состоять из свинца, покрытого слоем образующегося при процессе $PbSO_4$.

Но интересно разобрать и обратный процесс, когда, как выражаются, аккумулятор *заряжается*. Для этой цели оба электрода соединяют с динамо-машиной или другим источником тока и пропускают ток в обратном прежнему току направлении. Прежний отрицательный электрод соединяют с отрицательным полюсом динамо-машины, прежний положительный — с положительным. Ионы Pb^{++} из $PbSO_4$, осевшего прежде при разряде на отрицательном электроде, раскисляются, т.е., получив два электрона, переходят в электро-нейтральные атомы Pb , в то же время ионы Pb^{++} на другом

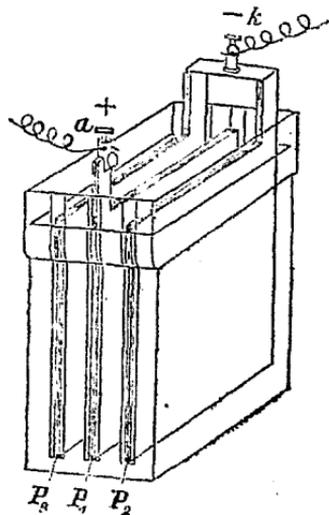


Рис. 45.

электроды окисляются в Pb^{IV} . Освобождающийся ион SO_4^{--} из $PbSO_4$, из которого Pb^{II} перешел в электронейтральный Pb , теперь присоединяется к образующемуся на другом электроде иону Pb^{IV} и образует непрочное соединение $Pb(SO_4)_2$, которое распадается вследствие гидролитического действия воды на перекись PbO_2 и $2H_2SO_4$. Таким образом аккумулятор возвращается в то же состояние, в котором он был до разряда. Он, как выражаются, теперь вновь *заряжен*.

Мы уяснили себе таким образом, что можем наперед установить напряжение или так называемую *электродвижущую силу* тока по известным уже нам потенциалам отдельных электродов,

Связь электрических потенциалов с тепловыми эффектами элементов.

входящих в состав данного гальванического элемента. Легко понять, что, исходя из таких же потенциалов, соответствующих двум каким-либо элементарным телам, атомы которых образуют молекулу определенного бинарного соединения, мы можем также наперед установить и так называемое *напряжение разложения* данного соединения. Мы в соответствующем месте видели, что такие напряжения разложения устанавливаются обыкновенно ощупью экспериментальным путем, теперь нетрудно понять, что мы можем их определить и теоретически. Ясно, что, если мы желаем, действуя током, разложить какую-нибудь соль, например $ZnCl_2$, и из ее раствора в воде выделить отдельно электронейтральный Zn и электронейтральный Cl , — мы должны разрядить оба сорта ионов, на которые в растворе по мере хода процесса распадаются молекулы этой соли. Действуя током, мы должны насадить обратно на ионы Zn те электроны, что в свое время атомы Zn потеряли, и одновременно оторвать от ионов Cl те электроны, что они в свое время получили. Мы должны при этом как бы прижать электроны к ионам Zn^{II} с напряжением, не меньшим того напряжения, с каким с того же цинка срывались электроны, когда цинк этот в виде цинковой пластинки входил, например, в состав какого-нибудь гальванического элемента. Точно так же для того, чтоб оторвать от ионов Cl приобретенные ими лишние электроны, мы должны действовать током не меньшего напряжения, чем то напряжение, что обнаруживал бы электронейтральный Cl , когда он вместе с платиновой, например, пластинкой

являлся положительным полюсом какого-нибудь гальванического элемента. При этом мы не должны однако терять из вида, что все соответствующие напряжения или потенциалы установлены для нормальных растворов, для других же концентраций ионов соответствующий им потенциал изменяется согласно выражению, установленному Нернстом, т. е. выражению:

$$E = \frac{R}{nF} \lg \frac{C}{c}$$

Таким образом для одновременного разряжения обоих сортов ионов, образуемых данной солью $ZnCl_2$, мы должны действовать током, напряжение которого равно сумме тех двух потенциалов, что порознь соответствует обоим тем видам элементарных тел, из коих образовывались ионы, входящие в состав молекулы подвергающегося электролизу соединения.

С другой стороны очевидно, что, если мы составим гальванический элемент, взяв один электрод из Zn и другой из платины, погруженной одним концом в газообразный Cl , а другим вместе электродом из Zn в какой-либо электролит. при действии этого элемента будет иметь место образование химического соединения и мы получим в растворе соль $ZnCl_2$. При этом естественно было бы предположить, что на получение энергии тока согласно с законом сохранения энергии должна быть затрачена вся та энергия, что выделяется или освобождается при том химическом процессе, что имеет тут место, т. е. в данном случае при образовании молекулы $ZnCl_2$. Следовательно, а priori электрическая энергия гальванического элемента должна бы равняться теплоте образования получающегося при работе гальванического элемента соединения. К этому выводу в середине прошлого столетия пришли Гельмгольц (1847 г.) и В. Томсон (Лорд Кельвин) (1851 г.), и это положение стало известно под названием правила Томсона. На целом ряде случаев это правило получило блестящее подтверждение, в частности на наиболее простых гальванических элементах, каковы элемент Даниэля или элемент *Wetstone'a* и многие другие. Таким образом считалось установленным, что энергия гальванического тока $F'E = U$, где F есть константа Фарадея (=96540 кулонов), соответствующая количеству электричества, что

выделяется грамм-эквивалентом элементарного тела, составляющего один электрод гальванического элемента, и переходит при действии гальванического элемента к другому его электроду, E равно напряжению образующегося при этом тока, а под U разумеется энергия, равная теплоте образования получающегося при действии гальванического элемента химического соединения. Из этого выражения легко вычисляется напряжение или электродвижущая сила тока, а именно:

$$E = \frac{U}{F},$$

при чем энергию или теплоту образования U , обыкновенно указываемую в калориях, конечно, необходимо перечислить в единицы электрической энергии, для чего соответствующую теплоту образования U надо разделить на электрический эквивалент тепла, т.е. на 0,239¹⁾. Так как F , как мы уже знаем, всегда равно 96540 кулонам, то из выражения

$E = \frac{U}{F}$ легко вычисляется в вольтах напряжение гальванического тока:

$$E = \frac{U}{0,239.96540} = \frac{U}{23046} \text{ вольт.}$$

Если же U будет выражено не в обыкновенных малых калориях, а в малых водородных калориях, знаменатель в выведенном нами выражении должен быть разделен на 3,375.1000; тогда вместо 23046 мы получим 6,8 и выражение

$$E = \frac{U}{23045} \text{ изменится в } \frac{U}{6,8}.$$

Однако вскоре обнаружен был ряд случаев, которые противоречили правилу Томсона и которые при подобном пересчете тепловой энергии в электрическую при определении напряжения тока E давали величину большую или меньшую, чем определялось в действительности на опыте.

При этом в первом случае элемент при своей работе нагревался, а во втором — наоборот охлаждался, т.е. в последнем случае кроме энергии, соответствующей тому хими-

¹⁾ 1 вольт-кулон = 0,239 мал. калор.

ческому процессу, что имел место в гальваническом элементе, на образование тока частью шла и энергия из внешней среды и из всей системы гальванического элемента, которая поэтому и охлаждалась; в первом же случае, наоборот, не вся энергия химического процесса уходила на образование тока, и частью уходила на нагревание системы, и частью же уходила в окружающую среду.

И вот только в начале 80 х годов прошлого столетия Гельмгольцу удалось теоретически установить соотношение между теплотой образования получающегося при действии элемента химического соединения и электрической энергией, выделяемой им в виде тока и, следовательно, установить соотношение между теплотой образования соединения и электродвижущей силой элемента. В основе соображений Гельмгольца лежали выводы из термодинамики. По закону сохранения энергии или, иначе, по первому закону термодинамики, следует, что:

$$U = A - Q,$$

где под U разумеется вся энергия, какой обладает система, под A —количество произведенной ею работы, а под Q — количество поглощенного системой извне или выделенной ею во вне тепла. По второму же закону термодинамики, основанному на законе рассеяния энергии, следует, что:

$$A = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_2},$$

где под A и Q разумеется то же, что прежде, под T_1 —температура одного из двух тел при начальном состоянии системы, под T_2 —температура второго тела той же системы и всей системы в наличном ее состоянии, т.е. после того как системой произведена была работа A . Из этого выражения следует, что, если процесс, имеющий место в системе, сводится исключительно как бы к переходу или транспорту тепла, при котором некоторое количество тепла Q от одного тела, имеющего температуру T_1 , переходит к другому телу, доводя его и всю систему до более низкой температуры T_2 , то процесс этот может при этом произвести работу A , рав-

ную $Q \frac{T_1 - T_2}{T_2}$, т.-е. работа A пропорциональна прежде всего количеству переходящего при процессе тепла Q , далее пропорциональна не T_1 , т.-е. не температуре тела, отдающего тепло, а $T_1 - T_2$, т.-е. разнице между температурой T_1 этого первого тела и температурой T_2 , какая установится в системе после процесса, и наконец работа A обратно пропорциональна T_2 , т.-е. той температуре, что установится в системе после работы. И некоторая часть тепла при этом пропадает для работы системы, уходя на излучение, теплопроводность, на нагревание тела, имевшего более низкую температуру и т. д. Таким образом та доля тепловой энергии, что полностью дает работу, находится в простой зависимости от разницы между начальной температурой тела отдающего тепло и конечной температурой системы.

Из обоих приведенных выражений $U = A - Q$ и $A = Q \frac{T_1 - T_2}{T_2}$

можно вывести одно общее выражение, если второе из них взять для случая, когда имеет место бесконечно малое изменение температуры, дающее, конечно, и бесконечно малую работу. В высшей математике такие минимальные значения называются *дифференциалами* и обыкновенно обозначаются буквой d . Таким образом $T_1 - T_2$ мы обозначим dT , а соответствующую минимальную работу через dA . Тогда из второго из приведенных выражений будет следовать, что:

$$dA = Q \frac{dT}{T} \text{ и } Q = T \frac{dA}{dT}.$$

Но так как из первого выражения $U = A - Q$ следует, что $A - U = Q$, то, следовательно:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

Это последнее уравнение и получило название *уравнения Гельмгольца*.

Это свое уравнение Гельмгольц применил и к случаю работы гальванических элементов: в данном случае A , т.-е. свободной энергией системы является E , т.-е. электрическая

энергия, выделяемая элементом в виде тока, и уравнение Гельмгольца получает такой вид:

$$E - U = T \frac{dE}{dT}$$

Выражение $\frac{dE}{dT}$, представляющее собой зависимость энергии тока и, следовательно, электродвижущей силы элемента от температуры, называется *температурным коэффициентом гальванического элемента*.

И вот явился целый ряд исследователей, которые стали экспериментальным путем проверять применимость этого теоретически выведенного заключения Гельмгольца. Впервые такую проверку произвел *Chapski*¹⁾, которому удалось только, так сказать, качественно установить приложимость заключения Гельмгольца к гальваническому элементу *Warren de la Rue*²⁾. Он убедился, что теплота образования получающегося в результате процесса в этом элементе избытка $ZnCl_2$ за вычетом теплоты образования разлагающегося одновременно $AgCl$ — превышает энергию тока; кроме того Чапский убедился, что напряжение электродвижущей силы тока, действительно, с увеличением температуры системы падает, как то следует ожидать, исходя из рассуждений, связанных с приведенным нами выше уравнением Гельмгольца.

Далее *Gockel*³⁾, подробно исследовавший применимость этого уравнения Гельмгольца к целому ряду гальванических элементов, стремился подтвердить его уже количественно. Полученные им величины не всегда оказывались удовлетворительными. Однако ему удалось доказать, что для элемента Даниэля температурный коэффициент ничтожно мал, почему для него, равным образом по той же причине для многих других элементов, оказывается верным правило Томсона:

для элемента Даниэля $\frac{dE}{dT} = +0,000034$ вольт.

¹⁾ Chapski, Wied. Ann. 21, 209 (1884).

²⁾ $Ag, AgCl \parallel ZnCl_2 \text{ aq.}, Zn$.

³⁾ Gockel, Wied. Ann., 24, 618 (1885).

И только *H. Jahn* ¹⁾ удалось систематически на целом ряде элементов подтвердить качественно и количественно полную применимость уравнения Гельмгольца. Приведем некоторые из указанных им цифр:

		Теплота хим. проц.	Теплота тока.	Разн. в обеих тепл. по Гельмгольцу.	
				Найд.	Вычисл.
Cu, Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , Pb	17,53 Kal	21,68	-4,15	-4,78
Ag, Ag Cl	Zn Cl ₂ +100 H ₂ O, Zn	52,05	46,91	+5,14	+5,08
"	" Zn Cl ₂ + 50 H ₂ O, Zn	48,91	45,29	+2,62	+2,61
"	" Zn Cl ₂ + 25 H ₂ O, Zn	46,99	44,33	+2,66	+2,53
Ag, Ag, Br	Zn Br ₂ + 25 H ₂ O, Zn	39,76	38,28	+1,48	+1,33

Количественное подтверждение зависимости электродвижущей силы или напряжения тока от температуры установлено работой *Хрущева* и *Ситникова* ²⁾.

Естественным является вопрос, как же объяснить самую возможность существования различия в поведении разных элементов, приводящего к разным температурным коэффициентам, и как понять, почему при одной комбинации гальванического элемента напряжение тока может быть меньше вычисляемого из теплоты, имеющей место при действии элемента химической реакции, самый элемент разогревается и некоторое количество тепла выделяется вон из системы элемента, в других же случаях, наоборот, элемент охлаждается и напряжение тока больше того, какое можно бы ожидать из теплоты происходящей в гальваническом элементе при его действии реакции, и, наконец, в некоторых элементах, как в элементе *Даниэля*, не наблюдается ни разогревания, ни охлаждения элемента во время его действия, и его напряжение или электродвижущая сила совпадает с той, что можно вычислить из теплоты соответствующей химической реакции.

Выяснение различий в температурных коэффициентах гальванических элементов.

Выяснением этого вопроса занимался *Th. W. Richards* ³⁾

¹⁾ Jahn, Wied. Ann. 28, 21, 49 (1886).

²⁾ Хрущов и Ситников, Comptes Rendus, 108, 937 (1889).

³⁾ Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chemie, 42, 129.

и Van-t-Hoff ¹⁾, которые и показали, что температурный коэффициент гальванического элемента:

$$\frac{dE}{dT} = 0,$$

когда разница теплоемкостей продуктов до реакции и после = 0; если же, наоборот, теплоемкость продуктов реакции, имеющей место в гальваническом элементе, больше

теплоемкостей исходных тел, $\frac{dE}{dT}$ является величиной положительной, в противном же случае — отрицательной. Новейшими же работами в области учения о теплоемкости, основанными на теории квант М. Планка, и, именно, работами Einstein'a ²⁾, а также Nernst'a и Lindemann'a ³⁾, установлено что существует связь между теплоемкостью тела, представляющей собой изменение внутренней энергии W системы

с температурой T , т.е. равной $\frac{dW}{dT}$, в простейшем случае

например, между теплоемкостью какой либо одноатомной молекулы металла, и между во-1-х, абсолютной температурой T и, во-2-х — числом колебаний ν , коим характеризуется атом этого металла.

По уравнению, которое впервые было выведено Эйнштейном, теплоемкость атома при постоянном объеме

$$C_v = \frac{dW}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}$$

где e есть основание Неперова логарифма, ν — среднее число колебаний, которым характеризуется данный атом и которое может быть определено из оптических данных, T — абсолютная температура, при которой находится этот атом, а β есть константа равная $4,865 \cdot 10^{-11}$ и определяется из уравнения

$$h = \beta \frac{R}{N}$$

¹⁾ J. Van-t-Hoff, Boltzmann-Festschrift, стр. 235, Barth, Leipzig, 1904.

²⁾ Einstein, Ann. d. Phys. 22, 180 (1903).

³⁾ Nernst u. Lindemann, Zeitschr. f. Electroch. 17 817.

где h есть уже знакомый нам *квант действия* Планка, R — газовая константа и N — число Авогадро. Это последнее уравнение установлено Нернстом и оно между прочим еще лучше выясняет нам физический смысл константы h , о которой у нас была речь в предыдущем изложении.

Нерст и Линдемманн ¹⁾ несколько изменили приведенное выше уравнение Эйнштейна и при помощи своего уравнения теоретически вычислили теплоемкости разных элементарных тел. Опытная проверка вычисленных ими цифр для разных элементов и разных температур произведена была самим Нернстом и рядом его учеников (*Lindemann, Korst, Schimpf, Gaede* и друг.).

В бинарных молекулах колебания электронов уже несколько изменяют свой характер по сравнению с их колебаниями в тех отдельных атомах, что составляют эти молекулы. *K. Jellinek* ²⁾ высказывает мысль, что валентный электрон металла, переходящий к металлоидам, колеблется в системе этого последнего; с положительным же ионом связаны другого рода колебания или, как выражается Иеллинек колебания другого „такта“. К аналогичным выводам приходит и *Fr. Haber* ³⁾. Сообразно с изменениями в колебаниях электронов меняется и доля, приходящаяся на атом каждого данного элемента в теплоемкости бинарного соединения, в которое этот атом входит. И Нерст и его ученики вычислили на этом основании теплоемкости бинарных соединений, — и теоретически вычисленные теплоемкости для разных температур, например, таких солей, как KCl , $NaCl$ и т. п. прекрасно совпадают с найденными на опыте, как то особенно убедительно показал *A. Eucken* ⁴⁾.

Что же из всего этого следует? Следует то, что, стало быть, если при действии гальванического тока атомы одного элементарного тела переходят в раствор, образуя положительные ионы, которые в конечном итоге образуют химическое соединение с имеющимися в растворе отрицательными ионами, а положительные ионы, которые были в соединении с этими последними, выделяются вон из раствора в

¹⁾ Nernst u. Lindemann. Zeitschr. f. Electrochemie, 17, 817 (1911).

²⁾ K. Jellinek, Physik Chemie der Gasreactionen, стр. 390, Leipzig, 1913.

³⁾ Fr. Haber, Verhandl. d. deutsch. phys. Gesellsch., 13, 1117—1136. (1911).

⁴⁾ A. Eucken, Jahrb. d. Radioact. u. Electron. 8. 518, (1911).

виде электронейтральных атомов, — должна измениться и теплоемкость системы, а, если так, то как件нятно, что в одних случаях теплоемкость эта может сделаться больше, а в иных меньше, чем в исходных соединениях, и нам понятны и различия в температурных коэффициентах разных элементов, которые наблюдаются на опыте.

Нам теперь ясно, что возможны случаи, когда теплоемкости исходных тел в системе гальванического элемента равны или, вернее, почти равны теплоемкостям тел, составляющих систему элемента в результате его действия, как это имеет место в элементе Даниэля. В этом случае энергия тока должна равняться энергии, выделяющейся в результате происходящего при действии элемента химического процесса, и по разнице в теплотах образования исходных соединений и получающихся при действии элемента химических соединений, мы можем судить как об энергии тока, так и, следовательно, об его напряжении.

С другой стороны мы уже знаем, что и, наоборот, зная напряжение тока, мы можем определить и его энергию в вольт-кулонах, если выражение в вольтах напряжение тока умножим на $n \cdot F$, где n есть число электронов, переходящих при действии тока с отдельных атомов или ионов вещества, составляющего один электрод, к отдельным атомам или ионам вещества, составляющего другой электрод, а F есть константа Фарадея ($=96540$ кулонам). Так как энергия тока представляет собой разницу между энергиями, выделяемыми или поглощаемыми веществом отдельных электродов, равным образом, так как напряжение или потенциал тока равно разнице потенциалов отдельных электродов элемента, то件нятно, что мы можем по потенциалам отдельных электродов определить и соответствующую грамм-эквиваленту вещества каждого из электродов электрическую энергию. Для этого соответствующий отдельному электроду потенциал мы должны умножить на F , т.-е. на 96540 кулонов. Если мы полученную таким образом величину электрической энергии, выраженную, следовательно в вольт-кулонах, помножим на $0,239$, мы перечислим эту величину в грамм-калориях, а, если разделим полученное число грамм-калорий на $3,375 \cdot 1000$ мы получим энергию, соответствующую грамм-эквиваленту вещества отдельного электрода в малых водород калориях. Это-то

мы и делали, когда при составлении таблицы тепловых эффектов мы определяли тепловой эффект, соответствующий грамм-эквиваленту одного из элементарных тел, чтоб затем, пользуясь уже исключительно термехимическими данными, составить и всю приведенную в своем месте таблицу тепловых эффектов.

Мы должны теперь прибавить, чтобы еще более обобщить наши представления о гальванических токах, что, если мы возьмем два электрода из одного и того же металла и опустим их в раствор одного и того же ионогена, мы всетаки можем получить у обоих электродов различающиеся между собой электрические состояния, а вследствие этого при соединении обоих электродов проволокой мы можем получить гальванический ток. Легко понять, что, если оба электрода мы берем одинаковые, например, если они оба серебряные, если ионоген взят нами тот же, например, AgNO_3 , то, чтобы получить ток при соединении электродов, единственное, что мы должны сделать, это взять электролиты у обоих электродов или *разной концентрации* ¹⁾, или *разной температуры* ²⁾. В обоих случаях разности потенциалов между электродами и электролитами должны быть различные уже по одному тому, что осмотические давления ионов в электролите будут различные. Вследствие этого при соединении проволокой обоих электродов, когда произойдет выравнивание их электрических состояний, должен произойти ток. Обратим внимание, что тут появление и выделение электрической энергии мы должны объяснять превращением в электрическую энергию уже не химической энергии, а энергии объемной, которая в сущности, ведь, и лежит в основе осмотических явлений.

Полезно о концеп-
трационных и терми-
ческих целях.

Мы познакомились таким образом с сущностью гальванического тока; самое важное, что вытекает из выяснения этой сущности, заключается в том, что мы объединили три явления, которые раньше должны были нам казаться совершенно чуждыми одно другому: явления диссоциации ионо-

¹⁾ Ostwald u. Tower, Zeitschr. f. phys. Chemie, 20, 198.

Bjerrum, Zeitschr. f. phys. Chemie, 53, 428

Abegg u. Cumming, Zeitschr. f. Electrochemie, 13, 17.

²⁾ Duane, Wied. Ann., 65, 374.

генов в растворах, явления осмотические и явления гальванические как бы сроднились теперь в наших представлениях. Гениальная мысль о родстве между этими столь на первый взгляд разнохарактерными явлениями принадлежит *В. Нернсту*, впервые высказавшему ее около 30 лет назад. В настоящее время в освещении электронной теории она получает особую важность, так как она, объединяя множество разнородных явлений и процессов, сама является как бы неизбежным следствием наших электронных представлений. Мы из изложенного видим, что гальванический ток является следствием разной величины упругости растворения разных элементов, разной степени диссоциации их атомов на ионы и электроны, а также разной величины осмотических давлений, имеющих место в одинаковых растворах, содержащих соединения этих ионов. С другой стороны мы знаем, что все эти свойства элементов зависят от того или другого строения их атомов, от того или другого строения молекул из этих атомов и, наконец, от того или другого строения агрегатов из этих молекул.

Главнейшие из замеченных опечаток.

На стр. 23, строка 8 снизу:

Напечатано: которые, оказалось, несут

Следует: которые оказались несущими

На стр. 156, строка 28 сверху:

Напечатано: +15 мал. водор. кал.

Следует: +12 мал. водор. кал.

На стр. 162, в таблице тепловых эффектов:

Напечатано: Ва -19

Следует: Ва +19

На стр. 238, в конце страницы:

Напечатано: Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie.

Следует: Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie, 4, 372 (1889).

На стр. 272, вторая строка сверху:

Напечатано: 2 мал. водор. калорий.

Следует: 1 мал. водор. калория.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	<i>Стр.</i>
Предисловие ко 2-му изданию	3
Предисловие к 3-му изданию	5
Глава I. Химия, в связи с основными законами естествознания.	7
» II. Электрон и его свойства	18
» III. Электронная теория строения вещества	37
» IV. Ядерное строение атома	56
» V. Теория Бора	66
» VI. Молекула и ее образование	92
» VII. Термохимия и механохимия простейших химических соединений	125
» VIII. Химический процесс и равновесие	167
» IX. Учение о растворах	192
» X. Теория электролитической диссоциации	210
» XI. Химические реакции обменных разложений или реакции электростатические	235
» XII. Химические реакции окисления и восстановления или реакции электродинамические	254
» XIII. Реакции соединения и разложения	273
» XIV. Электролиз и гальванические токи	307