

УСПЕХИ

Институт Физики
Н. К. Зар.
№ 4449

ФИЗИЧЕСКИХ

НАУК



ПОД РЕДАКЦИЕЙ
П. П. ЛАЗАРЕВА
И
Э. В. ШПОЛЬСКОГО

ВЫПУСК

6

ТОМ ДЕВЯТЫЙ

1929



ГЛАВНАУКА
ГОСИЗДАТ



ПЕРИОДСЕКТОР
ГОСИЗДАТА

Москва
Ильинка, 3, тел. 4-87-19.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА

на 1930 год

НА ЖУРНАЛ

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Под редакцией
Б. М. Гессена, П. П. Лазарева и
Э. В. Шпольского

ДЕСЯТЫЙ ГОД ИЗДАНИЯ.

СОДЕРЖАНИЕ ВЫПУСКА I.

- Л. Мысовский. Экспериментальное изучение природы космических лучей.
 - П. Иордан. Гипотеза световых квантов.— История и современное состояние.
 - Ю. Харитон. О двух модификациях водорода.
 - С. Фриш. Оптические спектры и периодическая система элементов.
 - Р. Фаулер. Прохождение электронов сквозь поверхностные слои.
- Библиография.

ПОДПИСНАЯ
Ц Е Н А

ВЫХОДИТ 6 КНИГ В ГОД

НА ГОД—4 РУБ.,
НА 6 МЕС.—2 РУБ.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ: Периодсектором Госиздата, Москва, Ильинка, 3, тел. 4-87-19; Ленинград, пр. 25 Октября, 28, тел. 5-48-05; во всех магазинах и киосках Госиздата, в провинц. отделениях, филиалах и конторах у уполномоченных.

УСПЕХИ
ФИЗИЧЕСКИХ
НАУК

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
П. П. ЛАЗАРЕВА и Э. В. ШПОЛЬСКОГО

ТОМ ДЕВЯТЫЙ



ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ НАУЧН УЧРЕЖДЕНИЯМИ 1929 ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО



Серија № 1373

62 × 84 П. 21. Гиз М 38643/М.
Ленинградский Областной № 51679.
Тираж 2100.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Р. Милликэн и Г. Кэмерон. Происхождение космических лучей	1— 34
Гр. Ландсберг. Новое в вопросе о рассеянии света	35— 78
Я. Г. Дорфман. Проблема сильных магнитных полей и работы П. Л. Капицы	79— 91
Н. Т. Федоров. Метрика цвета (теория и техника колориметрии)	92—118
К. Гиншельвуд. Проблемы передачи энергии в кинетике химических реакций	119—131
В. Кеезом. Агрегатные состояния жидкого гелия	132—135
А. Я. Хинчин. Учение Мизеса о вероятностях и принципы физической статистики	141—166
Ф. Лондон. Теория квантов и химическая связь	167—191
И. Бартельс. Высшие слои атмосферы	192—250
Р. Тольман. Методы статистической механики	251—276
П. И. Лукирский. О фотоэлектрическом эффекте	277—307
В. Л. Грановский. Новые экспериментальные исследования электронных волн	308—338
М. Вин, Г. Иоос, Э. Ланге. Структура электролитических растворов	339—379
В. Н. Кондратьев. Энергетические уровни и строение молекул	380—397
М. Планк. Картина мира современной физики	407—436
К. К. Дарроу. Введение в волновую механику Шредингера	437—514
Я. И. Френкель. Природа химического сродства	515—537
Э. В. Шпольский. Памяти Т. К. Молодого	543—550
Э. Резерфорд, Ф. Астон и др. Дискуссия о строении атомного ядра	551—573
Л. В. Мысовский. Усовершенствование методов наблюдений α - и β -частиц	574—599
Б. М. Гессен. Теоретико-вероятностное обоснование эргодической гипотезы	600—620
Р. Мекке. Полосатые спектры и их значение для химии	630—684
И. Курчатов. Электрический пробой газов	685—699
Лорд Рэлей. Некоторые решенные и нерешенные проблемы космической физики	711—730
Н. Т. Федоров. Высшая метрика цвета	731—756
Р. Мекке. Полосатые спектра и их значение для химии (окончание)	757—810
В. М. Гольдшмидт. Строение кристаллов и химический состав	811—858
Н. Н. Малов. Магнитострикционные колебания и их применения	859—870

БИБЛИОГРАФИЯ

С. Н. Ржевкин. Слух и речь в свете современных физических исследований (<i>Н. Андреев</i>)	136
Г. Кэй. Рентгеновские лучи (<i>В. Корчагин</i>)	137
Н. В. Кашин. Лабораторный курс физики (<i>Де Метц</i>)	138
П. П. Лазарев. Современные успехи биологической физики (<i>Б. Ильин</i>)	140
П. П. Лазарев. Гельмгольд (<i>Б. Ильин</i>)	140
П. П. Лазарев, А. Г. Столетов, Н. А. Умов, П. Н. Лебедев, Б. В. Голицын (<i>Б. Ильин</i>)	140
П. П. Лазарев. Успехи геофизики (<i>М. Поликарпов</i>)	398

P. Lasareff. Theorie ionique de l'excitation des tissus vivants (Н. Федоров)	399
А. Ф. Иоффе. Физика кристаллов (Я. Френкель)	400
R. Mecke. Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie (Э. Шпольский)	403
P. Debye Polare Molekeln (А. Предводителев)	404
L. De Broglie. Einführung in die Wellenmechanik (С. Вавилов)	538
A. Sommerfeld. Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband (Э. Ш.)	539
П. И. Лукирский. Основы электронной теории (Г. Ландсберг)	540
А. Ф. Иоффе (ред.). Техника физического эксперимента (Г. Ландсберг)	541
Н. Н. Семенов. Современное учение о скоростях газовых химических реакций (Я. Сыркин)	700
М. Планк. Введение в механику деформируемых тел (Н. Бухгольц)	701
М. М. Ситников. Ионные процессы и некоторое их техническое использование (М. Лапиров-Скобло)	703
Г. Г. Де-Метц. Общая методика преподавания физики (Н. К.)	704
A. S. Eve and D. A. Keys. Applied Geophysics in the Search for Minerals (М. Поликарпов)	706
K. W. F. Kohlrusch. Radioaktivität (Э. Шпольский)	707

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

НЕКОТОРЫЕ РЕШЕННЫЕ И НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОСМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.¹

Лорд Рэлей.

После первых триумфов спектрального анализа, показавшего, что линии в спектрах солнца и звезд происходят от элементов, существующих и на земле, все же остались отдельные линии, объяснение которых встретило затруднения.

К числу их принадлежала прежде всего линия гелия, — загадка, разрешение которой последовало еще при жизни некоторых пионеров спектрального анализа. Хотя мне в молодости посчастливилось быть ближайшим свидетелем этого открытия, я не буду здесь останавливаться на нем. Когда мы читаем, что на земле добываются миллионы кубических метров этого газа для наполнения дирижаблей, мы начинаем понимать, что открытие его уже стало достоянием истории.

На ряду с гипотезой гелия, столь блестяще подтвержденной открытием этого газа на земле, надо поставить гипотезы небулия, геокорония и корония. Первые две проблемы также можно считать уже разрешенными, хотя разгадка оказалась совершенно не там, где ее искало старшее поколение астрофизиков.

СПЕКТР ТУМАННОСТЕЙ.

В спектрах туманностей мы наблюдаем линии, которые никогда не приходится встречать в земных спектрах. Что

¹ Президентский адрес, читанный при открытии Секции математических и физических наук Британской ассоциации для содействия развитию наук, 24 июля 1929 года.

еще более замечательно, они совершенно не напоминают тех едва заметных еще не распознанных линий, которые наблюдаются в сложных спектрах, напр., солнечном. Напротив, они ярко и вызывающе красуются на темном фоне и благодаря своей кажущейся простоте делают загадку более интригующей. В спектральном анализе установлено, как точное и определенное правило, что все простые спектры принадлежат легким элементам. Так как, кроме того, указанные линии в спектрах туманностей неизменно сопровождаются линиями водорода и гелия, то явилось предположение, что и они принадлежат каким-то легким элементам того класса, который среди элементов, встречающихся на земле, носит название инертных газов. Но дело осложнялось тем, что никому еще не удалось получить этих линий в лаборатории, а прежняя уловка относить их к какому-либо неизвестному элементу с течением времени становилась неприемлемой. Дело в том, что таблица элементов заняла определенные рамки, в которых не осталось места для новых легких элементов. Это был один из тех случаев, когда в научном исследовании метод фронтальной атаки оказывался не достигающим цели. Для решения вопроса необходимо было более систематическое изучение спектров, в особенности спектров легких элементов.

Ключ к решению задачи был найден благодаря тому обстоятельству, что важнейшие линии спектров туманностей являются парными, что следует из их близости друг к другу и постоянства отношения их интенсивностей в различных туманностях и в различных частях той же туманности. Изучение таких пар или мультиплетов не раз оказывалось удобным пунктом для атаки в спектроскопических исследованиях. Именно таким путем Гартлей (Hartley), изучая диффузные триплеты магния, впервые установил постоянство интервалов частоты и пришел таким образом к мысли, звучащей в то время парадоксом, что сложение и вычитание определенных частот является хорошим методом анализа спектров. Равным образом исследование интервалов частоты дало возможность расшифровать такие сложные спектры, как спектры марганца и железа.

Оказалось, что разница частот двух зеленых линий, первоначально открытых Геггинсом (Huggins) и известных как N_1 и N_2 , составляет 193 волны на см. Дж. С. Бауен (J. S. Bowen), которому мы обязаны окончательным разрешением этой загадки, искал такого же интервала в спектре дважды ионизированного кислорода и нашел его между нижними уровнями, которые обозначаются как 1^3P_2 и 1^3P_1 .

Этого, конечно, еще недостаточно для доказательства предполагаемого происхождения загадочных линий. Для доказательства необходимо еще установить не только интервал между ними, но и их положение. Эти линии были приписаны интеркомбинации верхнего синглетного уровня и двух более низких уровней, относящихся к триплету, в котором третья линия исключена по правилу отбора для внутренних квантовых чисел. Для установления требуемых разностей термов было необходимо связать синглетный и триплетный уровни интеркомбинационной линией, наблюдаемой в спектре дважды ионизированного кислорода в лабораторных условиях. Это было выполнено А. Фаулером (A. Fowler), который, связав лабораторные данные Бауена со своими собственными, получил довольно точное совпадение с наблюдаемым положением парной линии туманности. В виду этого почти не остается сомнений, что и другие менее известные спектральные линии туманностей также могут быть приписаны однократно ионизированному азоту и однократно ионизированному кислороду.

Отождествление этих линий было сделано при некотором игнорировании правил квантовой теории, которые были выведены на основании эмпирического материала и получили некоторое теоретическое обоснование в трудах Бора и его последователей. Эти правила исключают возможность некоторых линий, которые могли бы получиться на основании принципа комбинаций. Когда состояние возбуждения атома таково, что он не может непосредственно перейти к низшему уровню без нарушения этих правил, такое состояние называется метастабильным. Этот именно случай мы имеем в линиях туманностей. Я еще вернусь к вопросу о метастабильных состояниях и „запрещенных“ линиях.

СПЕКТР СЕВЕРНОГО СИЯНИЯ. <

Следующей давней космической проблемой, на которой я хочу остановиться, является зеленая линия спектра северного сияния. Она впервые была замечена А. И. Онгстремом в Упсале в 1868 г., и он сообщил об этом наблюдении в одном из добавлений к своей великой работе, в которой впервые была установлена шкала длин волн солнечного спектра. В данном случае загадочная линия еще более изолирована, чем в спектре туманностей, так как, за исключением лишь случаев особенно ярких сияний, в этом спектре более ничего не видно. В течение ряда лет я пользовался всяким удобным случаем, чтобы наблюдать этот спектр, и всегда загадочность его приводила меня в глубочайшее смущение. Я понимал, что эта загадочная линия возникает не из глубин космического пространства, а в нашей собственной атмосфере, на расстоянии, которое даже по нашим земным масштабам весьма невелико. И тем не менее самое тщательное изучение спектров земных газов, соединенными усилиями очень многих исследователей, не могло разрешить загадки ее происхождения.

Как известно, ключ к решению загадки был случайно найден Мак-Леннаном (Mc. Lennan), которому удалось получить эту линию при сильных электрических разрядах в смеси кислорода с гелием или, еще лучше, — кислорода с аргоном. Главную роль играет при этом кислород, и нет сомнения, что линия северного сияния есть линия кислорода, но функция, которую выполняет при этом инертный газ, не совсем ясна, хотя на этот счет возможны различные более или менее вероятные догадки. Во всяком случае, установление того факта, что эта линия связана с кислородом, было большим шагом вперед. Но, конечно, еще далеко не все сделано, и мы еще не знаем, как получить эту линию самостоятельно или хотя бы в присутствии отрицательных полос азота, как это мы наблюдаем на небе.

В искусственном спектре мы получаем как обыкновенные линии кислорода, так и линии инертного газа—гелия или аргона, смотря по тому, который из этих газов присутствует.

Длина волны линии северного сияния не может быть вычислена или предсказана на основании существующих знаний дугового спектра кислорода. В этом случае мы имеем дело лишь с одной линией и лишены того ценного указания, которое дает нам величина расщепления дублетных или триплетных линий в спектре туманности. Но мы можем, конечно, без труда найти предположительное место для нее в схеме дугового спектра кислорода, на основании теории Гунда. Эта теория, на которую можно смотреть как на обобщение всех наших сведений относительно линейных спектров, дает рамку, в которую мы со значительной степенью уверенности можем укладывать накапливаемые нами эмпирические сведения.

Исходя из того факта, что полосы азота не видны в спектре ночного неба, имеющем, однако, зеленую линию, Мак-Леннан принимает, что потенциал возбуждения ее менее 11,5 вольт. Этим уже исключаются многие возможности. Собственно говоря, если считать себя связанным правилами отбора, то этим исключаются решительно все возможности. Так, например, в случае туманности, Мак-Леннан был вынужден отступить от этих правил и приписывать зеленую линию переходу от того или другого из нижних метастабильных состояний, которые указываются этой теорией.

Но самое низшее состояние должно быть триплетным, а так как зеленая линия не имеет спутников, то это предположение с большою вероятностью может быть исключено.

Но в таком случае остается только одна альтернатива, с которой вполне согласуется успешное определение Зеemannовского эффекта, выполненное в лаборатории Мак-Леннана. Л. Г. Зоммер (L. H. Sommer) вскоре после этого опубликовал произведенное им совершенно самостоятельно исследование того же рода, приведшее его к тому же выбору. Это, конечно, весьма знаменательно, но положение теории значительно укрепилось бы, если бы мы могли независимо от этого определить уровни энергии и теоретически вычислить длины волн для сравнения с наблюдаемыми фактами. Для этого необходимы более полные наблю-

дения Шумановской области дугового спектра, чем это сделано до сих пор. Для линии северного сияния мы уже имеем экспериментальное воспроизведение явления, но числовые спектроскопические отношения еще отсутствуют. Для линии туманностей дело обстоит совершенно наоборот.

Итак, происхождение зеленой линии северного сияния вполне выяснено по крайней мере в том смысле, что она принадлежит дуговому спектру кислорода. Но некоторые особенности спектра северного сияния еще остаются загадочными. Я ограничусь лишь одной из них, а именно, красной линией северного сияния. Красное северное сияние наблюдается сравнительно редко, но при этом распределение цветов представляет весьма любопытные подробности. В некоторых случаях концы лучей окрашены красным цветом, тогда как большая часть их длины имеет зеленую окраску. Единственный случай красного северного сияния, которое мне удалось наблюдать на родине, на юге Англии (14 мая 1921 г.), имел своеобразный характер, так как переходы цвета были очень резки через различные оттенки пурпурового цвета. Свет распределялся неправильными пятнами почти близ зенита, хотя главная часть сияния была расположена в северной половине неба. В то же время расположение его было крайне непостоянно, и общее впечатление, производимое им, напоминало разряды тока высокого напряжения в очень высоком вакууме. Вегард (Vegard) описал случай, когда все небо приняло ярко-красную окраску. Он получил весьма хорошую спектрограмму красной линии в малом масштабе, согласно которой ее положение равнялось λ 6322, — при вероятной ошибке не менее как в $\pm 1\text{Å}$. Определение, сделанное В. М. Слайфером (V. M. Slipher) в Лоуельской обсерватории, дало λ 6320.

Насколько можно заключить из имеющихся наблюдений, ни одна пара низших уровней в схеме дугового спектра кислорода, которую Мак-Леннан рассматривал в связи со спектром северного сияния, не может быть расположена так, чтобы дать в своем сочетании эту красную линию. Естественно поэтому обратиться к спектрам азота, которые, как хорошо известно,

представлены в синей и фиолетовой областях спектра северного сияния.

Я описал в 1922 г. спектр, в котором одна из первых положительных полос азота λ 6323 была очень ясно выражена по сравнению с соседними красными полосами, которые обычно имеют почти одинаковую яркость. Этот спектр получился путем добавления значительного избытка гелия к послесвечению азота, и свечение благодаря этому визуально приобрело красный цвет, определяемый этой полосой. Я высказал при этом предположение, что этим может объясняться и происхождение красной линии северного сияния; приблизительно такой же взгляд был недавно высказан Мак-Леннаном в его недавней Бекеровской лекции. Но здесь нас встречают большие трудности. На фотографических снимках две желтые полосы азота выступают с такою же яркостью, как и красные, если даже не больше, а между тем их нет в спектрах северного сияния. Мало того, данные относительно длины волн для красной линии северного сияния не настолько точны, чтобы мы могли отождествлять их на основании одного лишь совпадения. Одной из наиболее важных задач в изучении северного сияния и является определение длины волн этой красной линии при помощи спектрограмм большого масштаба.

К о р о н и й.

Проблема, которая обыкновенно включается в категорию обсуждаемых нами здесь вопросов, касается также той линии в солнечной короне, которая приписывается гипотетическому элементу — коронию. В свете современного знания существование такого элемента является весьма невероятным, — можно даже сказать, совершенно невозможным. Делалось много попыток отождествления этих линий с известными нам элементами. Последняя из этих попыток принадлежит Фриману (Freman), работающему в Райерсоновской лаборатории в Чикаго. Он приписывает эти линии аргону и думает, например, что яркая зеленая линия, послужившая поводом к созданию гипотезы о коронии, может

происходить от двух различных переходов в атоме аргона и является в сущности двойною. Один из предполагаемых переходов даст пятую линию в возможной серии, а другой—девятую линию действительной серии. Но ни один из предыдущих членов каждой из этих серий не наблюдается в короне, и это подрывает в корне теорию Фримана. Мы не можем, конечно, трактовать наблюдаемую линию λ 3771 как H_5 , если H_α , H_β , H_γ и прочие более ранние члены той же серии отсутствуют, а это было бы равносильно.

Я полагаю поэтому, что происхождение ярких линий в короне остается нерешенной проблемой. Нужно считаться с возможностью, что они представляют собою головные линии молекулярного полосатого спектра.

Возбуждение различных спектров.

Мы говорили обо всех этих небесных спектрах, главным образом, с точки зрения спектрального анализа. Не лишено будет интереса обсудить и возможные способы возбуждения некоторых из них.

Обратимся сначала к спектру северного сияния. Последнее, как хорошо известно, тесно связано с особенными условиями магнитного возмущения, которое, в свою очередь, обусловлено влиянием солнца. Что касается природы этого влияния, то теория Биркеланда, разработанная Штермером, еще остается в силе. Солнце рассматривается как источник излучения локализованных потоков электрических заряженных частиц из ограниченных областей его поверхности.

Незаменимые преимущества этой теории заключаются в том, что она считается с точно определенным направлением солнечного воздействия и этим объясняет неожиданное возникновение магнитных бурь на всем земном шаре, их тенденцию повторяться через каждые двадцать восемь дней и перемещение этих явлений по ночной стороне земли под влиянием земного магнитного поля. Но эта теория в своем первоначальном простом виде потребовала множества заплат; необходимость же создания ряда гипотез ad hoc едва ли может доставить большое удовлетворение.

Возникновение потока частиц, несущих заряд одного знака, уже само по себе представляет слабое место этой теории. Как уже указал Шустер, такой поток должен рассеяться, благодаря электростатическому отталкиванию, и потерять те резкие очертания, которые являются одною из существенных черт явления. Линдемани предложил обойти это затруднение, приняв поток в целом нейтральным и состоящим из частиц с зарядами обоого знака. Но при этом утрачивается в значительной мере возможность магнитного отклонения потока. Чепман (Chapman) сохраняет известный перевес за частицами одного знака и думает таким образом создать приемлемый компромисс. Ясно, во всяком случае, что прежде чем вступить в эти теоретически темные области, необходима какая-нибудь экспериментальная поддержка. Поиски непосредственных доказательств не обещали на первый взгляд ничего утешительного, но совсем недавно Штермер высказал сенсационное предположение. Гальс обратил его внимание на эхо, которым сопровождаются коротко-волновые радиосигналы (131 м), посылаемые из Эйндовена в Голландии. По исследованиям Гальса и Штермера, эти эхо слышатся через довольно большие интервалы после первоначального сигнала (до 15 секунд).

Если иметь в виду, что для скорости света максимальные земные расстояния могут дать интервалы в $\frac{1}{7}$ секунды, то необходимо подумать о каком-нибудь внеземном отражателе. Штермер ищет его в потоке частиц, огибающем землю под влиянием земного магнетизма. При всей смелости этой концепции, трудно придумать что-либо вместо нее. Штермер при этом указывает, что „изменчивость этого явления, установленная опытами, весьма хорошо согласуется с соответствующими изменениями северного сияния и магнитных отклонений“.

Т. Л. Эккерсли (T. L. Eckersley) сообщает о наблюдавшихся им естественных электрических возмущениях, которые, по его мнению, аналогичны явлениям, описанным у Штермера. Если соединить телефон с большой антенной, то в нем можно слышать щелканье, за которым спустя

три секунды слышится „свист“ или музыкальная нота короткой продолжительности. Дальнейшие свисты следуют через интервалы в 3,8 секунд, причем каждый последующий звук имеет большую продолжительность, чем предыдущий. Эти звуки он считает следствием рассеивающего действия дисперсной среды на электрический импульс. Эти явления часто наблюдаются лишь во время магнитных бурь.

Дальнейшие наблюдения в этой области ожидаются с живейшим интересом.

Но возвратимся к нашему спектру туманности. Хотя главная задача, как уже указано, разрешена, но весьма важным является воспроизведение этого спектра в лаборатории, и не столько для подтверждения теории происхождения линий, сколько для выяснения условий возникновения спектра. Попытки этого рода пока еще не дали результатов, но уже ясно видно, в каком направлении нужно искать решения. Нужно создать условия возбуждения линий дважды ионизированного кислорода и найти способ работать в большом объеме при большом разрежении.

Большой объем и высокая степень разрежения (редкость столкновения частиц) считаются характерными для туманностей и, как объяснил Бауен, являются существенными требованиями. Нужно однако сказать, что результаты, полученные до сих пор при попытках получения переходов из метастабильных состояний, не дают этому прямого подтверждения.

Не следует однако пренебрегать тем, что Дарвин называл „дурацкими экспериментами“, а искатели нефти называют „ловлей диких кошек“. Многие весьма плодотворные открытия были сделаны именно таким образом. Логика является уже задним числом. Это именно и произошло с трехэлектродным термионным усилителем.

Благодаря работам Райта, Геббля и др., источник возбуждения яркой линии туманностей уже не представляется необъяснимым. Нам уже известен тот важный факт, что почти во всех случаях с этими туманностями связаны звезды раннего типа, способные к радиации высокой частоты. Два или три исключения хотя и

заслуживают внимания, не могут уже поколебать того обобщения, которое покоится на большом числе наблюдений. Правда, мы не можем наблюдать этих коротких волн, так как максимально интенсивная часть спектра скрыта от нашего взора слоем озона, о чем я ниже скажу подробнее. Но мы можем с уверенностью судить о существовании этих волн на основании экстраполяции из того, что нам видно, внося поправки за счет известного нам атмосферного поглощения. Существование центральных ядер в некоторых планетарных туманностях в особенности убедительно в смысле определенного отношения звезды к туманности и характера самой звезды. В 1918 г., т. е. еще до того, как сформировались эти взгляды, У. Г. Райт, не думая еще ни о какой теории на этот счет, писал следующим образом: „Это замечательное обилие ультрафиолетовых лучей, которое сообщает своеобразный вид спектру ядер туманностей, является по моему глубокому убеждению, несмотря на различия их ярких полос, преобладающей особенностью и отличительным признаком этой группы светил“.

Был высказан взгляд, что проникающие космические лучи, о которых так много говорят в последнее время, возбуждают и спектр туманностей, но в виду уже известных фактов едва ли такая гипотеза является необходимой или желательной.

Темные пятна в туманностях.

Есть одна особенность в диффузных галактических туманностях, которая остается темной в буквальном и переносном смысле. Она особенно бросается в глаза в таких объектах, как „трифидная“ туманность в Стрельце. Здесь темные места так перемежаются со светлыми, что сама собою напрашивается мысль, что здесь мы имеем явление того же порядка, как связь испускания с поглощением в флуоресцирующем теле. Однако, трудно здесь что-либо сказать за пределами этого общего представления. Непрозрачность не имеет никакого отношения к испусканию, и особенность этого явления заключается в отсутствии всякой

особенности. Повидимому, все части спектра звезд, лежащих позади, затемняются в одинаковой степени. Кто занимается экспериментированием в области оптики, тот хорошо знает, как трудно получить результаты этого рода в лаборатории, в особенности когда желательнее включить в область исследования и ультрафиолетовую часть спектра.

Почти все имеющиеся в нашем распоряжении более или менее непрозрачные газы, как например, пары иода, обладают и ярко выраженной избирательной способностью поглощения, и при земных условиях нам приходится обыкновенно прибегать к частичному затемнению при помощи твердого тела, как например, вращающегося сектора или проволочной сетки, невидимой в фокусе. При астрономических исследованиях ту же роль исполняют рои метеоритов, и как ни необходима их помощь, но та разреженная газовая атмосфера, которая способна давать линейный спектр водорода, гелия, азота и кислорода, едва ли удобно сочетается с роем метеоритов или может иметь какую-либо особую связь с ним. С этой точки зрения решительно нельзя понять, каким образом яркие линии туманности часто наблюдаются на совершенно темном фоне, лишенном или почти лишенном признаков непрерывного спектра.

Кометы.

Аналогично предыдущему проблемой является свечение комет. Занстра ¹ в своей недавно появившейся статье разбирает этот вопрос. Он держится взгляда, что Свановские полосы углерода представляют резонансные полосы, возбуждаемые в видимом спектре светом солнца, при чем газы имеют температуру не выше того, что имеет место в земных условиях. Если этот взгляд справедлив, то имитирование кометы является идеально легким делом с лабораторной точки зрения. Свановский спектр должен появиться как спектр поглощения углеродистых газов, заключенных в сосуде при обыкновенной температуре, и должен наблюдаться в боковом испускании. Думаю однако, что если бы

¹ Zanstra. Monthly Notices. December, 1928.

для такого эксперимента не требовалось ничего другого, то это уже давно было бы сделано. В случае *D* линии натрия, который Занстра считает совершенно аналогичным, Р. В. Будом уже давно описано явление резонансного излучения.

Метастабильные состояния.

Рассматривая вопрос о спектрах туманностей и северного сияния, мы столкнулись с понятием „метастабильного состояния“. В настоящее время это понятие еще не получило достаточно ясного оформления. Первоначально под этим разумелось такое состояние, при котором атом, излучая энергию, не может перейти непосредственно в нормальное устойчивое состояние. Уподобим уровни энергии атома этажам здания, а оптический электрон — с человеком, находящимся внутри этого здания. Нормальное состояние атома соответствует такому положению, когда человек находится в нижнем этаже, а метастабильное состояние — когда он переходит во второй этаж. Но внутренняя архитектура нашего атома своеобразна. Второй этаж соединен лестницей с третьим; другая лестница соединяет третий этаж с нижним этажом; но между первым и вторым этажами нет непосредственного соединения, и чтобы попасть из одного в другой, нужно сначала подняться наверх, а потом опуститься вниз.

Такова, повторяю, была первоначальная концепция, но факты, которые впоследствии обнаружили, потребовали некоторого ее видоизменения.

В туманностях электрон каким-то образом ухищряется выскользнуть из своего заточения и спускается в нижний этаж не по обычному пути через второй этаж, а прорываясь через пол, вопреки всем установленным в здании правилам.

Оставляя теперь эту метафору, я скажу, что правило отбора, которое не допускает переходов, не связанных с изменением азимутального квантового числа, во всех этих случаях не соблюдается. Правило отбора для внутреннего квантового числа, требующее, чтобы внутреннее квантовое число не изменялось от 2 до 0 или 0 до 0,

также нарушается в одном ряде случаев и весьма недосто- точно выражено в другом. Согласно этому правилу в дважды ионизированном кислороде возможна только одна пара зеленых линий; на самом деле наблюдаются две раз- дельных линии вместо трех, которых можно было бы ожидать, принимая во внимание, что основное состояние является триплетным.

Тем не менее мы находим синюю сингулетную линию λ 4363 этого иона, что нарушает указанное правило: то же относится и к спектру северного сияния, если мы примем взгляд Мак-Леннана на положение линии в схеме дуго- вого спектра.

В случае ртутного спектра, который является удобным объектом эксперимента и хорошо изучен, мы имеем лабо- раторный пример нарушения того же правила, как выте- кает из экспериментов Такаmine (Takamine), Фукуда (Fukuda) и других японских физиков. Эти линии были первоначально получены при действии сильного электри- ческого поля, и в этом искали причины несоблюдения пра- вила. Кроме того, линии были весьма малой яркости, что также служило некоторым оправданием.

Как бы ни относиться к этим объяснениям, их несостоя- тельность, я полагаю, ясно доказывается моими собствен- ными экспериментами, при которых мне удавалось получать некоторые из „запрещенных“ линий ртути, по своей яркости занимавших второе место во всем спектре испускания. Это наблюдалось при пропускании паров через разряд, однако, вдали от самого места разряда и, следовательно, при отсутствии внешнего электрического поля.

В другом эксперименте мне удалось получить другую „запрещенную“ линию в качестве линии поглощения в не- возбужденных ртутных парах и следовательно в отсутствии каких бы то ни было условий возмущения. В этом экспе- рименте количество пара было весьма велико, — прибли- зительно в десять миллионов раз больше того, что требо- валось для получения резонансной линии ртути в спектре поглощения. Вероятность перехода таким образом была весьма мала, а для других запрещенных линий еще меньше.

Тем не менее, как мы видели, эта запрещенная линия может быть получена значительной яркости в спектре испускания. Необходимым условием в этих экспериментах с ртутными парами является большое скопление ртутных атомов в метастабильном состоянии, так что даже при весьма малой вероятности перехода для каждого индивидуального возбужденного атома, все же известное число таких переходов имеет место.

Была сделана даже попытка определить метастабильное состояние как состояние, характеризуемое весьма малой вероятностью переходов. Но это заводит нас очень далеко от первоначальной концепции и делает „метастабильность“ лишь вопросом степени. Некоторые новейшие результаты повидимому указывают, что даже нормальное состояние возбуждения может продолжаться значительно дольше, чем до сих пор предполагали. Если принять такой взгляд, то наши нынешние воззрения должны подвергнуться коренному пересмотру. Общее смягчение контуров в нашей картине атомных процессов, как результат замены частиц группами волн, повидимому, открывает к этому возможность и допускает в некоторых случаях переход атомов к низшему уровню из метастабильного состояния.

О з о н.

Спектр туманностей может служить иллюстрацией того, как теория спектров на основании лабораторных данных для далекой ультрафиолетовой части позволяет нам отчасти обойти трудности, обусловленные невозможностью изучать эту часть в спектрах небесных тел. Окружающее нас покрывало озона скрывает от нас спектры солнца и звезд и скрывает значительную часть ультрафиолетовых лучей, что является одним из главных затруднений для астрофизики. Не нужно конечно забывать, что это же покрывало и защищает нас от вредного действия ультрафиолетовых лучей, и что без него некому вообще было бы заниматься астрофизикой. Так как атмосферный озон образуется благодаря поглощению коротких волн в солнечном спектре, то К а р и о (Cario), Р. В. Вуд и др. высказали предположение, что он

может отсутствовать в арктических областях во время полярной ночи. Это предположение было проверено на практике Росселандом (Rosseland), который получил отрицательные результаты. Правда, его наблюдательная станция не была достаточно удалена на север и изолирована от солнечного света, чтобы можно было считать эти результаты окончательными. Но другие факты также мало утешительны. Так, Шалонж (Chalonge) нашел, что количество озона ночью (при луне, как источнике спектра) значительно больше, чем днем. Добсон (Dobson), Гаррисон (Harrison) и Лоренс (Lawrence) нашли, что при таких метеорологических условиях, когда воздушные массы переносятся к нам из Арктики, количество озона повышается, и что это в особенности наблюдается весной, т. е. после продолжительного ночного периода в Арктике. Все эти факты имеют, конечно, колоссальную важность сами по себе и еще более затемняют вопрос о том, каким образом образуется озон. Во всяком случае, как говорит Добсон, они в значительной степени колеблют тот взгляд, что озон является результатом ультрафиолетового излучения солнца.

Что касается атмосферы планет, то здесь, повидимому, еще не предпринимались поиски озона. В случае Марса, Юпитера и Сатурна задача на первый взгляд как будто не представляет особенных трудностей, если, конечно, слой озона достигает здесь по крайней мере такой толщины, как на земле.

Возможность существования неизвестных элементов с высоким атомным весом.

Хотя в настоящее время мы уже не можем рассчитывать на открытие каких-либо новых легких элементов, нет логических оснований исключать возможность существования каких-либо элементов с более тяжелым атомным весом, чем известные нам на земле. Джинс, как известно, пользуется этой гипотезой для объяснения происхождения звездной энергии. Вместе с некоторыми другими авторами он видит ее источник в разрушении материи при излучении эквивалентного количества энергии (mc^2), как того требует теория

относительности. В этом виде теория почти не встречает возражений. Но затруднение возникает, как только мы подходим к вопросу об устойчивости, и здесь мнения начинают расходиться. Джинс держится взгляда, что источник может освобождать энергию со скоростью, независимой от температуры. Я не считаю себя компетентным и не буду обсуждать этого вопроса. Целью постулирования неизвестных тяжелых элементов является признание за ними способности прекращать свое существование со скоростью, независимой от внешних условий, с тем лишь исключением, что ионизация, состоящая в удалении некоторых из электронов из соседства с протоном, стремится задержать этот процесс.

Известные нам радиоактивные элементы представляют собою, конечно, примеры подобных нестойких форм материи, и Джинс считает их переходными. Нужно, однако, признать, что в веществах, подвергающихся самопроизвольному распаду, едва ли можно видеть подходящие промежуточные этапы между совершенно устойчивыми телами и такими, которые самопроизвольно прекращают свое существование. Необходимо, далее, найти объяснение тому факту, что эти тяжелые атомы не встречаются на земле, которая некогда, как это признается единогласно, входила в состав солнечной массы. Джинс сам упоминает об этом затруднении и высказывает предположение, что тяжелые элементы должны были погрузиться во внутренние области солнечной массы, так что земля, образовавшаяся из наружных частей, может не содержать их. Как ни правдоподобно это объяснение, все же довольно трудно допустить, чтобы этот процесс мог дать такой точный результат. Список известных нам элементов заканчивается ураном, и, как мы знаем, все элементы, занимающие девяносто два места до урана включительно, вполне соответствуют своим атомным номерам. Существует лишь два исключения: 85 и 87, но нельзя придавать серьезное значение этим пробелам, которые каждый день могут быть заполнены. Таким образом, все элементы, до урана включительно, существуют налицо, а все более тяжелые, которые приписываются звездам, отсут-

ствуют. Приписывать столь совершенное разделение механизму тяготения значило бы задавать ему слишком тяжелую задачу. Изобретатели механического обогащения руд не могли бы мечтать о таком превосходном механизме.

Природа работает в очень широком масштабе и не дорожит временем, и потому можно сказать, что не следует мерить ее достижения на наш собственный аршин. Но мы имеем право искать более прямых указаний на то, что она произвела такое разделение элементов. Если линия раздела прошла между 92 и 93, то надо было бы ожидать, что большая часть класса 92 также перешла через грань, если от класса 93 ровно ничего не осталось. Но класс 92 (уран) оказывается отнюдь не редким элементом на земле, так как по своему содержанию в вулканических породах он, согласно определению Кларка (Clark) и Вашингтона (Washington), занимает 25-е место. С другой стороны, мы наблюдаем, по крайней мере, на земле, что уран не только не погрузился внутрь, но сосредоточен главным образом на поверхности. К этому заключению приводят нас исследования земной теплоотдачи, которая трудно согласуется с наблюдаемым количеством радиоактивных веществ близ поверхности и совершенно не отвечает существованию подобных же количеств внутри земли.

Принимая, что уран существует на солнце как и на земле, мы имеем все основания полагать, как это правильно указано Линдемано́м, что он там находится в процессе образования. Жизнь урана слишком непродолжительна, чтобы можно было допустить иное при вероятном возрасте солнца. Те, кто помнит ранние стадии изучения радиоактивности, знают, что это соображение дало Резерфорду право говорить о постоянном возникновении радия на земле, прежде чем это было подтверждено непосредственно. Радий, как было впоследствии доказано, возникает из родительского элемента — урана, имеющего больший атомный вес. Джинс признает и за ураном аналогичное происхождение, но в таком случае надо допустить существование элемента еще большего атомного веса, который способен подвергаться

радиоактивному распаду, но неспособен целиком перейти в излучение.

Нет сомнения, что мы вступаем здесь на очень зыбкую почву. Здесь помощь нам может дать лишь такая теория атомной структуры, которая бы вполне согласовалась с экспериментальными данными относительно известных нам элементов и могла бы дать нам представление об особенностях элементов большего атомного веса, чем класс 92. По общему вопросу, шла ли эволюция элементов от простых к сложным или от сложных к простым, как мне кажется, нет надобности апеллировать к эволюционному учению или искать аналогий в органической эволюции, в интересах первого взгляда. Не является ли более важным то соображение, что все наблюдаемые нами факты относятся именно ко второй альтернативе (радиоактивные изменения и изменения, вызываемые радиоактивной бомбардировкой)? Пока это еще вопрос научного вкуса. Но, быть может, нелишним будет заметить, что даже в процессах органической эволюции происходит иногда дегенерация организмов, и разве могут наши коллеги-биологи с уверенностью утверждать, что когда-нибудь с изменением условий весь ход органической эволюции не получит обратного течения? Во всяком случае для нас важно и то, что мы можем теперь поставить, хотя более ограниченный, но и более точно сформулированный вопрос: какой характер имеет процесс образования урана на солнце — аналитический или синтетический? Мне кажется, что вопрос поставлен вполне ясно, и что ответ на него может быть только один.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Современные успехи теоретических исследований, естественно, побуждают предприимчивые умы прибегать к ним не только для объяснения того, что мы уже знаем или можем проверить путем наблюдения, но и для экскурсии в такие области, где никакие проверочные эксперименты невозможны. Я считаю это далеко не вредным в настоящее время, когда нет опасности, что теории самых авторитетных ученых будут поддерживаться даже вопреки свидетельству

фактов. Но разумеется, мы не должны ожидать слишком многого от работы интеллекта в области, недоступной наблюдению. Теории, которые не выдерживают испытания времени, по большей части погружаются в пучину забвения, и мы склонны забывать, как много крушений происходит в этой области. Последующее поколение помнит лишь те теории, которые оказались жизнеспособными, и забывает о том, как много выводов, казавшихся несомненными, опровергалось действительностью. Если наше рассуждение не черпает в себе самом подтверждения благодаря какому-нибудь точному и наперед непредвидимому численному совпадению, то трудно даже бывает наперед сказать, находимся ли мы на правильном пути, или нет.

Хотя некоторые из рассмотренных выше проблем разрешены лишь отчасти, а иные и совсем еще не получили разрешения, но перед нами открываются многие пути для решения.

Война с тайнами природы требует теперь весьма широкого фронта. Как только в какой-либо точке атака ослабляется, новые толпы бойцов, не стесненные узами традиционного научного мышления, готовы пополнить ряды и ринуться в бой. Целая армия тренированных работников на поприще чистого знания, существующая в современном обществе, получает подкрепление от работников прикладной науки, которые возвращают физической лаборатории созданные последнею аппараты, значительно улучшенные, усиленные и усовершенствованные. Подкрепленная этим новым оружием, чистая наука атакует новые области, и этот процесс идет непрерывно. Но тем не менее нет оснований бояться, что наши потомки будут жаловаться на нас, что мы оставили их без дела.

ВЫСШАЯ МЕТРИКА ЦВЕТА.

Н. Т. Федоров, Москва.

§ 1. В нашей первой статье¹ были изложены основы низшей метрики цвета, имеющей дело с установками на равенство. В этой статье мы рассмотрим сначала экспериментальный материал, лежащий в основе высшей метрики цвета, имеющий дело в первую очередь с установками на наибольшее сходство (гетерохромная фотометрия) и на едва заметное различие (чувствительность глаза к изменению цветности и насыщенности), а затем сформулируем и самые основные положения высшей метрики цвета в том виде, как они были даны Э. Шрёдингером.² В последнем же параграфе мы укажем, каким путем следует подходить к построению рационального тела пигментных цветов.

Если мы имеем два не одинаково ярких пучка света одинакового спектрального состава, то мы всегда можем уравнивать их по яркости, изменив в n раз интенсивность одного из них, причем тот, интенсивность которого придется для этого уменьшить в n раз, мы назовем в n раз более ярким. В этом определении мы полагаем, следовательно, что яркость светового пучка пропорциональна его объективной интенсивности и может поэтому выражаться в энергетических единицах. В том случае, однако, когда мы имеем два одинаково ярких пучка света различ-

¹ Успехи физ. наук, № 1, 92 — 118, 1929. К сожалению, в статье этой имеется ряд опечаток, нередко искажающих смысл. Их следует исправить по списку, приложенному к этому № журнала.

² E. Schrödinger. Ann. d. Physik, 63, 427 и 481, 1920.

ного спектрального состава, но одинаковых по цвету — например, белый солнечный свет и смесь двух любых дополнительных спектральных лучей — энергии их в общем случае будут различны. Но и здесь, если два таких пучка кажутся нам неодинаково яркими, мы всегда можем, изменив в n раз объективную интенсивность одного из них, сделать их неразличимыми по яркости, причем отношение их яркостей, как и в первом случае, определяется из относительного изменения объективной интенсивности одного из них. Более сложно обстоит дело в случае, когда мы имеем пучки света неодинакового цвета, красный, например, и зеленый, и когда изменением интенсивности мы не будем, очевидно, в состоянии установить их на тождество. В этом случае мы можем, по Гельмгольцу,¹ производить установку лишь на наибольшее сходство. На самом деле, мы не в состоянии качественно оценить степень различия, существующего между некоторым определенным красным и некоторым определенным желтым, сказав, что они отличаются друг от друга больше или меньше, чем некоторый серый цвет от черного, но мы можем всегда судить о том, уменьшается или увеличивается это различие при некотором определенном, производимом с этой парой цветов изменении (повороте николя, перестановке сектора на вертушке и т. п.). Если же мы будем сравнивать некоторый данный нам цвет с некоторым непрерывно изменяющимся одномерным рядом цветов другого цветового тона — например, с рядом ступеней интенсивности некоторого другого цвета, то может случиться, что различие между сравниваемыми цветами будет уменьшаться до некоторого определенного члена ряда, а затем снова возрастать. Такой „наиболее сходный“ член мы можем найти всегда, причем особенно легко это сделать в том случае, когда взятые цветовые тона не очень различны между собой, подобно тому как опустить из некоторой точки перпендикуляр на данную прямую — найти ближайшую точку этой прямой — легче, когда перпендикуляр этот мал. Само собою очевидно, что

¹ Н. v. Helmholtz. Zts. für Psych. und Phys. 2, 1, 1891.

в понятии „наиболее сходный цвет“ не заключается ничего абсолютного и что цвет этот определяется тем рядом, который задается для выбора. После сказанного для нас будет понятно определение Гельмгольца, по которому установка двух цветов A и B на одинаковую яркость сводится лишь к отысканию наиболее сходного с A цвета в ряду цветов, который можно получить из B изменением его интенсивности.

Общеизвестные практические трудности гетерохромной фотометрии породили огромное количество (одиннадцать!) различных методов, которые все можно разделить на две группы: прямые и непрямые методы. К первой группе принадлежат следующие три метода.

1. Непосредственное сравнение цветов по яркости, хотя бы они и сильно отличались по цвету. Сюда относится старый метод Фраунгофера,¹ затем метод Кенига,² который определял распределение относительной яркости (светлоты) в спектре, сравнивая яркость различных лучей спектра с яркостью некоторых определенных зеленых лучей ($\lambda = 535 \text{ м}\mu$), метод Эбнея,³ который определял яркость спектральных лучей сравнением с яркостью белого света, а также определение светлоты цветов при помощи серой шкалы Оствальда или Менселла.

2. Метод малых промежуточных ступеней, который состоит в том, что между сравниваемыми цветами включаются промежуточные и таким образом одно резко гетерохромное фотометрирование разлагается на ряд менее гетерохромных операций. (Фр. Экснер,⁴ Джибсон и Тиндаль,⁵ Кольрауш,⁶ Клеменс Шефер⁷ и др.) и, наконец,

¹ Fraunhofer. Ges. Schriften. 1, 1888.

² A. König. Gesam. Abh. 144, 1903.

³ W. Abney. Res. in Colour Vision, 86, 1913.

⁴ F. Exner. Wiener. Ber., 129, 1920.

⁵ K. S. Gibson and E. P. Tyndall. Sc. Pap. of the Bureau of Stand. № 475, 1923.

⁶ K. W. F. Kohlrausch. Phys. Zts. 21, 396, 1920.

⁷ Cl. Schäfer. Phys. Zts. 26, 58 u. 908. 1925.

3. Метод Ф. Экснера¹ определения светлоты пигментов, который по существу сводится к слабо гетерохромному фотометрированию. Сюда же относятся аналогичные методы Брюкке и Геринга.

Все эти методы по существу своему сводятся к установкам на наибольшее сходство. Непрямые методы более многочисленны, причем, как справедливо указывает Шрёдингер, каждый из них привносит с собой и новое определение гетерохромной „равной яркости“.

Отсылая интересующихся к подробному обзору этих методов в статье недавно скончавшегося проф. Криса,² мы в дальнейшем рассмотрим более подробно лишь один наиболее совершенный из них — „метод мельканий“.

§ 2. Переходя к более подробному анализу „прямых“ методов, мы прежде всего установим одно необходимое, лежащее в основе их, условие, на которое указал Шрёдингер³ и которое было проверено на опыте Коляраушем⁴ и Кл. Шеффером⁵ для пигментных цветов, Рейхенбергом⁶ и нами⁷ — для спектральных.

При фотометрическом сравнении двух пигментов, цвета которых лежат в спектре далеко друг от друга, мы всегда сталкиваемся с тем затруднением, что для наблюдателя, обладающего нормальным цветным зрением, впечатление качества цвета настолько перевешивает, что часто он вообще не в состоянии сказать, какой из пигментов кажется ему светлее, кроме, разумеется, крайних случаев. Но как раз на этих крайних случаях и базируется, очевидно, наше инстинктивное „чувство“ того, что вообще о светлоте окрашенных пигментов говорить можно. Как уже указывалось выше, во втором из „прямых“ методов для того, чтобы из-

¹ Fr. Exner. Wien. Ber., 127. 1829, 1918.

² J. v. Kries. Zts. für techn. Phys. 6, 327, 1924.

³ F. Schrödinger, loc. cit.

⁴ Kohlrusch, loc. cit.

⁵ Cl. Schäfer, loc. cit.

⁶ Reichenberg. Диссертация в рукописи (Вена, 1925).

⁷ N. Fedorow und V. Fedorowa. Zts. f. Physik, 57, 855, 1929.

лись для проверки этого условия прекрасными атласами цветов В. Оствальда. Как известно, Оствальд располагает все цвета в виде двойного конуса (рис. 1), причем по окружности их сложенных оснований лежат наиболее насыщенные, „полные“ цвета, которые вверх переходят в белый, а вниз в черный цвет. Буквы обозначают содержание в цвете белого (первая) и черного (вторая). На рис. 2 дана нумерация цветных тонов, содержащихся в любом круге цветного тела, перпендикулярном к его бело-черной оси, с указанием соответствующих этим цветам длин волн

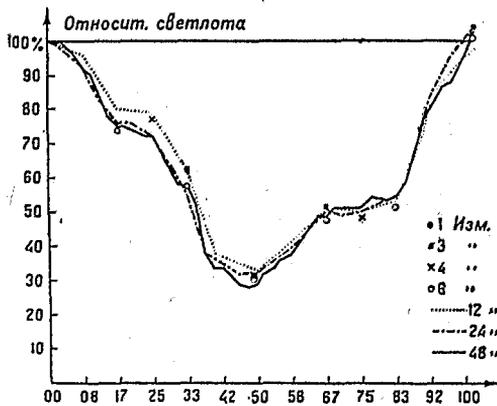


Рис. 3.

на которых должна быть установлена опытом, должны, дойдя до пигмента 00 с другой стороны, получить для его светлоты то же значение — 100. Кольрауш, промерив 24 цвета из круга „ia“, получил вместо 100 число 102,4, для круга же „nc“ — 92, что безусловно лежит в пределах возможной ошибки, которая суммируется из ошибок отдельных (24!) установок.

Результаты, полученные Шеффером¹ для круга „ia“, изображены на рис. 3, где даны результаты измерений для различного числа промежуточных ступеней — одной (00 срав-

¹ Он пользовался обычным спектрофотометром Глана, призма которого была удалена, а на щелях получались действительные изображения ярко освещенных сравниваемых пигментов. Величина поля зрения исключала возможность явления Пуркинье.

спектральных лучей. Каждый цвет, следовательно, обозначается одной цифрой и двумя буквами. Светлоте самого светлого пигмента 00 обозначим через 100. Тогда, если условие Шрёдингера выполняется, мы, взяв этот пигмент за исходный и фотометрируя через равные ступени, рациональная величина

нивается с 50), трех (00 — 25; 25 — 50; 50 — 75; 75 — 00), 4, 6, 12, 24 и 48. Прежде всего мы видим здесь, как хорошо светлота цвета № 50, полученная непосредственным сравнением его с желтым № 00, согласуется с тем, что получается при другом числе промежуточных ступеней. Далее мы видим, что с точностью до нескольких процентов условие Шрёдингера здесь выполняется; величина ступени сама по себе оказывается безразличной, но при слишком малом числе промежуточных ступеней увеличивается трудность отдельных установок, при чересчур же большом числе ступеней увеличивается общая ошибка вследствие накопления небольших ошибок отдельных промежуточных измерений. Шеффер считает наиболее целесообразным

брать 12 ступеней. Суммарная ошибка при 12 ступенях для кругов „ba“, „ea“, „ra“ и „rn“ у Шеффера получилась равной соответственно 4,1%; 2%; 3,1% и 1,2%. О том, что получается у разных наблюдателей, дает представление рис. 4, где сплошная кривая получена для круга „la“ наблюдателем Ф. И., а пунктирная — наблюдателем Г.

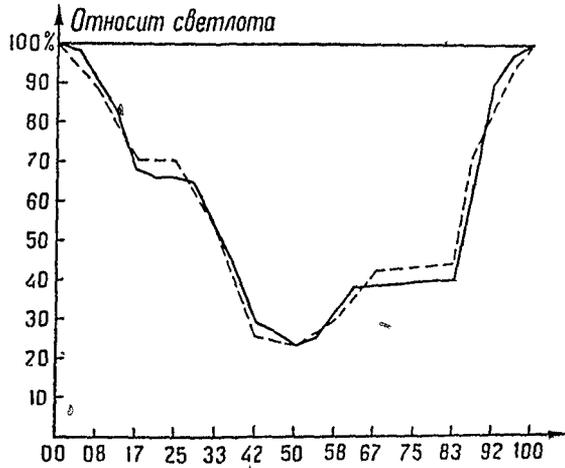


Рис. 4.

братъ 12 ступеней. Суммарная ошибка при 12 ступенях для кругов „ba“, „ea“, „ra“ и „rn“ у Шеффера получилась равной соответственно 4,1%; 2%; 3,1% и 1,2%. О том, что получается у разных наблюдателей, дает представление рис. 4, где сплошная кривая получена для круга „la“ наблюдателем Ф. И., а пунктирная — наблюдателем Г.

Положим далее, что мы хотим сравнить красный остальдовский эталон 25 *ра* с зеленым 75 *ра*. Тогда, если условие Шрёдингера выполняется, мы должны получить один и тот же результат, как в том случае, если мы от красного дойдем до зеленого через ряд промежуточных цветов того же круга, т. е. или через пурпуровый, фиолетовый, синий, голубой, аквамаринный, или через оранжевый, желтый, желто-зеленый (29,33.....67,71 или 21,17....83,79), так и в том,

когда, не меняя цветового тона (25), пройдем от него до белого (aa) через ряд все более бледных тонов того же цвета

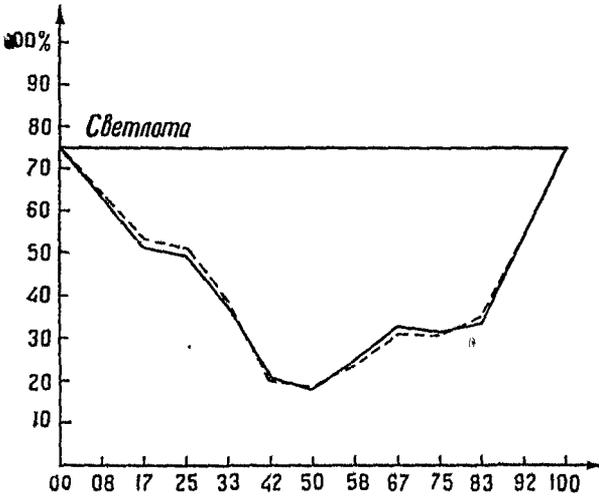


Рис. 5.

светлоты цвета 00 *ia* (которую он полагал раньше равную 100) число 73,2. Светлоты других цветов он получил, помножив их относительные светлоты на 0,732. После этого он определил светлоту каждого из этих цветов и иным путем — через ряд промежуточных от каждого из них к белому, т. е. так, как раньше он сделал для желтого 00 *ia*. Полученные им результаты изображены на рис. 5, где сплошная кривая получена по первому способу, а пунктирная по второму. Мы видим, что и в этом случае результат не зависит от вида „пути“. Для спектральных цветов условие Шрёдингера проверено впервые Рейхенберг, которая в спектроскопической лаборатории проф. Хашека при 2-м Физическом институте Венского университета промерила по ступенчатому („каскадному“) методу Ф. Экснера распределение относительной яркости в дифракционном спектре вольтовой

(25 *pa*, 25 *na*, 25 *la*.....25 *ca*), а затем от белого через ряд 75 *ca*..... 75 *la*, 75 *na* до 75 *pa*. Эта задача выполнена К. Шеффером так. Промерив относительную светлоту 12 цветов круга *ia*, он промерил ряд цветов переходных от 00 *ia* к белому и получил таким образом для

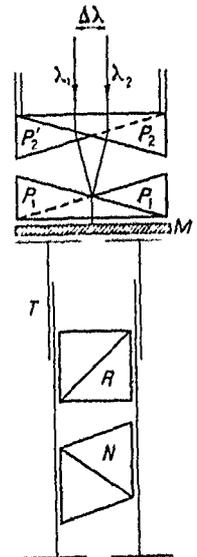


Рис. 6.

нию, мы сможем установить обе половины поля зрения на „наибольшее сходство“. Промерив отношение $K = \frac{H_{\lambda + \Delta\lambda}}{H_{\lambda}}$, где H_{λ} относительная яркость, для целого ряда длин волн, мы сможем построить кривую $K(\lambda)$, которая будет лежать выше 1 по одну сторону от максимума яркости в спектре 1 и ниже по другую сторону от него.

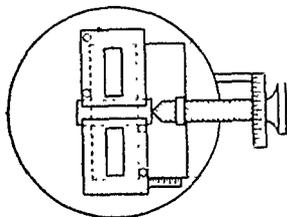


Рис. 8.

Из этой кривой последовательным делением или умножением¹ мы сможем получить и кривую распределения относительной яркости в спектре.

Результаты, полученные Рейхенбергом, изображены на рис. 7.² Автором этой статьи совместно с В. И. Федоровой при помощи сконструированного им простого приспособления к спектрофотометру Глана,³ состоящего из двух щелей (рис. 8), одна из которых может смещаться относительно другой; по совершенно такому же методу показано, что и при увеличении $\Delta\lambda$ до 12 $m\mu$ кривая распределения яркости не изменяется, что видно из рис. 9, где пунктиром (b) дана кривая $K = \frac{H'_{\lambda + \Delta\lambda}}{H'_{\lambda}}$ для $\Delta\lambda = 12 m\mu$, построенная по кривой H' , полученной при $\Delta\lambda = 8 m\mu$ для призматического спектра газом наполненной молочной лампы „Osram“, а крестиками изображены точки, полученные для $\Delta\lambda = 12 m\mu$ на опыте.⁴

Мы видим, следовательно, что условие Шрёдингера выполняется совершенно точно при изменении $\Delta\lambda$ от 2 до

¹ Или из кривой $\log K(\lambda)$ последовательным графическим интегрированием.

² Независимость кривой H от $\Delta\lambda$ для 2 $m\mu$ и 4 $m\mu$ была подтверждена также и нами на той же спектральной установке Венского университета, но для несколько большего интервала (от 718 $m\mu$ до 420 $m\mu$). См. V Съезд русских физиков 1926 г. (стр. 65).

³ N. Fedorow. Доклады Академии наук СССР, 413, 1928.

⁴ N. Fedorow und W. Fedorowa. Die Naturwissenschaften. 16, 757 — 758, 1928 und Zts. für. Physik, 57, 855, 1929.

12 *тп*, при чем в первом случае разница в цветности сравниваемых полей на всем протяжении видимого спектра (около 300 *тп*) заметна лишь в общем на интервале в 22 *тп*, в последнем же случае разница в цветности заметна почти на всем протяжении спектра. По аналогичному каскадному методу в Бюро Стандартов в Америке в 1925 г. Джибсоном и Тиндалем¹ было произведено исследование распределения относительной яркости в спектре для 52 лиц, при чем полученные результаты были пересчитаны на спектр с равномерным распределением энергии. Распределение

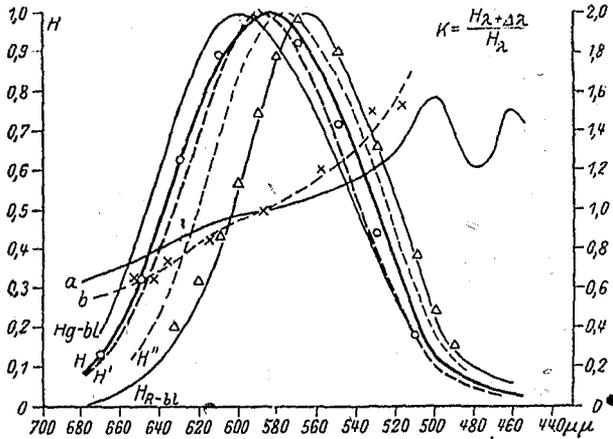


Рис. 9.

светлоты в спектре с равномерным распределением энергии характеризует собою, очевидно, чувствительность нашего глаза к лучистой энергии различных длин волн — то, что обычно называют „видимостью“ (visibility) лучистой энергии. Имея эту кривую (рис. 10), мы можем находить светлоту окрашенных тел просто по их спектру отражения. На самом деле мы можем написать такое очевидное равенство, определяющее светлоту:

$$H = \frac{\int \rho(\lambda) V(\lambda) E(\lambda) d\lambda}{\int V(\lambda) E(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где $\rho(\lambda)$ — отражательная способность тела, $V(\lambda)$ — видимость лучистой энергии с длиной волны λ , $E(\lambda)$ — орди-

¹ K. S. Gibson and E. P. Tyndall, loc. cit.

ната кривой распределения энергии в спектре источника света, освещающего взятое окрашенное тело.¹

В той же, указанной выше, работе К. л. Ш е ф е р, воспользовавшись старыми данными К е н и г а для распределения относительной яркости в спектре белого солнечного света и кривыми $\rho(\lambda)$ для 12 оствальдовских цветов круга „ia“, вычислил их светлоту. Результаты изображены на рис. 11 и совпадение вычисленных и наблюдаемых цифр следует признать очень хорошим, в особенности, если мы примем во внимание, что данные К ё н и г а не являются очень точными и заметно отличаются кое-где от соответствующих цифр, ко-

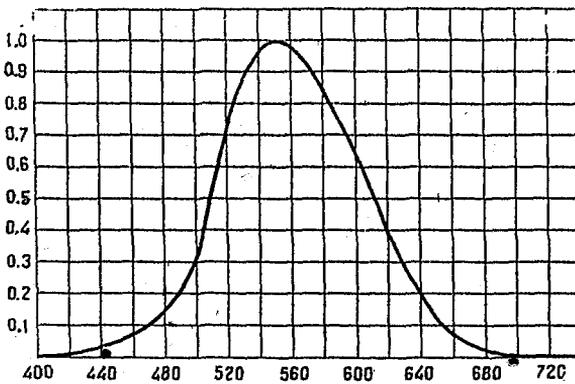


Рис. 10.

которые можно получить, например, из данных Т и н д а л я и Д ж и б с о н а. Можно также измерить светлоту и термоэлементом, если поставить перед ним светофильтр, кривая которого соответствует кривой чувствительности нашего глаза. Наиболее точно удовлетворяет этому условию светофильтр К о б л е н ц а и Э м е р с о н а,² представляющий собою видоизменение соответствующего светофильтра А й в с а и имеющий следующий состав:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,7 г.
$\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,2 г.
K_2CrO_4	0,16 г.
HNO_3	0,123 г.
H_2O	100 см ³ .

¹ Вычисление и в этом случае облегчается, если воспользоваться указанным в первой моей статье (№ 1 „Усп. физ. наук“ за 1929 г.) приемом Л ю т е р а. Необходимый числовой материал приведен в большой статье S. R. ö s c h ' a „Darstellung der Farbenlehre für die Zwecke des Mineralogen“ в Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. В. 13. 1929.

² W. Coblenz and Emerson. Sc. Pap. B. of Stand. № 303, 1917.

(Толщина слоя 1 см, для поглощения инфракрасных лучей ставят добавочный сосуд с водою, толщиной от 3 до 4 см).

Следует указать далее на то, что данные, полученные Джибсоном и Тиндалем, близко подходят к тому, что раньше, в 1918 г., было получено для 125 наблюдателей совершенно иным, „непрямым“ методом Кобленцом и Эмерсоном,¹ тоже в Бюро стандартов в Вашингтоне. Они пользовались так наз. „методом мельканий“, который основан на том, впервые установленном Рудом (Rood) факте, что когда в глаз попадают поочередно световые пучки разного цвета, мы при малой скорости чередования их ясно видим смену одного цвета другим; при увеличении же скорости

мелькания сначала исчезают мелькания по цвету, и мы видим один смешанный, средний цвет, при чем, если относительные яркости сравниваемых лучей неодинаковы, этот смешанный цвет кажется мелькающим. Мелькания этого рода исчезают при одинаковой относительной яркости сравниваемых лучей и исчезновение их может служить критерием достижения такого равенства. В опытах Кобленца и Эмерсона яркость спектральных лучей сравнивалась по этому методу с яркостью неравложенного в спектр белого света некоторой стандартной лампы и на рис. 12 изображены полученные им результаты: все 125 кривых

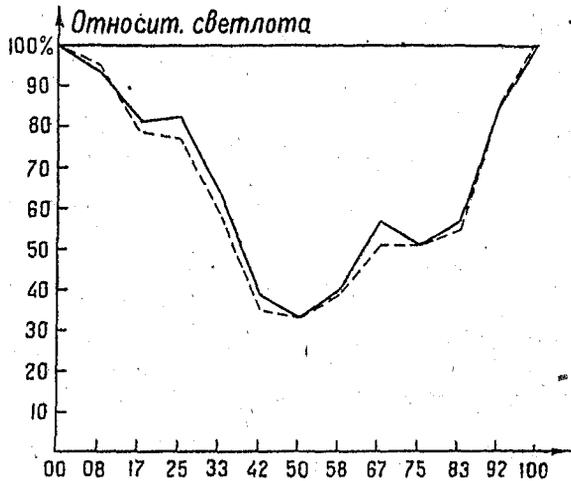


Рис. 11.

исчезают при одинаковой относительной яркости сравниваемых лучей и исчезновение их может служить критерием достижения такого равенства. В опытах Кобленца и Эмерсона яркость спектральных лучей сравнивалась по этому методу с яркостью неравложенного в спектр белого света некоторой стандартной лампы и на рис. 12 изображены полученные им результаты: все 125 кривых

¹ Loc. cit.

нанесены на один чертеж, из которого видно, что, несмотря на наличие сильных индивидуальных отклонений, можно говорить о некоторой средней кривой „видимости“ лучистой энергии. На рис. 13 дано сравнение всех имеющихся в литературе данных, полученных, с одной стороны, по методу малых ступеней, а с другой — по методу мельканий.

К. л. Шеффер произвел точно также определение отно-

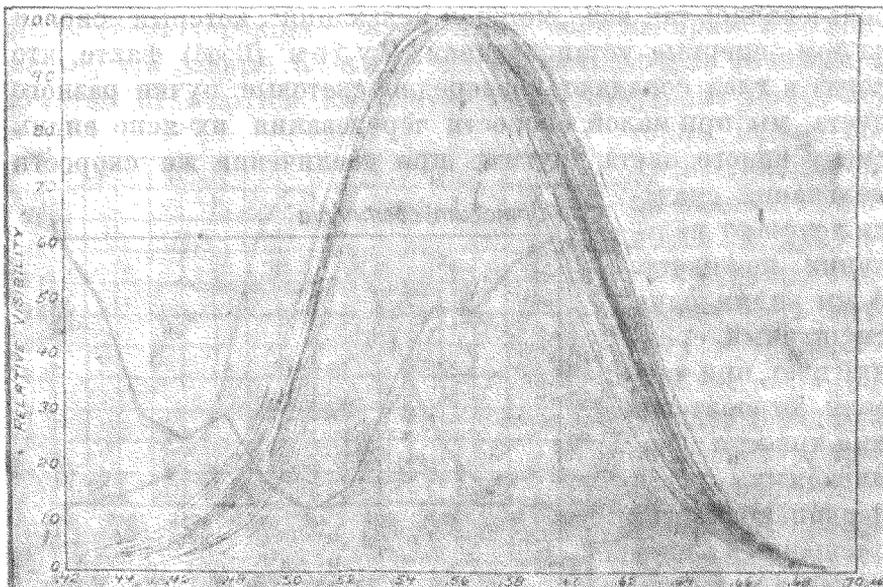


Рис. 12.

сительной яркости целого ряда оствальдовских эталонов при помощи известного мелькающего фотометра Бехштейна, описание которого можно найти в любом учебнике фотометрии. Для определения этим фотометром относительной светлоты оствальдовских цветов К. л. Шеффер насаживал их попарно на грани гипсовой призмы фотометра. На рис. 14, где сплошная кривая изображает полученные им данные для относительной светлоты цветов круга „nc“ методом мельканий, а пунктирная — методом установки на наибольшее сходство, видно, что оба эти метода приводят практически к одному и тому же результату.)

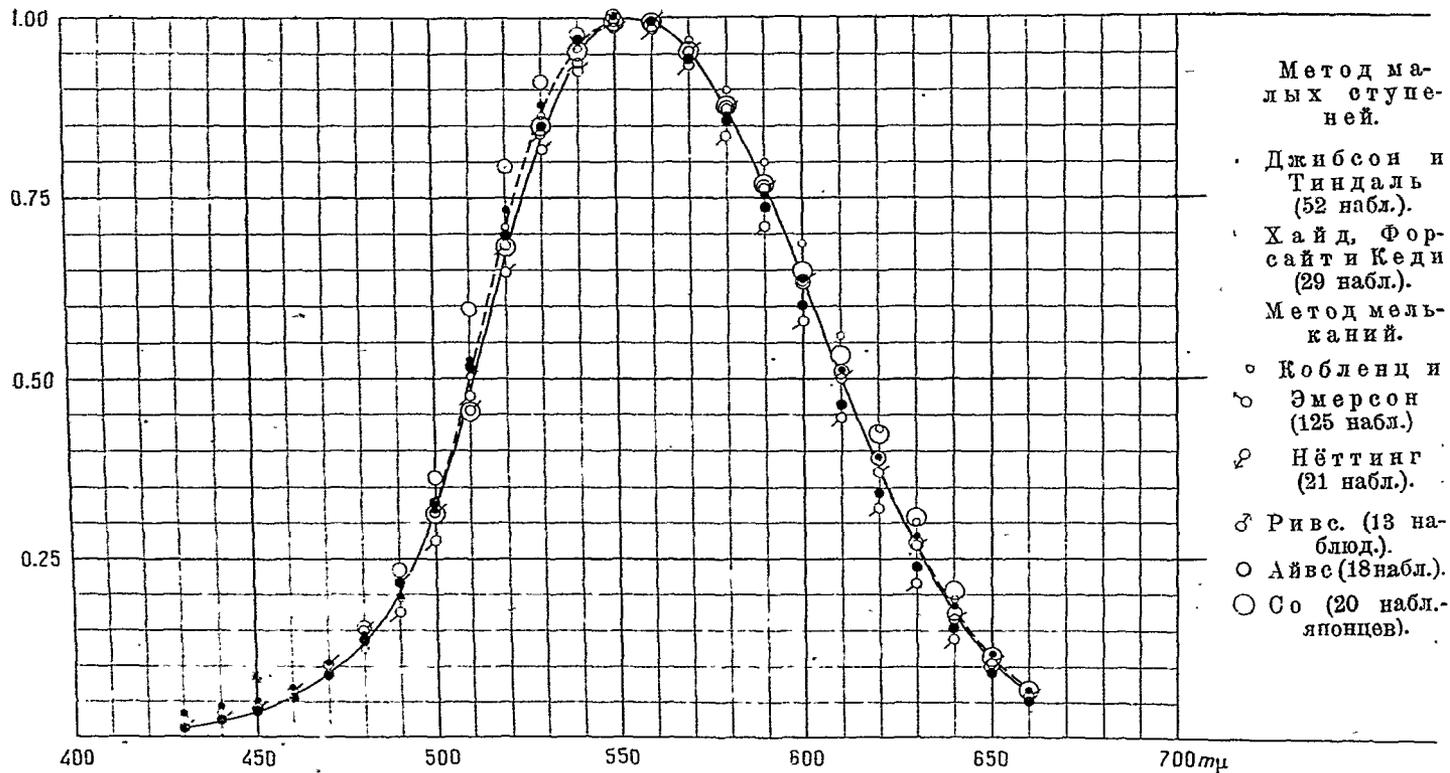


Рис. 13.

§ 3. Следующим вопросом, который нужно было разрешить для построения высшей метрики цвета — является вопрос о том, обладает ли яркость свойством аддитивности; иными словами, можем ли мы, обозначив яркость через H , написать такое равенство:

$$H(x_1, x_2, x_3) + H(x_1^1, x_2^1, x_3^1) = H(x_1 + x_1^1, x_2 + x_2^1, x_3 + x_3^1) \quad (2)$$

где $x_1, x_2, x_3, x_1^1, x_2^1, x_3^1$ — трилинейные координаты наших цветов?

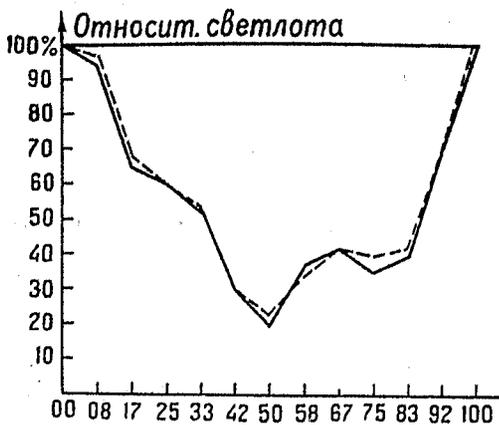


Рис. 14.

Если бы это равенство было справедливым, то, как простое математическое следствие, из него вытекало бы такое равенство:

$$H = ax_1 + bx_2 + cx_3, \quad (3)$$

где a, b и c — некоторые константы.¹

Исследования Эбнея,² Кольрауша,³ Ф. Экснера⁴ позволяют ответить на этот вопрос утвердительно.

Экснер, например, определял светлоты большого числа различных цветowych кружков, затем составлял на вертушках всевозможные смеси их между собою и находил светлоту таких смесей двумя путями — непосредственным измерением и вычислением по ранее найденным светлотам отдельных кружков, при чем аддитивность во всех случаях подтвердилась. Коэффициенты a, b и c формулы (3) проще всего определить из кривой распределения яркости в спектре белого света, которую можно получить из кривой „видимости“, помножив ее ординаты на ординаты кривой распределения

¹ E. Schrödinger, loc. cit.

² Loc. cit.

³ Loc. cit.

⁴ Loc. cit.

энергии в спектре белого солнечного света, близко совпадающей с соответствующей кривой для абсолютно-черного тела, имеющего температуру около 5000° abs. (5200° abs. по Присту). Составив для большого числа длин волн (через 10 $m\mu$ например) уравнения типа (3), можно определить отсюда способом наименьших квадратов коэффициенты „ a “, „ b “ и „ c “.

Взяв значения x_1 , x_2 и x_3 из кривых Кенига-Айвса, приведенных нами в первой статье, мы получим для этих коэффициентов такие числа: $a = 0,568$; $b = 0,426$; $c = 0,006$.

Ф. Экснер для своих, несколько отличных от айвсовских кривых и совершенно иным способом получил очень близкие к этим коэффициенты: $a = 0,562$; $b = 0,425$ и $c = 0,013$. Нам с В. И. Федоровой удалось подойти к определению относительной величины коэффициентов „ a “ и „ b “ еще третьим способом.¹ Получив временную цветную слепоту на красный, а затем на зеленый цвет действием на-глаз чрезвычайно ярких красных и особым образом выбранных зеленых спектральных лучей, мы измерили кривые распределения относительной яркости в спектре как для первого, так и для второго случая (см. рис. 9). Затем из этих кривых $H_{R-\lambda}$ и $H_{G-\lambda}$ и ранее измеренной кривой H для неутомленного глаза можно было способом наименьших квадратов найти коэффициенты „ a “ и „ b “. (Брались значения H , $H_{R-\lambda}$ и $H_{G-\lambda}$ в пределах от 670 $m\mu$ до 510 $m\mu$, в которых мы с большим приближением можем вычислять H по формуле $H = ax_1 + bx_2$; влияние третьего, очень малого, члена cx_3 сказывается лишь для более коротких длин волн). Коэффициенты эти оказались равными $a = 0,82$ и $b' = 0,24$. Когда же мы взяли отношение максимальных ординат наших кривых $H_{R-\lambda}$ и $H_{G-\lambda}$ равным не единице, что, разумеется, произвольно, но отношению максимальных ординат кривых x_1 и x_2 , перечисленных на распределение энергии в призматическом спектре нашего источника света, мы получили для „ a “ и „ b “ числа 0,82 и 0,62, откуда отношение $b:a$ оказалось равным 0,76 вместо 0,75 у Айвса.

¹ Loc. cit.

Можно, разумеется, определить „а“, „b“ и „с“ по способу наименьших квадратов из ранее определенных светлот пигментных цветов, например, оствальдовских, как это сделал Кольрауш, при чем в этом случае необходимо x_F' , x_F'' и x_F''' (см. мою первую статью!) выражать в относительных единицах, приняв величину интегралов $\int x_1(\lambda)d\lambda = \int x_2(\lambda)d\lambda = \int x_3(\lambda)d\lambda$, взятых по всему видимому спектру за единицу. Определив же „а“, „b“ и „с“ раз навсегда, мы без всякого гетерохромного фотометрирования сможем определять и относительные яркости любой окрашенной поверхности по ее спектру. В тех случаях, когда нами уже определены для нее значения x_F' , x_F'' и x_F''' , этот способ приводит к цели быстрее всякого другого. Кольрауш же показал, что вычисленные таким путем цифры для светлоты хорошо согласуются с найденными экспериментально по методу малых ступеней.

§ 4. До сих пор мы имели дело с установками на наибольшее сходство и теперь нам нужно еще познакомиться с тем экспериментальным материалом, который имеется в области установок на едва заметное различие, с которыми мы имеем дело при изучении чувствительности глаза к изменению цветности и насыщенности.

Не останавливаясь совершенно на истории этого вопроса мы укажем лишь, что чувствительность глаза к изменению цветности тщательно изучена в ряде экспериментальных исследований Ольги Штейндлер (Вена),¹ Джонса (Америка),² Гамильтона и Лауренса (Америка),³ Э. Кюнерта (Вена)⁴ и др., и что, откладывая по оси ординат то изменение длины волны $\Delta\lambda$, которое необходимо для получения едва заметного изменения в цветности сравниваемых полей, мы получаем кривую, имеющую такой вид (рис. 15 по Штейндлер). Кривая эта имеет 4 минимума

¹ O. Steindler. Wiener Ber. 115, 11a, 115, 1906.

² L. A. Jones. J. Opt. Soc. of Amer 63, 1917.

³ Laurens and Hamilton. Amer. Journ. of Physiol. 115, 3, 1923.

⁴ Ed. Kühnert. Диссертация в рукописи (Вена, 1924).

(соответствующих максимумам чувствительности глаза к изменению цветности) при $\lambda = 435 \text{ м}\mu, 497 \text{ м}\mu, 585 \text{ м}\mu$ и $636 \text{ м}\mu$. Между ними лежат 3 максимума (минимумы чувствительности глаза!) при $\lambda = 454 \text{ м}\mu, 535 \text{ м}\mu$ и $624 \text{ м}\mu$. Положение и величины этих минимумов и максимумов несколько изменяются от наблюдателя к наблюдателю, но число их всегда остается неизменным и одинаковым. Существует целый ряд специальных установок, предназначенных для изучения чувствительности глаза к изменению цветности, но можно, разумеется, пользоваться и описанным выше приспособлением к

спектрофотометру Глана. Наши измерения показали, что число максимумов и минимумов получается при этом правильным, положение же их в границах индивидуальных вариаций. Несомненно далее, что

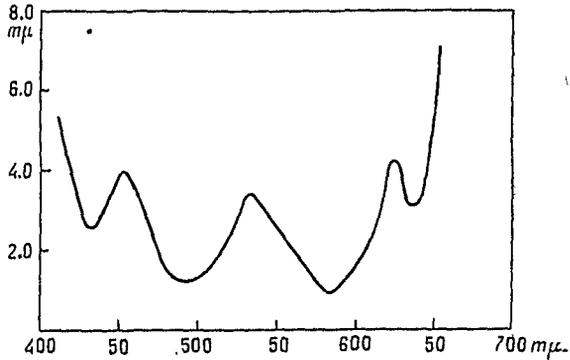


Рис. 15.

чувствительность глаза к изменению цветности должна быть каким-то образом тесно связана с тремя основными кривыми R, G и B , и, действительно, В. И. Федоровой¹ удалось недавно показать, что как число, так и положение максимумов и минимумов можно получить, приняв, что чувствительность глаза определяется такой функцией

$$R_1 = \frac{1}{f(\lambda)} \cdot \frac{d f(\lambda)}{d \lambda}, \quad (4)$$

где $f(\lambda) = \frac{x_1 - x_3}{x_2 - x_3}$ в случае, когда $x_1 > x_3$ и $x_2 > x_3$ и аналогичному выражению для других возможных случаев.

¹ В. И. Федорова. Журн. прикл. физики. Том 5, стр. 201—207, 1928, и Journal für Psychologie und Neurologie, B. 40, N. 3—4, 65, 1929.

Значительно меньшее число исследований мы имеем в области изучения чувствительности нашего глаза к изменению цвета по насыщенности. Наиболее обстоятельно и чисто выполнено такое исследование Джонсом и Лоуреем,¹ которые экспериментально установили связь между насыщенностью цвета, определяемой числом едва заметных переходов его в белый, одинаковый с ним по светлоте, и его чистотой, которую они изменяли, при-

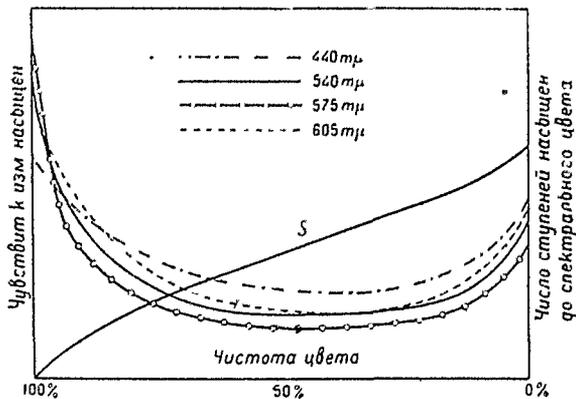


Рис. 16.

бавляя к насыщенному спектральному цвету то или иное количество белого, и определяли формулой

$$P = \frac{H_s}{H_s + H_w}, \quad (5)$$

где H_s — яркость спектрального компонента, а H_w — яркость примешанного белого. На рис. 16, где по оси абсцисс отложена чистота, а по оси ординат число ступеней насыщенности от цвета данной чистоты до спектрального, кривая S изображает полученную таким образом связь между насыщенностью и чистотой для $\lambda = 540 \text{ мμ}$, при чем мы видим, что для не очень малой и не очень большой чистоты связь эта является прямолинейной, т. е. в этом среднем интервале насыщенность пропорциональна чистоте, что является очень важным для практики, где измеряется обычно не насыщенность, а чистота. На этом же рисунке нанесен ряд других кривых, полученных дифференцированием кривых первого рода и изображающих чувствительность глаза к изменению насыщенности.

¹ L. Jones and Lowry. Journ. Opt. Soc. Amer., 13, 25, 1926 г.

§ 5. Тот экспериментальный материал, с которым мы познакомились в предыдущих §§, позволил Шрёдингеру подойти к построению высшей метрики цвета, которая, однако, как неоднократно указывает он сам, является гораздо менее разработанной по сравнению с низшей метрикой. Первой задачей, возникающей здесь, является нахождение количественной меры сходства или различия каких-либо двух цветов, меры их расстояния в цветовом пространстве, которое должно проходить через минимум при одинаковой яркости обоих цветов. Если мы на некоторой поверхности одинаковой яркости $ax_1 + bx_2 + cx_3 = \text{const.}$, фиксируем две точки: A и B , то согласно сказанному выше точка B

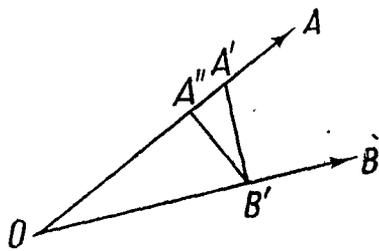


Рис. 17.

должна лежать к A ближе всякой другой точки полулуча OB , и обратно, точка A ближе к B , чем любая другая точка полулуча OA . Легко видеть, что обычная евклидова геометрия этому условию не удовлетворяет. На самом деле возьмем два полулуча OA и OB (рис. 17), представляющие собой всевозможные ступени интенсивности каких-либо двух цветов, два вектора из цветового тела, изображенного на рис. 6 первой нашей статьи, и выберем на одном из них какой-нибудь цвет A' . Тогда „наиболее сходным“ с A' (лежащим к нему наиболее близко) будет, очевидно, цвет B' , а наиболее сходным с B' не A' , но A'' ! Шрёдингер поэтому для линейного элемента цветового пространства, измеряющего степень различия двух цветов, берет, как и Гельмгольц, такое неевклидово выражение:

$$ds^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 a_{ik} (x_1, x_2, x_3) dx_i \cdot dx_k \quad (a_{ik} = a_{ki}) \quad (6)$$

(1-е положение Шрёдингера).

Он принимает далее, что для любых двух едва различимых цветов dx_i (а следовательно и ds) должны рассматри-

ваться как дифференциалы и что ds для каждой такой пары цветов имеет одну и ту же величину (2-е положение Шрёдингера). Третье положение его сводится к тому, что расстояние более удаленных друг от друга цветов определяется длиной ($\int ds$) кратчайшей соединяющей их (геодезической) линии. Покажем более наглядно, что заключают в себе эти три положения, при чем понятия „равнодалекий“ и „в одинаковой степени различный“ мы будем считать синонимами.

Одинаково удаленными от какой-либо точки цветового пространства F мы считаем все едва различные от нее „цветовые точки“ (положение 2-е). Все они лежат на некотором малом эллипсоиде с центром в F (положение 1-е). Все оси таких малых эллипсоидов мы считаем „одинаковой длины“ (положение 2-е). Равноотстоящие поверхности вокруг F мы получим для малых расстояний, увеличивая в одном и том же отношении все оси первого эллипсоида; все эти поверхности являются, следовательно, подобными ему и также расположенными эллипсоидами (положение 1-е). Это евклидово построение действительно лишь до тех пор, пока мы имеем дело с бесконечно-малыми величинами. Для того, чтобы построить поверхность вокруг F , удаленную от F на конечное расстояние, мы не можем увеличивать оси нашего малого эллипсоида в соответствующее число раз в их направлении, но должны идти по кратчайшему пути в римановском смысле, т. е. по геодезическим линиям на равные „отрезки“ интеграла $\int ds$, который и измеряет в этом случае расстояние (положение 3-е).

Для того чтобы удовлетворить соотношению Ф. Экснера-Эбнея ($H = ax_1 + bx_2 + cx_3$) и закону Вебер-Фехнера который требует, чтобы ds не изменялось при пропорциональном изменении всех x_i и dx_i , Шрёдингер выбирает функцию a_{ik} так, что выражение для ds^2 принимает такой вид:

$$ds^2 = \frac{1}{ax_1 + bx_2 + cx_3} \cdot \left(\frac{udx_1^2}{x_1} + \frac{bdx_2^2}{x_2} + \frac{cdx_3^2}{x_3} \right) \quad (7)$$

Установив далее достаточное и необходимое условие для интегрируемости, а тем самым и возможность определения

равенства по яркости гетерохромных цветов (параграф 2 этой статьи), он дает такое выражение для $\int ds$:

$$\int ds = \sqrt{(\log \frac{H}{H_1})^2 + 4 \left(\arccos \frac{a \sqrt{x_1 x_1^1} + b \sqrt{x_2 x_2^1} + c \sqrt{x_3 x_3^1}}{\sqrt{H H^1}} \right)^2}, \quad (8)$$

где $H = ax_1 + bx_2 + cx_3$, а $H^1 = ax_1^1 + bx_2^1 + cx_3^1$.

При одинаковом цветовом тоне и одинаковой насыщенности мы имеем отсюда, что $s = \log \frac{H}{H_1}$ соответственно закону Вебер-Фехнера. Второй член под корнем формулы (8) дает нам меру различия цветов по тону и насыщенности при одинаковом H , так как $\int ds$ в этом случае будет равен

$$2 \arccos \frac{a \sqrt{x_1 x_1^1} + b \sqrt{x_2 x_2^1} + c \sqrt{x_3 x_3^1}}{H}$$

Как естественную меру для насыщенности Шрёдингер предлагает взять геодезическое расстояние цвета от равнояркого белого, для которого $x_1^1 = x_2^1 = x_3^1 = H^1$. Мы можем поэтому, обозначив насыщенность через S , написать, что:

$$S = 2 \arccos \frac{a \sqrt{x_1} + b \sqrt{x_2} + c \sqrt{x_3}}{\sqrt{H}} \quad (9)$$

Кривые равной насыщенности будут тогда так называемые „геодезические круги“ вокруг белой точки цветового треугольника равносветлых тонов, т. е. кривые, точки которых лежат на некотором постоянном геодезическом расстоянии от белой точки. Этими сведениями из высшей метрики мы здесь и ограничимся, подчёркнув еще раз, что сам автор не считает еще своих результатов окончательными. Они представляют, однако, большой интерес, как первая (после Гельмгольца, допустившего в своих построениях одну уничтожающую их ошибку)¹ попытка создать своеобразную метрическую геометрию цвета.

¹ См. об этом у E. Schrödinger, loc. cit.

§ 6. Рассмотрим в заключение вопрос о построении рационального тела пигментных цветов, которое целиком

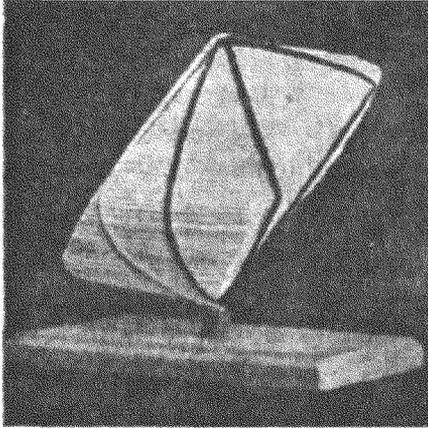


Рис. 18.

должно заключаться внутри конуса спектральных цветов $OR'G'V'$ (рис. 6 первой статьи). Мы не будем здесь останавливаться на системе цветов Оствальда, так как в этом журнале ей уже была посвящена статья К. л. Шеффера,¹ и рассмотрим вкратце лишь одну из схем построения цветового тела по Р. Лютеру.² На рис. 18 дана фотография модели тако-

го цветового тела, а на рис. 19 одно из сечений его, проходящее через зеленый цвет (500 $m\mu$) и дополнительный ему пурпуровый. Поверхность этого тела образуют оптимальные шрёдингеровские цвета; внизу лежит черный, вверху — белый цвет. По вертикальному направлению изменяется светлота, по горизонтальному — насыщенность. Пунктиром намечены векторы тела $OR'G'V'$. Точка „X“ показывает положение в этом теле цвета изумруда, спектр которого приведен в первой статье (стр. 109). Насыщенность (правильнее чистота) этого цвета определяется отношением $\frac{UX}{US}$, что,

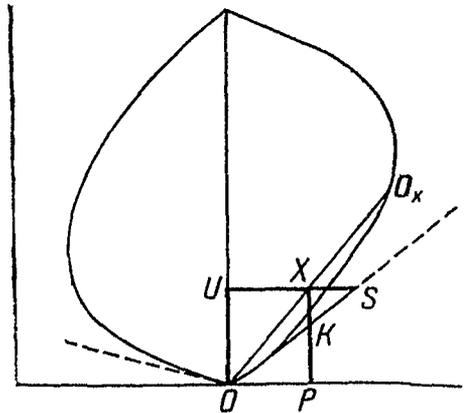


Рис. 19.

¹ „Усп. физ. наук“. Том VII, вып. 5, 375, 1927.

² R. Luther. Zts. f. techn. Phys. № 12, 540, 1927.

как легко видеть из подобия треугольников OUS и OKP , равно $\frac{PK}{PX}$, т. е. равно отношению светлоты чистой спектральной компоненты к общей светлоте цвета. Оптимальный цвет,

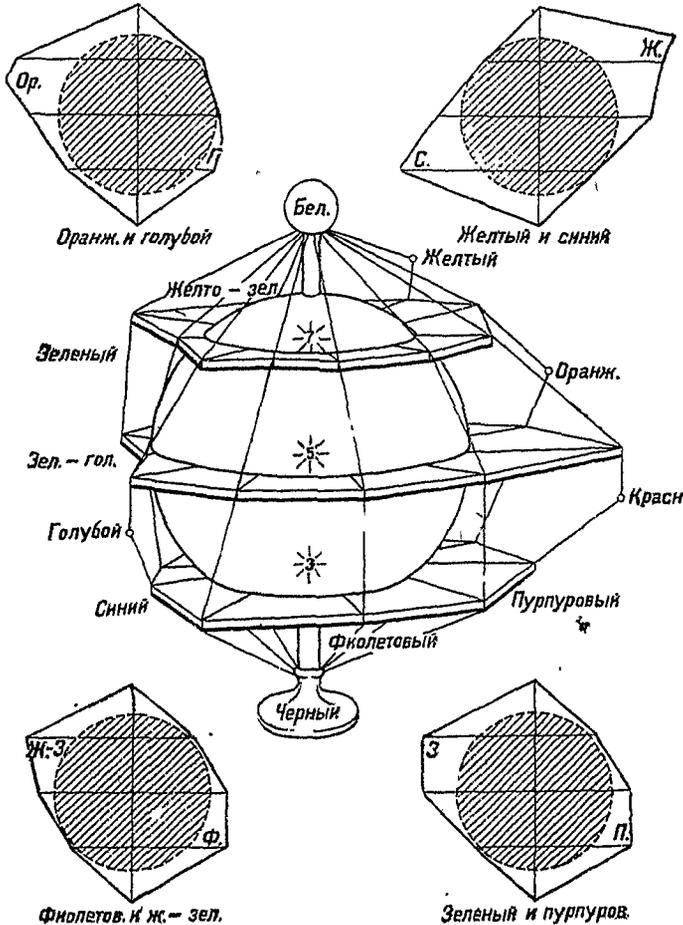


Рис. 20.

соответствующий по цвету и насыщенности цвету изумруда но имеющий большую светлоту, лежит на поверхности тела, в точке O_{α} , и мы можем, очевидно, получить наш цвет, затемняя соответствующий ему оптимальный. Построение подобного цветового тела для практики, например, текстильной промышленности является в настоящее время, когда

мы можем пользоваться для этой цели прибором Реша, ¹ например, вполне реальной и осуществимой задачей при условии совместной работы и физиков и практиков-колористов.

В Америке уже в 1915 г. Менселлом ² была разработана практически система цветов, расположенных по их цветовому тону, светлоте и насыщенности (чистоте). Им был выпущен и атлас цветов, содержащий, к сожалению, лишь 10 основных цветов. В 1929 г. „Менселловской цветовой компанией“ выпущено новое издание этого атласа, содержащее уже 20 основных цветов.

Представление об этой системе можно получить из рис. 20, где в центре изображена модель Менселловского цветового тела, а в углах 4 сечения этого тела плоскостями, проходящими через ось. Высота цвета определяет здесь его светлоту, а расстояние от ахроматической оси — насыщенность (чистоту).

Следует указать, что для некоторых из его цветов в Бюро стандартов в Вашингтоне были промерены спектры и вычислены по формуле (3) их светлоты, причем оказалось, что, действительно, на одном горизонтальном уровне лежат цвета, имеющие практически одинаковую светлоту. ³ Отсюда следует также, что по радиусу от периферии к центру мы имеем дело с изменением цвета лишь по насыщенности.

К сожалению, в этой системе не могло быть использовано понятие об оптимальных пигментных цветах, без которого построение рационального цветового тела невозможно.

¹ См. нашу первую статью.

² Munsell. A Color Notation. 7-е изд. 1926. Atlas of the Munsell Color System, 1915. Новое издание атласа: „Book of Color“, 1929 г. („Munsell Color Company“).

³ I. Priest, K. Gibson and H. Nicolas. Techn. Pap. B. of Stand. № 167, 1920.

ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ХИМИИ.¹

Р. Мекже, Бонн.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ДИССОЦИАЦИИ.

Для понимания хода химической реакции требуется знание ее теплового эффекта при абсолютном нуле.

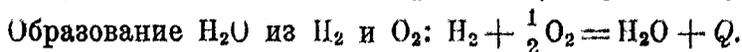
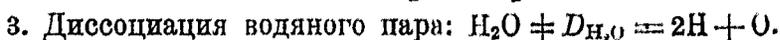
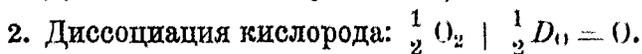
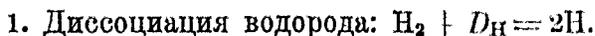
Тепловой эффект конечно может быть определен калориметрически, т. е. чисто экспериментальным путем, но можно также — и для химической кинетики это является наиболее плодотворным методом — вычислить тепловой эффект из энергий диссоциации компонентов реакции, поскольку эти энергии диссоциации известны с достаточной точностью.

В значительном и притом все возрастающем количестве случаев энергии диссоциации можно вычислить с большою точностью из полосатых спектров, так что и здесь спектроскопия полос оказывается плодотворным вспомогательным методом химии.

Под энергией диссоциации в последующем мы разумеем всегда то количество энергии, которое требуется для того, чтобы разложить молекулу на ее отдельные составные части, т. е. у простых молекул — на газообразные атомы (пример: $\text{H}_2 = \text{H} + \text{H}$ или $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{H} + \text{O}$), в случае сложных атомов — на атомы и атомные группы (пример: $\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$). В особых случаях может быть еще интересна работа отщепления атома от остатка молекулы, т. е. так называемая энергия валентных связей, как например $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$.

¹ Окончание, см. вып. 5, стр. 630.

Мы будем обозначать все энергии диссоциации буквой D в отличие от теплового эффекта реакции Q , который — как мы сейчас увидим — аддитивно складывается из энергий диссоциаций. Если мы например вспомним о сгорании водорода и кислорода в водяной пар, то здесь всегда начальными продуктами являются молекулы кислорода и молекулы водорода, конечными продуктами — молекулы водяного пара. При этой реакции, как известно, тепловой эффект Q равен 58,3 кг кал на молекулу водяного пара. Этот тепловой эффект вычисляется из энергий диссоциаций водорода ($D_{\text{H}} = 100$ кг кал), кислорода ($D_{\text{O}} = 162$ кг кал) и водяного пара ($D_{\text{H}_2\text{O}} = 239$ кг кал) при посредстве следующих трех равенств:



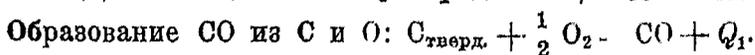
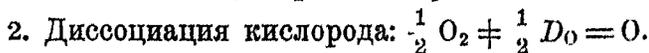
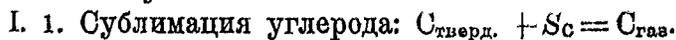
Таким образом тепловой эффект

$$Q = D_{\text{H}_2\text{O}} - D_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} D_{\text{O}}$$

$$58 = 239 - 100 - 81 \text{ кг кал.}$$

В качестве второго примера рассмотрим последовательное присоединение атома: сгорание углерода (алмаз) в окись углерода и далее в углекислоту. Здесь, кроме энергий диссоциаций, кислорода (162 кг кал) и окиси углерода (249 кг/кал) (для углекислоты — 148 кг кал), нужно еще принимать во внимание определяемую термодинамически теплоту сублимации S (141 кг кал) углерода, т. е. количество энергии, которое необходимо для того, чтобы перевести твердый углерод в одноатомный газообразный.

В этом случае:



II. 1. Диссоциация кислорода: $\frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} D_O = 0$.

2. Диссоциация углекислоты: $CO_2 + D_{CO_2} = CO + O$.

Образование CO_2 из CO и O : $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + Q_2$.

Отсюда

$$I \quad Q_1 = D_{CO} - D_O - S_C$$

$$27 = 249 - 81 - 141$$

$$II \quad Q_2 = D_{CO_2} - D_O$$

$$67 = 148 - 81$$

Другими словами для того, чтобы от молекулы углекислоты отделить первый атом кислорода, нам нужно 148 *ккал* на моль, для отделения второго атома кислорода — уже 249 *ккал*.

Оба этих простых примера показывают, что тепловой эффект химических реакций, вообще говоря, равен сумме энергий диссоциаций (плюс теплоты испарения и сублимации в случае жидких и твердых тел) компонентов реакции, входящих в правую часть нашего уравнения реакции минус сумма энергий диссоциаций левой части. Таким образом получается следующий важный закон

$$Q = \Sigma D \text{ (прав. часть)} - \Sigma D \text{ (лев. часть)}, \quad (24)$$

который связывает доступные экспериментально определению тепловые эффекты с теоретически важными энергиями диссоциаций. В зависимости от того, какая из сумм энергий (правой или левой части) имеет большую величину, мы встречаемся с положительным или отрицательным тепловым эффектом, т. е. с экзотермическими или эндотермическими реакциями. Однако следует принять во внимание еще один важный пункт. Мы называли энергией диссоциаций ту энергию, которая была необходима для того, чтобы разложить молекулу на нормальные невозбужденные атомы. Однако, мы увидим ниже, что молекула в первичном процессе распада ни в коем случае не дает всегда нормальные атомы. Если например мы желаем разложить молекулу иода фотохимически путем поглощения света — что вполне возможно, — то для этого требуется энергия распада Z в 57 *ккал* на моль, но при этом в первичном процессе

возникают не два обычных атома иода, а только один, в то время как второй находится в более богатом энергией, т. е. возбужденном 2P_1 состоянии своей электронной оболочки. Эта энергия возбуждения атома A_n — в круглых числах 22 *кж кал* — освобождается после распада молекулы и потому ее следует отнять от энергии разложения для того, чтобы получить истинную энергию диссоциации D , которая равна 35 *кж кал*. Таким образом всегда имеет место соотношение

$$D_m = Z_m - A_n. \quad (25)$$

В случае устойчивых молекул в нормальном состоянии (т. е. при не слишком высоких температурах) энергии возбуждения результирующих атомов будет всегда меньше, нежели затрачиваемые энергии распада, так что энергии диссоциаций всегда оказываются положительными, мы можем их рассматривать как „абсолютные“ теплоты реакций распада молекулы. Но в таком случае уравнение (24) представляет собой наиболее общее выражение для важного закона сложения тепловых эффектов химических реакций.

Энергия диссоциации химически не всегда поддается определению, так как для этого постоянно требуются относительно высокие температуры, а также точные измерения констант равновесия и их температурной зависимости. Таким путем были определены например энергии диссоциации галоидов Cl_2 , Br_2 и I_2 и приблизительно оценена энергия диссоциации водорода. С другой стороны, благодаря существованию закона, выражаемого равенством (24), достаточно знать энергии диссоциации немногих молекул, чтобы из известных тепловых эффектов химических реакций вычислять энергии диссоциации целого ряда соединений. Так для большинства органических веществ достаточно знания энергии диссоциации водорода ($D = 100,5$ *кж кал*), кислорода ($D = 162$ *кж кал*), азота (270 *кж кал*) и теплоту сублимации углерода ($S = 140$ *кж кал*), а кроме того — калориметрически легко определимые теплоты сгорания. Но как раз перечисленные элементы образуют весьма устойчивые молекулы, разложение которых на атомы термически не легко осуществимо. Именно здесь спектроскопические методы наиболее удобны.

Однако прежде чем я перейду к рассмотрению последних, следует еще остановиться коротко на переводных множителях от спектроскопических единиц энергии к более привычным для химиков тепловым единицам. Согласно известному равенству

$$\text{Энергия} = h\nu = eV \quad (26)$$

мы можем измерять энергии также путем указания соответствующей частоты или, при подведении энергии путем электронных ударов, — указанием напряжения ускоряющего электрона. В этих случаях измеряются энергии отдельных атомов или молекул, в противоположность тепловым величинам, которые, как правило, относятся к одному молю, т. е. $6,06 \cdot 10^{23}$ молекул. Воспользовавшись известными значениями величин h и e , мы получим следующие переводные множители:

1 вольт эквивалентен 8100 см^{-1} или эквивалентен $23,07 \text{ ккал/моль}$.

Все три единицы в последующем будут нами применяться.

Распад молекулы на ее составные части спектроскопически может быть осуществлен следующими тремя способами: 1) можно разрушить связь молекул бомбардировкой электронами и требующееся для этого напряжение определить по известным методам электронных ударов; 2) можно сообщить молекуле путем возбуждения (термического или электрического) такое вращение, что центробежная сила превысит связь и молекула разлетится; 3) можно сообщить колебанию ядер такую энергию, что химическая связь будет разорвана и молекула опять-таки диссоциирует.

Практической применимости первого метода разложения пока что препятствуют трудности, которые встречаются при интерпретации получаемых результатов: при нынешнем состоянии наших сведений о полосатых спектрах из кривых тока и напряжений, определяющих критические потенциалы, мы не можем с достаточной уверенностью различить потенциал возбуждения от потенциала ионизации или диссоциации. Лишь в некоторых случаях (H_2 , N_2) оказалось

возможным косвенными методами сделать заключение об энергиях диссоциации и притом с довольно большой погрешностью. Таким образом этот метод пока может применяться лишь для подтверждения результатов, полученных другими методами.

Что касается второго метода, то можно привести несколько примеров, из которых следует, что уже при относительно малой энергии вращения молекула может сделаться неустойчивой. Спектроскопически это сказывается в том, что внутри полосы, отдельные линии которой представляют различные скорости вращения молекулы, начиная с некоторой определенной линии, интенсивность серии внезапно падает, сами линии становятся весьма нерезкими и в конце концов совсем исчезают. Так, например, у молекулы HgH серия обрывается при $m=31$, что соответствует в круглых числах энергии вращения 5000 см^{-1} , в случае AlH серия обрывается при $m=23$ (энергия 3400 см^{-1}), а у повидимому очень неустойчивой молекулы CaH серия обрывается уже при $m=11$ (энергия 540 см^{-1}).

Как показал Лудлов ¹ условием этой неустойчивости вращения является обращение в нуль второй производной в конечных разностях от энергии вращения, т. е.

$$\frac{\Delta^2 F(m)}{\Delta m^2} = 0. \quad (27)$$

Однако, едва ли допустимо без всяких оговорок отождествлять эту предельную энергию вращения с энергией диссоциации, так как мы в настоящее время ничего еще не можем сказать о механизме подобного разделения и даже должны считать, что атомы молекулы, вследствие центробежной силы, разлетаются с избытком кинетической энергии. Если это так, то истинные величины энергии диссоциации должны быть меньше находимых подобным образом. Единственный случай, в котором это до сих пор могло быть проверено, представляет молекула HgH . В этом случае оказывается, что энергия диссоциации, определенная по третьему

¹ Н. Ludloff. Z. Physik. 39, 528, 1926.

методу с достаточной точностью составляет $2990 \text{ см}^{-1} = 0,37 \text{ V}$, т. е. на самом деле значительно меньше, нежели максимальная энергия вращения (5000 см^{-1}). Для двух других упомянутых выше молекул, к сожалению, еще отсутствуют результаты определения энергии диссоциации из колебаний ядер.

Упомянутое выше явление (размытость линий и ослабление интенсивности серий) должно быть тесно связано с совершенно аналогичным явлением, наблюдаемым Анри¹ в большом ряде спектров, а именно — в большинстве спектров многоатомных молекул. Явление это, которое Анри назвал „преддиссоциацией“ молекулы, состоит в следующем. Если исследовать структуру ряда полос, отвечающих одному и тому же электронному переходу, то при возрастании колебания оказывается, что, начиная с известной границы, полосы становятся размытыми и сплошными, тонкая структура вращения исчезает и в конце концов только одни колебания ядер оказываются квантованными. В известных случаях, как, например, у S_2 , NO_2 , SO_2 , переход от спектра с квантованным вращением к спектру со сплошными полосами происходит совершенно внезапно, так что границу можно определить с точностью до нескольких десятых Огстрема. Число последовательных состояний колебаний с квантованным вращением, которым обладает молекула прежде чем наступит преддиссоциация, весьма различно в зависимости от вещества. Исследование свойств молекул в этом состоянии преддиссоциации показало далее, что молекулы становятся более активными в отношении химических реакций и что флуоресценция при возбуждении соответствующими лучами становится очень слабой, что, наконец, частота колебаний атомов становится меньше, а следовательно, расстояние ядер — больше и что преддиссоциация по мере возрастания температуры проявляется уже при малых квантовых числах колебаний. Все это говорит в пользу того, что здесь наблюдается переход к более неустойчивой молекуле. Однако, что именно

¹ V. Henri. Structure des molécules. Paris, 1925; Z. Physik. 49, 774, 1928; ср. также K. F. Volnhöffer und L. Farkas. Z. Phys. Chem. 134, 337, 1927.

скрывается за этим явлением, еще не вполне ясно. Я приведу таблицу, составленную на основании данных Анри.

ТАБЛИЦА 10.
Преддиссоциация.

Молекула	Частота колебаний α	Уровни колебаний		Граница преддиссоциации
		устойчивые n	неустойчивые n'	
Сера S_2	924	14	8	λ 2794 Å
Сернистый ангидрид SO_2	220	22	9	2800
Формальдегид H_2CO	1190	8	6	2700
Фосген Cl_2CO	457	9	7	2700
Метиламин CH_3NH_2	280	3	14	2450
Бензол C_6H_6	920	10	1	2200
<i>p</i> -Хинон $O_2C_6H_4$	1100	4	3	4420
Пиридин NC_5H_5	480	4	2	2750

Возможность третьего и наиболее интересного случая разложения молекул — неустойчивость колебаний ядер — была впервые указана и самым обстоятельным образом исследована Франком. Франк рассмотрел с этой целью некоторое число типичных спектров абсорбции (Cl_2 , Br_2 , I_2), у которых полосы кантовой серии (т. е. полосы $n'' = \text{const}$, $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$) сливаются в некотором месте, к которому совершенно так же как и к границе линейного спектра примыкает область сплошной абсорбции. В случае атома это явление, как известно, объясняют его ионизацией, в случае молекулы Франк видит в этом признак распада молекулы на составляющие ее атомы, при чем здесь оба атома молекулы должны разлетаться с избытком кинетической энергии и тем самым — давать начало сплошной абсорбции. Для лучшего понимания этого явления возвратимся к рис. 1 (см. вып. 5, стр. 636), на котором показана зависимость потенциальной энергии связи молекулы от расстояния атомов. Мы видели, что потенциальная энергия с уменьшением расстояния атомов до минимума — положение равновесия —

убывала, а затем быстро возрастала. Ордината этого минимума потенциала есть не что иное, как наша энергия распада, т. е. потенциальная энергия, которая должна быть затрачена для того, чтобы полностью разъединить друг от друга оба атома.

При возбуждении молекулы атомы совершают колебания около положения равновесия и притом с тем большей амплитудой, чем больше подведено энергии колебаний, т. е. чем больше соответствующее квантовое число полосы. Таким образом из того факта, что кривая потенциала асимптотически приближается к оси r , следует непосредственно, что молекуле не может быть сообщено сколь угодно большое

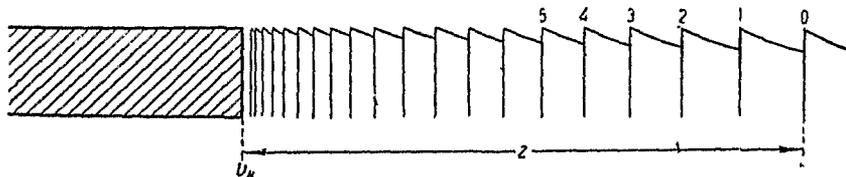


Рис. 15.

количество энергии колебаний и что, поэтому, последовательность полос, длина которой представляет собой не что иное как выраженная в единицах частоты энергия колебаний, должна асимптотически приближаться к некоторой границе. Место слияния полос, которое при очень малых сериях может быть легко найдено экстраполяцией, обнаруживается при начинающемся распаде молекул, и его расстояние от первой полосы серии, перечисленное в единицах энергии, дает необходимую для этого распада энергию (рис. 15). Следует заметить, что примыкающий к месту слияния полос сплошной спектр, как правило, наблюдается только при абсорбции, ибо он соответствует избытку энергии, который молекула сохраняет после диссоциации. Так, например, если распад вызывается фотохимически, то атомы разлетаются с соответствующим избытком потенциальной энергии. Обратный процесс испускания означал бы, что два атома, которые уже заранее обладали именно этой энергией

в качестве избыточной энергии, встречаются с тем, чтобы образовать молекулу — процесс относительно редкий и могущий происходить лишь при высоких температурах.

Таким изящным способом энергия диссоциации легко может быть определена спектроскопически. При этом однако следует принять во внимание еще целый ряд точек зрения. Прежде всего мы можем полосы объединить в системы

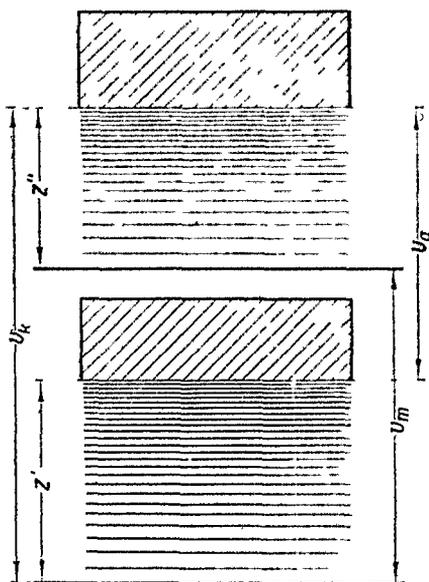


Рис. 16.

полос двумя способами, в зависимости от того, выберем ли мы полосы, отвечающие одному и тому же начальному состоянию (продольные серии), или одному и тому же конечному состоянию (поперечные серии). В случае полностью возбужденных молекул, т. е. таких, у которых возбуждены все три вида энергии — электронная энергия, энергия колебаний и энергия вращения — а только такими молекулами мы и ограничимся при последующих рассуждениях — мы можем установить по спектру всегда две серии распада. Другими словами, каждое состояние возбуждения электрон-

ной системы нашей молекулы обладает спектроскопически определяемой энергией распада. Но я уже указывал на то, что при распаде молекулы обыкновенно получаются не нормальные, но возбужденные атомы и что связь между энергией диссоциации, энергией распада молекулы и энергией возбуждения атомов выражается равенством

$$D_m = Z_m - A_a. \quad (25)$$

Отсюда вытекают некоторые важные следствия, которые мы выясним при помощи диаграммы энергии (рис. 16). Здесь U_m означает энергию возбуждения электронной системы на-

шей молекулы, которая равнозначна с частотой нулевого места системы полос n' , $n'' = 0$. Z' и Z'' суть длины последовательностей полос в начальном и конечном состоянии, т. е. соответствующие энергии распада молекулы. Далее, легко видеть, что ν_k есть частота места слияния в возбужденном состоянии. Чтобы достигнуть этого места от самого низшего уровня энергии, мы можем идти двумя путями. Во-первых, мы можем сначала возбудить электронную систему молекулы и затем эту возбужденную молекулу разложить на атомы; тогда $\nu_k = \nu_m + Z''$. Во-вторых, мы можем сначала разложить невозбужденную молекулу на два атома (простоты ради мы допустим, что один атом всегда находится в нормальном состоянии, а другой обладает энергией возбуждения A_a') и после этого разложения один из получившихся атомов перевести из состояния A_a' в состояние A_a'' , получающееся при распаде возбужденной молекулы. Для этой последней операции требуется затрата энергии $\nu_a = A_a' - A_a''$, и мы получим то же состояние, что и в первом случае. Таким образом вообще имеет место равенство

$$\nu_k = \nu_m + Z'' = \nu_a + Z'. \quad (28)$$

Отсюда следует прежде всего, что расстояние частот обоих мест слияния, т. е. $\nu_k - Z'$ равно разности энергии двух атомных состояний¹ и вместе с тем частоте некоторой атомной линии. Если в частном случае оба места слияния совпадают, то и продукты распада в начальном и конечном состоянии молекулы — одни и те же.

Таким образом если можно определить длины последовательностей полос (например, путем экстраполяции серийной формулы) и если известны состояния возбуждения продуктов распада, то уравнение (25) тотчас дает и энергию диссоциации соответствующего состояния молекулы. Однако интерес представляет главным образом энергия диссоциации наиболее низкого уровня энергии молекулы, т. е. нормаль-

¹ А именно — состояний, на которые молекула распадается в нормальном и в возбужденном состоянии.

ного состояния. Определению этой энергии помогает уравнение (28), из которого непосредственно следует соотношение

$$D_n = D_m + A_m. \quad (29)$$

Следовательно, мы должны к энергии диссоциации, определенной из уравнения (25), прибавить — в большинстве случаев известную — энергию возбуждения соответствующего состояния молекулы, с тем, чтобы сразу получить энергию диссоциации основного состояния. Еще проще складываются обстоятельства, когда мы можем разложить молекулу непосредственно путем поглощения света, т. е. фотохимически: в этом случае — как уже было упомянуто — в спектре абсорбции непосредственно доступно наблюдению место слияния полос конечного состояния ν_k , расположенное в начале сплошной абсорбции. Тогда по уравнениям (28) и (25) имеет место простое соотношение:

$$D_n = \nu_k - A_n''. \quad (30)$$

Существует еще один путь, который, при известных обстоятельствах, приводит нас к цели: мы разлагаем сначала молекулу на нейтральные нормальные атомы, для чего нам необходима энергия диссоциации D_n ; затем мы ионизируем один из атомов, что требует затраты работы ионизации J_a . С другой стороны мы можем ионизировать сначала молекулу (работа J_m'), и затем эту ионизированную молекулу разложить на нейтральный и ионизированный атом — оба в основном состоянии (работа D_i). Конечное состояние в обоих случаях одно и то же, и потому всегда справедливо равенство:

$$D_n + J_a = D_i + J_m. \quad (31)$$

Мы видим таким образом, что при посредстве указанных равенств результаты, получаемые из линейных спектров атома (J_a, A_a), оказываются тесно связанными с известными предельными значениями соответствующих полосатых спектров.

Мы поясним теперь эти равенства первоначально на примере молекулы водорода. Водород обладает в ультрафиолетовой части (Шумановская область) в настоящее

время хорошо исследованным спектром абсорбции, который составляется из двух систем полос с общим основным состоянием. Нулевое место n' , $n'' = 0$ одной системы лежит у $99\,040\text{ см}^{-1}$, нулевое место другой системы — у $90\,080\text{ см}^{-1}$; место слияния у нормального состояния молекулы, в данном случае удобно определяемое экстраполяцией, лежит ниже этих нулевых мест в круглых числах на $Z' = 35\,250\text{ см}^{-1}$ ($= 4,34\text{ V}$). Экстраполяция в обоих состояниях возбуждения, вследствие малой длины наблюдаемой последовательности полос, дает довольно неточные результаты, однако оказывается, что оба места слияния в пределах точности измерений совпадают. Получается среднее значение $\nu_k = 118\,000$ ($= 14,6\text{ V}$). Расстояние мест слияния начального и конечного состояний составляет вместе с тем в обоих случаях в круглых числах $118\,000 - 35\,250 = 82\,750\text{ см}^{-1}$ ($= 10,2\text{ V}$). Но это — как раз энергия возбуждения первой линии серии Лаймана, которая лежит у $\lambda\ 1215$ ($82\,250\text{ см}^{-1} = 10,15\text{ V}$). Мы можем таким образом заключить отсюда, что начальное состояние молекулы (основное состояние) во всяком случае дает два нормальных атома, но возбужденная молекула дает нормальный и возбужденный атом, электрон которого находится на двухквантовой орбите 2^2P_1 .

Далее из теории атома водорода¹ мы знаем, что это двухквантовое состояние должно быть двойным с разностью энергий, в данном случае, конечно, не ощутительной ($\Delta\nu = 0,366$). Мы можем поэтому заключить, что одна система полос при распаде дает атом 2_1 , а другая — атом 2_2 . Обе эти системы полос соответствуют, таким образом, тесному дублету линии Лаймана $\lambda\ 1215$. Из длины серии полос в основном состоянии получается энергия диссоциации, равная $4,34\text{ V} = 100\text{ ккал}$; из определяемого экстраполяцией общего места слияния конечных состояний ($118\,000 = 14,6\text{ V}$) после вычитания энергии возбуждения атомов ($10,15\text{ V}$) получается энергия диссоциации $4,4\text{ V}$ —

¹ Теорию водородного спектра (Бор) следует считать известной. $\lambda\ 1215$ соответствует формула

$$\nu = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

с меньшей точностью. С другой стороны молекула водорода может быть разложена непосредственно фотохимически, путем поглощения света: при λ 849,4 (14,53 V) резко обнаруживается свидетельствующая об этом распаде область сплошного поглощения. Если, опять-таки отнять энергию возбуждения 10,15 V [уравнение (30)], то получается, в хорошем согласии с предшествующим, величина $D_n = 4,38 \text{ V} = 101 \text{ кг кал.}$ Так как, далее, мы знаем потенциалы ионизации атома (13,54 V) и, приближенно, потенциал ионизации молекулы (16,1 \pm 0,2 V), то из уравнения (31) получается для энергии диссоциации теоретически особенно интересного иона H_2^+ величина 1,8 V = 42 кг кал. Полосатый спектр иона H_2^+ еще не установлен, однако предполагают, что части известного многолинейного спектра водорода исчисляются H_2^+ .

В этом наиболее благоприятном случае мы имеем таким образом три взаимно контролирующих определения энергии диссоциации, которые позволяют установить последнюю с точностью в круглых цифрах до 0,5%. Результатами этими мы обязаны главным образом работам Уитмера¹ и Дикке и Гопфильда.² Столь же благоприятные условия, как у водорода, мы находим во всех тех случаях, когда мы можем предпринять разложение молекулы фотохимически, путем поглощения света, т. е. практически для многих спектров абсорбции. Поэтому мы рассмотрим первоначально именно эти случаи, которые ограничиваются элементами первой (Na_2 , K_2 и NaK), шестой (O_2 , S_2 , Se_2 , Te_2) и седьмой группы (Cl_2 , Br_2 , I_2) периодической системы.

В особенности группа галогидов отличается характерными полосатыми спектрами, в которых серии полос возбужденного состояния поражают своей длиной: их можно проследить почти непосредственно вплоть до места слияния и последнее, кроме того, определить по началу сплошной абсорбции. У хлора место слияния лежит у λ 4785, у брома — λ 5107, у иода — λ 4995. Места слияния основного со-

¹ E. E. Witmer. Phys. Rev. 28, 1223, 1926.

² G. Diecke, J. J. Hopfield. Z. Physik. 40, 299, 1926.

стояния, вследствие недостаточной длины наблюдаемой последовательности полос, установить трудно; только у иода, где при помощи резонансного спектра (флуоресценция) может быть получено приблизительно 27 членов серии полос, возможна почти уверенная, однако все же довольно значительная экстраполяция¹ (от $n' = 27$ до $n' = 112$). Место слияния следует искать приблизительно на $13\,500\text{ см}^{-1}$ ($= 1,67\text{ V}$) ниже нулевого места $n, n'' = 0, 0 = 15\,600$; следовательно оно удалено от конечного состояния приблизительно на $20\,050 - 13\,500 = 6550\text{ см}^{-1}$ ($= 0,8 \pm 0,2\text{ V}$). Но это соответствует, в пределах погрешности, энергии возбуждения атома иода от низшего 2P_2 состояния до следующего высшего 2P_1 (другой энергии возбуждения подобного порядка величины у иода вообще не имеется). Таким образом мы можем принять, что у иода, а также и у других галогидов молекула в нормальном состоянии распадается на два нормальных атома, а в возбужденном — на нормальный атом 2P_2 и на возбужденный 2P_1 . Тем самым определяются энергии диссоциации (ср. табл. 11).

Менее благоприятно складываются обстоятельства в 6 группе периодической системы. Лучше всего обстоит дело у кислорода, который представляет ксати наибольший интерес. Здесь известно два спектра абсорбции: атмосферные полосы абсорбции кислорода в красной части и спектр абсорбция в ультрафиолетовой части. В последнем спектре серия полос возбужденного состояния может быть прослежена почти непосредственно до места слияния, так что экстраполяция незначительна (от $n'' = 18$ — последнего измеренного канта у $\lambda\ 1756$ до $n'' = 21$); сплошная абсорбция начинается у $\lambda\ 1751$ ($Z = 7,05 \pm 0,03\text{ V} = 162\text{ кг кал}$). Аналогичные значения дает конечное состояние атмосферных полос ($7,0\text{ V}$) и общее основное состояние ($6,7\text{ V}$), хотя в обоих случаях экстраполяция значительна (от $n'' = 4$ до $n'' = 51$ и от $n' = 17$ до $n' = 69$). Наиболее низкий терм атома кислорода представляет триплетный терм 3P_1 , у которого разности уровней составляют лишь несколько сотых

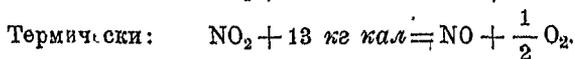
¹ R. Меске. Ann. d. Phys. 71, 104, 1923.

вольта (0,01 или 0,02 V), так что они в данном случае не поддаются обнаружению. Таким образом мы вновь имеем распад в основном состоянии молекулы, вероятно, на нормальные атомы и на атомы 3P_1 — в возбужденных состояниях. Иной возможности здесь не имеется, так как следующий высший терм атома кислорода требовал бы энергии возбуждения в 9,1 V.¹ У других элементов — S_2 , Se_2 и Te_2 обстоятельства складываются аналогично, однако менее благоприятно, так как места слияния у них нельзя определить с такой точностью. Далее сюда присоединяется трудность, состоящая в том, что у селена и телура мы еще не знаем низших ступеней возбуждения атомов, и потому последние приходится оценивать при помощи данных для кислорода и серы. Получающиеся результаты приведены в табл. 11.

У щелочных металлов, которые в парообразном состоянии иногда также встречаются двуатомными, установлены спектры абсорбции Li_2 , Na_2 , K_2 и даже NaK . Для энергии

¹ Эти утверждения нуждаются в поправке. Прежде всего Герцбергом показано (*Z. physik. chemie*, B. 4, 223, 1929), что при распаде кислорода получаются атомы не в состоянии 3P , но один из атомов после диссоциации находится в состоянии 1D . Энергия возбуждения этого состояния 1D_1 , однако, неизвестна. В виду этого автор настоящей статьи, Р. Мекке (*Naturwiss.* № 51, 23 дек. 1929, p. 996) оценил энергию диссоциации следующим образом. Из опытов Норриша, исследовавшего фотохимический распад NO_2 , известно, что при длинах волн больших 3700 Å распад не идет. Таким образом можно предполагать, что эта длина волны λ 3700 отвечает месту слияния полос. Ей соответствует энергия 3,35 V или 77 кг кал. С другой стороны на основании своих еще не опубликованных результатов Мекке утверждает, что продуктами фотохимического распада NO_2 являются NO и O. Наконец энергия термического распада NO_2 на NO и O_2 хорошо известна и равна 13 кг кал.

Таким образом



Из этих уравнений путем вычитания сразу получается для энергии диссоциации кислорода 128 кг кал, а отсюда энергия возбуждения 1D = терма равна 1,4 V.

Прим. Э. III.

диссоциации однако только в случае Na_2 получены достоверные числовые данные. Диаграмма поясняет складывающиеся здесь обстоятельства, которые аналогичны тому, что наблюдается в случае водорода. Здесь также имеется два спектра абсорбции — „зеленый“ и „красный“. Место слияния основного состояния лежит на $1,0 \text{ V}$ над нулевым уровнем, места слияния обеих ступеней возбуждения вновь совпадают в пределах точности измерения, при чем серия полос зеленой системы имеет длину 4850 см^{-1} ($0,6 \text{ V}$), а серия красной системы имеет длину $101\,000 \text{ см}^{-1}$ ($1,25 \text{ V}$) (рис. 17).

Расстояние мест слияния конечного и начального состояния соответствует в точности частоте D — линий атома натрия $5890/96$. Отсюда, как и прежде, мы делаем заключение о распаде основного состояния на два нормальных атома, а возбужденного — на нормальный и на атом в состоянии 2P . Вероятно одна система

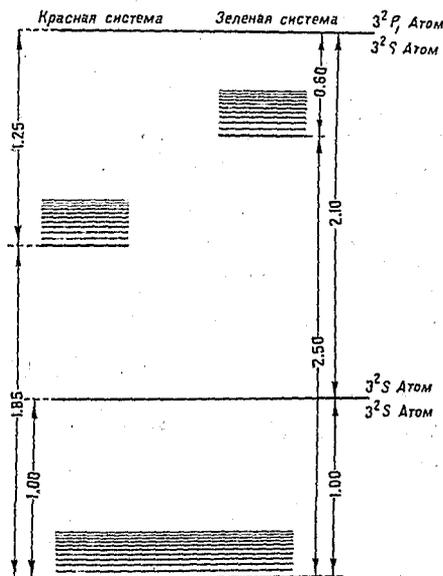


Рис. 17.

вновь приводит к атому в состоянии 2P_1 , другая — к состоянию 2P_2 . Соответствующая разность энергии при экстраполяции однако не может быть установлена.

Следовательно энергия диссоциаций молекулы Na_2 равна $1,0 \text{ V} = 23 \text{ ккал}$.

В предыдущих примерах особенно замечательно, что, как и можно было ожидать, наблюдаются лишь те спектры абсорбции, которые связаны с наиболее низкими термами соответствующих атомов, а именно с термами 1^2S и 2^2P_i у водорода и натрия, с термами 2P_i у галоидов и с триплетом 3P_i у атома кислорода.

Во многих случаях, особенно у спектров испускания,

последовательности полос не могут быть прослежены вплоть до места слияния их в спектре. В таком случае приходится прибегать к более или менее значительной экстраполяции сериальной формулы $an - bn^2$ — экстраполяции, которой мы уже неоднократно пользовались в приведенных примерах. Бердж и Шпонер¹ показали, однако, что во многих случаях эта, на первый взгляд кажущаяся недостоверной, экстраполяция формулы с двумя постоянными дает значение, обладающее точностью в пределах 0,1 V. Это происходит потому, что в первом приближении при экстраполяции влияния высших членов сериальной формулы взаимно уничтожаются. На самом деле можно с успехом пользоваться формулой:²

$$\nu_k = \nu_m + \frac{a^2}{4b}. \quad (32)$$

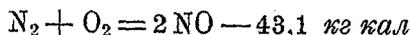
Мы ограничимся здесь лишь немногими примерами; что касается формул, то следует указать на таблицы от 1 до 4.

У кислорода экстраполяция ультрафиолетового спектра показывает, что энергия диссоциации в основном состоянии молекулы составляет 11,7 V, экстраполяция первой положительной группы приводит к значению 11,9; с другой стороны Шпонер из спектра послесвечения азота (см. ниже) и измеренного ранее его потенциала возбуждения получила значение 11,4 V. Далее можно привлечь на помощь также и ионизированную молекулу. Для последней получается несколько неуверенное значение 9,5 V в качестве потенциала диссоциации. При помощи измеренных потенциалов ионизации молекулы (16,5 V) и атома (14,5 V), для нейтральной молекулы вычисление при помощи уравнения (31) дает величину 11,5 V. Таким образом в среднем получается энергия в 11,6 V = 268 ккал и это — как раз та энергия, которая требуется для того, чтобы разложить молекулу азота на ее атомы. Известным контролем этого

¹ R. T. Birge and H. Sponer. Phys. Rev. 28, 259, 1926.

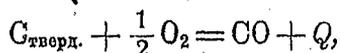
² Максимум n определяется из условия $\frac{d\nu}{dn} = a - 2bn = 0$. Подставляя это в $\nu = \nu_m + an - bn^2$, получаем приведенную формулу.

значения может служить еще величина, получаемая из спектра окиси [азота. В последнем случае при посредстве несколько неуверенной экстраполяции получается для основного состояния молекулы NO энергия диссоциации в $7,9 \text{ V} = 182 \text{ кг кал}$. Из теплового эффекта реакции



можно далее по уравнению (24) вычислить энергию диссоциации азота, так как энергия диссоциации кислорода уже известна. Таким образом получается 246 кг кал — величина, которая лишь вследствие недостоверности экстраполяции у NO оказывается несколько низкой.

В случае окиси углерода, которую мы рассмотрим в качестве последнего примера этого типа, для основного состояния, получается величина $11,2 \text{ V} = 254 \text{ кг кал}$. И здесь также возможна проверка при помощи реакции



если для теплоты сублимации углерода воспользоваться величиной 141 кг кал , сообщенной Коном и Гуккелем.¹ Вычисление приведено уже на стр. 753 ($\text{CO} = 249 \text{ кг кал}$).

Рассмотренный выше метод определения энергии диссоциации по месту слияния полос, которое определяется экстраполяцией, применим лишь к гомеоплярным соединениям, т. е. к соединениям, которые при распаде не дают ионов. При попытках оптического определения энергии диссоциации также и в случае полярной связи, оказалось прежде всего, что число истинно полярных молекул в газообразном состоянии (спектры в этих случаях наблюдаются только для газообразных молекул) повидимому меньше, чем это думали раньше и что вообще нельзя резко различать полярную и неполярную связь. Так, например, в случае галоидо-водородных соединений в газообразной форме, также и на основании иных критериев (например молярной рефракции) мы должны заключить о неполярной связи, хотя эти соединения в растворе тотчас распадаются на ионы.

¹ Н. Коhn und M. Guckel. Naturwiss. 12, 139, 1924.

При вычислении энергии диссоциации по длинноволной границе сплошной абсорбции у иодистого водорода (λ 3200) после вычитания энергии возбуждения получающегося атома иода (0,91 V) получается $D = 67$ кг кал — величина, хорошо совпадающая с вычисленной по уравнению (24) из D для H_2 и J_2 и теплового эффекта. Равным образом весьма грубая экстраполяция инфракрасных полос абсорбции HCl дает D приемлемую величину, а именно 111 кг кал по сравнению с вычисленным значением 101 кг кал. Точно также Кун и Фран¹ показали, что в случае галоидо-серебряных соединений связь, повидимому, неполярная, и определили энергии диссоциации по методу слияния полос. У полярно связанных щелочно-галоидных соединений по Франку, Куну и Ролефсону² обстоятельства складываются так, что хотя разложение в основном состоянии дает ионы, но возможно также и фотохимическое разложение путем поглощения света. В этом случае при возбуждении молекулы, в противоположность неполярным молекулам, распад дает два нейтральных и нормальных атома, так как возбуждение должно обуславливать переход электрона от одного партнера к другому. Здесь изучены сплошные спектры поглощения — при высоких температурах кроме того еще диффузные последовательности полос со стороны длинных волн — которые состоят из двух областей абсорбции: длинноволная граница одной из них соответствует распаду на два нормальных атома, между тем как граница другой — распаду на нормальный атом щелочного металла и возбужденный (2P_1) атом галоида. В случае соединений хлора, вследствие малой разницы энергии, обе эти области абсорбции неразличимы, у других галоидов разности частот приблизительно совпадают с энергией возбуждения соответствующего галоида. Однако границы можно установить лишь очень грубо. Числовые значения см. табл. 11.

В заключение я еще укажу для полноты два оптиче-

¹ J. Franck und H. Kuhn. Z. Physik. 43, 164, 1927; 44, 607, 1928.

² J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson. Z. Physik. 43, 155, 1927.

ТАБЛИЦА 11.
Энергии диссоциации.

Молекула	Верхний предел слыания	ν_k в волмгах	Состояние возбуждения	Энергия диссоци- ции	D химически
H ₂	849,4Å	14,51	² P _i = 10,15 V	4,36 ± 0,01 V = 100,5 ккал	70—100 ккал
O ₂	1751	7,05	¹ D = 1,4 V	5,6 ± 0,1 = 128	—
O ₂ ⁺	—	6,5	~ 0,01	6,5 ± 0,3 = 150	—
Cl ₂	4785	3,58	² P ₁ = 0,11	2,47 ± 0,02 = 57,0	57
Br ₂	5107	2,41	² P ₁ = 0,45	1,96 ± 0,02 = 45,2	46
J ₂	4995	2,47	² P ₁ = 0,94	1,53 ± 0,01 = 35,2	34,5
Na ₂	(4000)	3,1	³ P _i = 2,10	1,0 ± 0,1 = 23	—
N ₂	—	—	—	11,6 ± 0,2 = 268	—
N ₂ ⁺	—	—	—	9,1 ± 1 = 210	—
NO	—	—	—	7,9 ± 0,5 = 182	191 N ₂ + O ₂
CO	—	—	—	11,0 ± 0,5 = 254	250 из O ₂
CO ⁺	—	—	—	9,6 ± 0,3 = 222	—
TlCl*	<1850	6,7	Tl λ 3776 3,28 V	3,4 = >78	87
TlBr*	1915	6,5		3,2 ± 0,1 = 74	78
TlJ*	2085	5,9		3,6 ± 0,3 = 61	58
NaJ*	2460	5,0	Na λ 5890/96	2,9 ± 0,1 = 69	69
CsJ*	2085	5,9	Cs λ 4555/93	3,2 ± 0,2 = 74	75
CaBr	3300	3,8	—	3,8 ± 1 = 88	104
KJ	3800	3,2	—	3,2 ± 1 = 75	84
KBr	3100	3,9	—	3,9 ± 1 = 90	100
KTI	2800	4,5	—	4,5 ± 1 = 105	103
NaBr	3100	3,9	—	3,9 ± 1 = 90	84
AgCl	—	(3,1)	Cl 0,11 V	3,0 ± 0,5 = 70	—
AgBr	—	(3,1)	Br 0,45	2,7 ± 0,5 = 62	—
AgJ	—	(3,2)	J 0,94	2,3 ± 0,5 = 53	47
Cd ₂	2561	4,82	³ P _i = 3,78	1,03 ± 0,03 = 23,8	—

* Определено по методу Теренкина (метод флуоресценции).

ских метода определения или оценки энергии диссоциации, не останавливаясь на них детально. Метод флуоресценции Теренина состоит в том, что соответствующий газ освещается светом определенной длины волны, т. е. определенной энергии и при этом наблюдается, не дают ли о себе знать возникающие путем фотохимического разложения атомы испусканием той или иной спектральной линии. Запас энергии самого длинноволнового света поглощения, который уже дает подобный эффект за вычетом энергии, испускаемой после распада молекулы атомной линией, очевидно, дает энергию диссоциации молекулы. Таким образом здесь место слияния определяется экспериментально с помощью чувствительного реагента (испускание спектральной линии). Теренин исследовал таким образом молекулы NaJ, CsJ, CuJ, TlJ, TlCl, TlBr; в случае TlJ было, например, установлено, что линия таллия λ 2776 (и λ 5351) испускается уже при абсорбции длины волны λ 2080 \pm 20. Последняя соответствует энергии в 136 *ккал/моль*, линия таллия — энергии в 75 *ккал*, так что энергия диссоциации должна быть $136 - 75 = 61 \pm 1$ *ккал*.

Метод хемилюминесценции (Габер и Циш) основан на обратном процессе: оптическом использовании освобождающейся теплоты соединения. Явление хемилюминесценции состоит в том, что атомы, соединяясь в молекулы, освобождают энергию, которая идет на оптическое возбуждение атомов или молекул участников реакции или примешанного постороннего газа. Наивысшая получаемая при этом степень возбуждения, устанавливаемая по испусканию соответствующих линий, дает в таком случае верхний предел энергии связи или диссоциации. Таким путем Шпонер¹ определила, например, из свечения активного азота энергию диссоциации молекулы азота.

В случае гомологичных соединений можно далее принять, что энергии диссоциаций относятся приблизительно как квазиупругие силы связи. Вследствие этого (сравни стр. 663)

¹ Подробнее см. в статье Шпонер: *Ergebnisse d. Exakten Naturwiss.* B. VI, S. 25, 1927, где указана также и литература.

из величины наблюдаемых колебаний ядер можно определить энергию диссоциаций по формуле

$$\nu^2\mu = \text{const}$$

(μ — приведенная масса, см. стр. 633). Эта формула у многих соединений (галогиды и галогидные соединения) оказалась весьма пригодной.

На основании добытого материала, касающегося оптического определения энергии диссоциации, мы теперь в состоянии, пользуясь уравнением (24), вычислять энергии диссоциаций и отщепления ряда других соединений по их калориметрически определяемым тепловым эффектам. Такковы, например, энергии распада некоторых простых водородных соединений (табл. 12). Равным образом для очень

ТАБЛИЦА 12.
Энергии диссоциации гидридов.

2 атома		3 атома		4 до 6 атомов	
HF	185 кг кал	H ₂ O	240 кг кал	NH ₃	294 кг кал
HCl	101	H ₂ S	175	CH ₄	362
HBr	86	H ₂ Se	145	C ₂ H ₄	464
HJ	68	H ₂ Te	(130)	C ₂ H ₂	329

многих органических соединений энергии диссоциации легко определять из калориметрически измеренных теплот сгорания. Мы знаем ведь, что сгорание твердого углерода (алмаз) в углекислоту требует в круглых числах 94 кг кал, сгорание водорода в жидкую воду — 34,5 кг кал; если отнести это к атомным величинам С и Н [уравнение (24)], то получается $141 + 94 = 235$ кг кал или $50 + 34,5 = 84,5$ кг кал. Если например, углеводородное соединение состоит из x атомов углерода и из y атомов водорода, то энергия диссоциации по уравнению (24) будет

$$D = 236x + 84,5y - Q.$$

Но у многих подобных соединений энергии диссоциации сложных молекул чисто аддитивно складываются из работ

отщепления отдельных атомов; работа отделения таких связей, следовательно, в широких пределах независима от соседних связей. Так, например, в алифатических углеводородных рядах энергия связи возрастает в результате присоединения группы CH_2 всякий раз на 247 *ккал*. При каждом таком присоединении добавляется одна связь $\text{C}-\text{C}$ и одна связь $\text{C}-\text{H}$, так что, пользуясь еще величинами D для CH_4 , C_2H_6 и т. д., можно вычислить энергии связи $\text{C}=\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$. Аналогично можно из C_2H_2 и C_2H_4 или же C_6H_6 вычислить энергии отделения двойных ($\text{C}=\text{C}$), тройных ($\text{C}\equiv\text{C}$) и циклических $\text{C}-$ связей (табл. 13). Далее оказы-

ТАБЛИЦА 13.
Энергии связей.

$\text{C}-\text{H}$	90,5 <i>ккал</i>	$\begin{array}{l} -\text{C} \\ \diagup \\ -\text{C} \end{array} \text{O}$ (эфир)	171 <i>ккал</i>
$\text{C}-\text{C}$ (алифатич.)	66	$=\text{C}=\text{O}$ (альдегиды)	171
$\text{C}=\text{C}$ (ароматич.)	98	$\text{C}=\text{O}$ (окись углер.)	248
$\text{C}=\text{C}$	102	$-\text{C}\equiv\text{N}$ (циан)	208
$\text{C}\equiv\text{C}$	148		

вается, что энергия связи кислорода, как с двумя, так и с одним (4-валентным) атомом углерода всякий раз в круглых числах составляет 171 *ккал*, в то время как молекула окиси углерода (двувалентный углерод) требует для этого 248 *ккал*. Этими немногими примерами мы и ограничимся.

VI. ОБЩАЯ ИЗОТОПИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ.

Уже открытие радиоактивных веществ показало, что старые классические представления о неделимости элементов были иллюзией. Это открытие естественным путем привело к понятию изотопии радиоэлементов, т. е. к понятию о таких элементах, которые по всем своим химическим свойствам должны быть отнесены к одному и тому же месту периодической системы, но которые отличаются друг от друга весьма важной величиной, а именно атомным весом.

т. е. той величиной, которая до этого была неразрывно связана с определенным местом периодической системы. Отсюда уже был один только шаг до того, чтобы предположить и у остальных нерадиоактивных элементов подобную общую изотопию и вместе с тем вернуться к воззрениям, впервые развитым Прютом. Доказательство этой общей изотопии дал впервые Астон, при помощи своего массового спектрографа, основанного, как известно, на магнитном и электрическом отклонении пучка каналовых лучей, т. е. пучка положительно заряженных материальных частиц. Подобный прибор, чтобы быть пригодным для названных исследований, должен прежде всего удовлетворять двум условиям: 1) он должен разделять смесь атомов и молекул различной тяжести таким путем, который исключает использование каких бы то ни было химических свойств исследуемых элементов, т. е. путем, основанным исключительно на различии инертных масс атомов; 2) он должен позволять производить определения атомных весов на отдельных частицах с точностью, по меньшей мере, 1 промилле.

Насколько хорошо удовлетворяет этим условиям массовый спектрограф Астона — хорошо известно; равным образом хорошо известны его столь важные для атомной физики результаты. Не следует, однако, забывать, какие экспериментальные трудности должен был побороть при этом Астон для того, чтобы получить подобные результаты. И вот вскоре после опубликования его исследований было справедливо указано, что химик имеет в спектральном анализе метод, который может удовлетворять обоим вышеприведенным условиям и который в отношении чувствительности и возможности разделения атомных и молекулярных смесей, а также в отношении точности измерений, никоим образом не уступает массовому спектрографу, хотя и путь анализа в этом случае может быть длительнее и кропотливее. При этом рассчитывали обнаружить изотопию также и у тех элементов, где массовый спектрограф по техническим причинам до сих пор был неприменим, в частности у элементов с большим атомным весом, а также у таких, у которых трудно получить летучие соединения.

Первоначально пытались обнаружить эффект изотонии в линейных спектрах, т. е. спектрах, которые приписываются светящимся атомам. Однако эти попытки не увенчались бесспорным успехом. Опыты делались с изотопным свинцом, который был изолирован из радиоактивных продуктов распада, а впоследствии также со ртутью и хлором. Лишь впоследствии повидимому удалось у наиболее легкого изотопа лития (6 и 7) истолковать до сих пор не наблюдаемый спутник красной линии λ 6708, как линию, обусловленную изотопией.¹ На самом деле для обнаружения изотопов атомный спектр мало пригоден. Этот спектр обязан своим происхождением движению электронов атома и потому он легко может дать сведения о химических свойствах атома, но не о величине атомной массы. Таким образом он не удовлетворяет нашему первому условию. Правда, теория водородного атома Бора требует зависимости постоянной Ридберга от массы вследствие так называемого „собственного“ движения ядра и притом в отношении массы электрона к массе атома m/M . Для водорода эта зависимость обуславливает разность частот в $59,4 \text{ см}^{-1}$ ($R = 109\,737,1$; $R_H = 109\,677,7$), т. е. красная водородная линия λ 6560 вследствие этого собственного движения ядра должна быть смещена в красную сторону на $3,56 \text{ \AA}$. Допуская применимость теории также и к системе из нескольких электронов, следует ожидать, что постоянные Ридберга для обоих наиболее легких изотопов, а именно Li 6 и 7, должны различаться все-таки на $1/42$ этой величины ($1,4 \text{ см}^{-1}$). В случае уже упомянутой красной линии лития λ 6708 эта разница влечет за собой разницу в длинах волн на $0,086 \text{ \AA}$, которая как раз лежит на границе доступности измерению. Совершенно отвлекаясь от трудностей в теории систем с несколькими электронами,² ясно, что линейные спектры для подобного обнаружения мало пригодны.

Гораздо большие надежды на успех подают полосатые

¹ H. Schüler und H. Wurm. Naturwiss. 15, 971, 1922.

² Пыттку построения такой теории недавно сделал Г. Йосе. Ann. d. Phys. 83, 1054, 1927.

спектры. Здесь на самом деле в ряде случаев, которые будут подробнее рассмотрены ниже, удалось обнаружить изотопию в смысле ранее приведенных требований 1 и 2. Мы уже видели, что в молекулярных спектрах к движению электронов присоединяется еще вращение атомов около их общего центра тяжести и колебание ядер относительно положения равновесия. В обоих случаях мы имеем дело с движением тяжелых ядер и поэтому мы должны ожидать двух эффектов изотопии: эффекта вращения, наблюдаемого на отдельных линиях полосы, и эффекта колебаний ядер, наблюдаемого на отдельных полосах системы.

Рассмотрим сначала первый эффект и ограничимся при этом двухатомными молекулами, что, впрочем, несколько не влияет на общность нижеприведенных формул. Энергия вращения подобной молекулы, состоящей из двух ядер, как известно, определяется ее моментом инерции, а именно

$$W_{\text{rot}} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} = Bm^2,$$

а скорость вращения выразится соответствующей формулой

$$\omega_{\text{rot}} = \frac{m h}{2\pi J}.$$

Так как расстояние ядер обусловлено только расположением электронов и следовательно не зависит от массы ядер, то более тяжелый изотоп должен всегда вращаться медленнее, нежели более легкий. Чтобы можно было вычислить получаемое вследствие этого расщепление линий, примем, что один атом обладает только двумя изотопами с массами μ_1 и $\mu_1 + \Delta$, а другой — является простым; далее, так как $M = \mu_1 + \Delta + \mu_2$ есть молекулярный вес более тяжелого соединения, то разница в энергии обоих видов молекул, обусловленная неодинаково быстрым вращением, будет

$$\Delta W = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J^2} \left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta} \right) = \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} W_{\text{rot}}. \quad (34)$$

Вспомним далее, что по условию частот Бора каждая спектральная линия представляется разностью двух подоб-

ных энергий; поэтому, если имеется изотопия, то линия должна обнаружить расщепление, имеющее величину

$$\Delta\nu = \left(\frac{\Delta}{M} \frac{\mu_2}{\mu_1}\right) \left(\frac{W'_{\text{rot}}}{h} - \frac{W''_{\text{rot}}}{h}\right) = \delta \cdot \nu_{\text{rot}} \quad \left[\delta = \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1}\right], \quad (35)$$

где ν_{rot} по уравнению (15) (стр. 647) имеет весьма наглядное значение: это есть расстояние соответствующей спектральной линии от нулевого места $m = 0$ (рис. 18). Следовательно

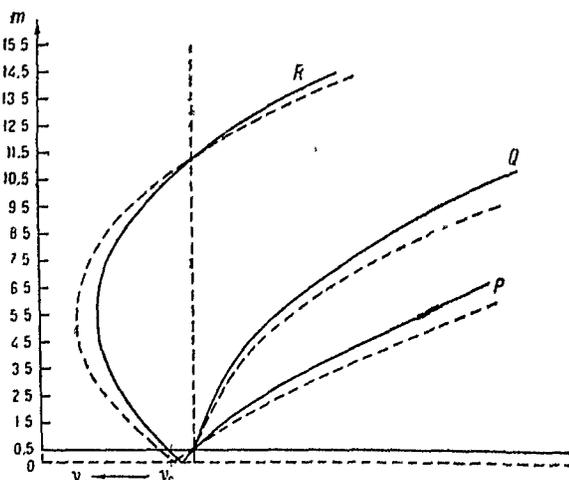


Рис. 18.

расщепление растет прямо пропорционально этому расстоянию и отсюда следует, что в ветви, идущей по направлению к канту и затем возвращающейся назад, расщепление и сходит в нуль, как только ветвь вторично проходит нулевое место. Иными словами: расщепление линий, вызванное

изотопией, совершенно симметрично по отношению к нулевому месту и этим весьма существенно отличается от сходного расщепления линий, которое пропорционально числу m и вызвано взаимодействием вращения с движением электронов (см. стр. 679).

Так как мы можем проследить линии одной полосы часто на 100 \AA от нулевого места, то δ имеет порядок величины $0,01$; поэтому расщепления могут возрастать до нескольких единиц Ангстрема.

При этом можно заметить, что, считая от нулевого места в сторону длинных волн, более тяжелый изотоп вызывает компонент дублета с более короткой длиной волны, а со стороны коротких волн тот же изотоп вызывает компонент с более длинной волной.

Значительно большую величину расщепления дает второй эффект — эффект колебаний ядер. Энергия колебаний, как известно, выражается

$$W_s = an - bn^2$$

или если мы обозначим факторы постоянных колебания a и b , не зависящие от массы ядра, через f_a и f_b , то энергия выразится

$$W_s = \frac{f_a}{\sqrt{\mu}} n - \frac{f_b}{\mu} n^2, \quad (36)$$

следовательно в этом случае разность энергии обоих изотопных соединений будет

$$\Delta W_s = f_a \cdot n \left[\frac{1}{\sqrt{\mu}} - \frac{1}{\sqrt{\mu'}} \right] - f_b n^2 \left[\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta} \right]. \quad (37)$$

Но принимая во внимание, что разность масс изотопов Δ по сравнению с атомным весом в большинстве случаев очень мала, можно выражение

$$\sqrt{\frac{1}{\mu'}} = \sqrt{\frac{1}{\mu_1 + \Delta} + \frac{1}{\mu_2}}$$

развернуть в ряд

$$\sqrt{\frac{1}{\mu'}} = \sqrt{\frac{1}{\mu}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta \right). \quad (38)$$

В результате получается, совершенно аналогично уравнению (34), расщепление

$$\Delta \nu_s = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta}{M} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} [(a'n' - 2b'n'^2) - (a''n'' - 2b''n''^2)] \quad (39)$$

или, проще, с теми же сокращениями, что и в уравнении (35)

$$\Delta \nu_s = \frac{1}{2} \delta \nu_s. \quad (40)$$

Если отвлечься от фактора 2 перед bn^2 , имеющего малое значение, то ν_s имеет опять-таки значение расстояния от нулевого места колебаний ($n', n'' = 0$), т. е. всякая полоса расщепляется на двойную полосу, расстояние которой в первом приближении пропорционально этому удалению. Это расщепление само по себе было бы вдвое меньше эффекта вращения в линиях полосы.

Но так как полосы системы полос простираются на гораздо большие интервалы длин волн (приблизительно на 1000 \AA), то это расщепление может принимать значительно большие размеры, нежели первое и потому оно может быть легко обнаружено даже с малыми спектральными аппаратами.

И здесь также полоса более тяжелого изотопа всегда расположена в сторону нулевого места, т. е. ей соответствуют более короткие волны в сторону длинных волн и более длинные волны в сторону коротких волн (рис. 19).

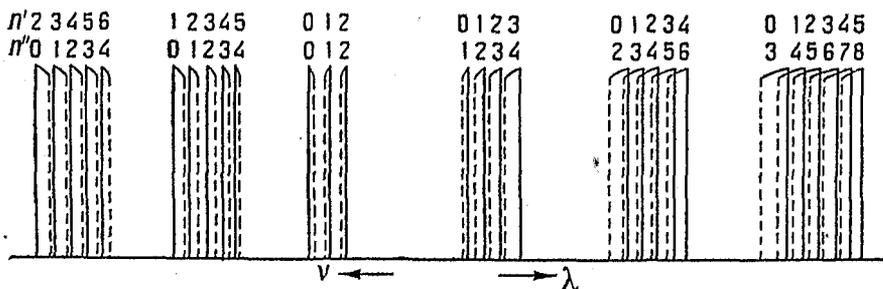


Рис. 19.

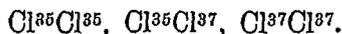
Прежде чем я перейду к рассмотрению отдельных результатов, следует еще подчеркнуть некоторые обстоятельства. Как правило оба эффекта конечно налагаются, но тогда полное расщепление равно сумме отдельных эффектов, следовательно

$$\Delta\nu = \delta \left(\frac{1}{2} \nu_0 + \nu_{\text{rot}} \right);$$

далее легко видеть, что обнаружение изотопии удастся тем легче, чем легче изотопы и чем больше разница их масс. Что же касается другого элемента химического соединения μ_2 , то его следует выбрать возможно более тяжелым для того, чтобы расщепление сделать большим.¹ Поэтому гидридные соединения мало пригодны для определения изотопов. В тех случаях, когда подобные определения пред-

¹ Небольшое преобразование дает: $\delta = \frac{\Delta}{N_1} \left(\frac{1}{1 + \frac{\mu_2 + \Delta}{\mu_2}} \right)$.

принимались (CuH , MgH , HCl), наблюдавшиеся расщепления лежали на границе разрешающей способности спектрального аппарата. Удобнее пользоваться окислами и нитридами, но удобнее всего — галоидные соединения, особенно иодистые соединения, так как сам иод не имеет изотопов. Наконец нужно упомянуть, что у молекул с двумя одинаковыми атомами уже в случае только двух изотопов (напр., у Cl_2) расщепление будет иметь три различные величины соответственно трем видам молекул:



VII. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ.

H, He. Водород и гелий и спектроскопически оказались совершенно лишенными изотопов. При значительной величине ожидаемого здесь эффекта (для гидридных соединений $\delta \sim 1$ (!); для He_2 $\delta = 0,12$) эти изотопы едва ли могли бы остаться незамеченными при многочисленных точных исследованиях спектров гидридов, равно как и полосатого спектра гелия.

Однако ни в одном случае не было обнаружено расщепления, которое можно было бы истолковать как эффект изотопии.

Li. Литий есть первый элемент, который по Астону и другим исследователям наверное обладает изотопами. Известно два полосатых спектра лития Li_2 и LiH , которые однако не настолько исследованы, чтобы можно было осуществить открытие изотопов. Таким образом исследование полосатых спектров лития с точки зрения изотопии есть еще задача будущего.

Be, B. Следующий элемент — Be — должен быть простым. Для этого элемента известен только спектр его окисла — BeO — по которому не могут быть сделаны точные заключения об изотопии. Зато бор обладает двумя изотопами B^{10} и B^{11} и таким образом является первым элементом, у которого удалось обнаружить изотопы спектроскопическим путем. А именно это было сделано на основании

спектра его окисного соединения. В этом спектре в целом были известны три системы полос, из которых только две наиболее интенсивные пригодны для исследования с точки зрения изотопии. Распределение полос и точное числовое выравнивание наблюдений привело Милликена ¹ в этом случае к следующим формулам колебаний:

$$\begin{array}{l} \text{B}^{11}\text{O}: \nu = 23\,960,2 \\ \nu = 23\,834,0 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{B}^{11}\text{O} \\ \nu = 23\,834,0 \end{array}} \right\} + (1258,5n' - 10,6n'^2) - (1884,9n'' - 11,68n''^2)$$

$$\begin{array}{l} \text{B}^{10}\text{O}: \nu = 23\,956,6 \\ \nu = 23\,833,4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{B}^{10}\text{O} \\ \nu = 23\,833,4 \end{array}} \right\} + (1297,3n' - 11,7n'^2) - (1939,0n'' - 12,21n''^2)$$

$$\text{B}^{11}\text{O}: \nu = 43\,166,2 + (1280,3n' - 10,07n'^2) - (1885,7n'' - 11,77n''^2)$$

$$\text{B}^{10}\text{O}: \nu = 43\,168,6 + (1316,7n' - 19,53n'^2) - (1941,5n'' - 12,58n''^2).$$

Из этих четырех пар величин частот получаются тотчас приведенные в табл. 14 факторы расщепления, среднее значение которых превосходно совпадает с теоретическим.

ТАБЛИЦА 15.
Изотопия бора.

	$\frac{1}{2} \delta$	δ
$n' (\alpha)$	0,0308	0,104
$n'' (\alpha)$	0,0287	0,045
$n' (\beta)$	0,0284	0,046
$n'' (\beta)$	0,0296	0,069
Среднее	0,0293	0,062
	$\pm 0,0005$	$\pm 0,009$
$\text{BO}_{(\text{теоретич.})}$	0,0292	0,059
$\text{BN}_{(\text{теоретич.})}$	0,0276	0,056

Также и эффект вращения исследован Дженкинсом ² и найден в полном согласии с теорией. Он нашел $\delta = 0,0595$ по сравнению с $\delta_{\text{теор.}} = 0,0593$.

Мы видим таким образом на этом примере, что наши оба условия 1 и 2 для обнаружения изотопии в данном случае хорошо выполняются. Обратное, из этих значений может

¹ R. Mulliken. Phys. Rev. 25, 259, 1925.

² F. A. Jenkins. Proc. Nat. Acad. 13, 496, 1927.

быть вычислена разница в массах обоих изотопов, для которой получается следующее значение $\Delta = 1,004 \pm 0,01$. Полученная точность едва ли уступает точности Астонского массового спектрографа. Спектр бора является, далее, классическим образцом того, каким образом на основании эффекта изотопии можно с достоверностью заключить о носителе спектра. В самом деле в этом случае носителем мог быть также и нитрид бора BN , который долго и считался таковым, ибо для возбуждения спектра применялся активный азот.¹ Однако таблица 14 показывает, что фактор расщепления, вычисленный для BN , не может быть согласован с наблюдением. Тот же спектр принес уже ранее упомянутое важное решение. А именно: Мелликен показал, что эффект изотопии исчезает не при n' и $n'' = 0$, но для n' и $n'' = -\frac{1}{2}$, поэтому он ввел уже до Шрёдингера для квантовых чисел колебания полуцелые значения.

C, N, O, F. Для первых трех элементов известно такое количество полосатых спектров и они изучены так основательно (например спектры C_2 , CN , CO , CH , N_2 , N_2^+ , NO , CO), что эффект изотопии не мог бы быть рассмотрен.¹ Мы заключаем поэтому вместе с Астоном, что эти элементы на самом деле не имеют изотопов.² То же самое справедливо с некоторым ограничением и для фтора. С этой точки зрения был исследован только CuF .

¹ Если вычислить, например, из найденных величин δ атомный вес μ_2 , то получается 16,2, т. е. атомный вес O_2 .

² Утверждение это оказалось, однако, неверным. В самое последнее время Джок и Джонстон (Gioque and Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. 51, 1436, 3529, December, 1929) путем анализа недавно открытых Бэбкокком на Моунт-Вильсон двух слабых полос в атмосферном спектре абсорбции кислорода, показали, что существует два изотопа кислорода: O^{17} и O^{18} . Доля молекул $\text{O}^{18}\text{O}^{16}$ в атмосферном кислороде составляет — 1 на 625, доля молекул $\text{O}^{17}\text{O}^{16}$ — 1 на 5000. — Бердж и Кинг (Nature. 124, 182, 1929) нашли изотоп углерода C^{18} при анализе полосатого спектра испускания углерода, накаливаемого в вакуумной электрической печи. Оценить процентную долю нового изотопа пока не представлялось возможным. Наконец, и у азота найден изотоп N^{15} . При анализе спектра поглощения NO Ногге (Phys. Rev. 1 Dec. 1929, p. 1498) нашёл линии, принадлежащие $\text{N}^{14}\text{O}^{17}$, $\text{N}^{15}\text{O}^{16}$ и $\text{N}^{14}\text{O}^{18}$. *Прим. Э. Ш.*

Mg. У этого элемента с успехом было исследовано гидридное соединение MgH , а именно изучался эффект вращения на полосе $\lambda 5211$.¹ Хотя в данном случае в виду того, что мы имеем здесь дело с гидридным соединением, расщепления очень малы ($\delta = 0,0016$), тем не менее на этой полосе можно было с достоверностью установить существование трех изотопов магния 24, 25, 26. Совершенно явственно обнаруживаемый остаток в $0,073 \text{ см}$ ($0,029$), который следует отнести за счет энергии колебаний, вновь показывает, что полосе отвечают квантовые числа n' , $n'' \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, а не $0,0$ как это требовалось старой теорией квантов. В спектр окиси магния — MgO — также изученном, изотопия еще не установлена; равным образом это относится к спектрам многочисленных соединений других щелочно-земельных элементов, преимущественно галоидных соединений Ca , Sr и Ba , которые все должны обнаружить эффект легко измеримой величины (например: CaJ (40,44): $\delta = 0,0744$; SrJ (86,88): $\delta = 0,0137$).

Al. Спектр окисла алюминия известен достаточно, чтобы на основании его можно было сделать заключение об эффекте изотопии. Однако в соответствии с результатом Астона здесь не обнаружены расщепления. Следовательно алюминий есть простой элемент. О спектрах остальных элементов этой группы известно мало.

Si. У кремния на SiN с достоверностью установлены три изотопа 28, 29 и 30 на основании эффекта изотопии в спектре колебаний² $\delta = 0,0116$ и $0,0227$.

K. С целью окончательно установить носителя полосатого спектра К Ричль и Виллар³ нашли у него эффект колебаний, который отвечает молекуле K_2 . По Астону на самом деле К обладает изотопами 39 и 41.

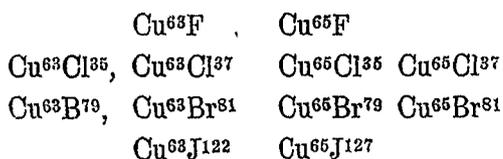
Cu и галоиды **F**, **Cl**, **Br**, **J**. На галоидных соединениях меди произведены наиболее обширные и плодотворные исследования эффекта изотопии. Поэтому перечисленные

¹ W. W. Watson and Ph. Rudnik. Astr. Journ., 63, 20, 1926.

² R. S. Mulliken. Phys. Rev. 26, 319, 1925.

³ R. Ritsch und D. Villars. Naturwiss. 16, 219, 1928.

пять элементов рассматриваются совместно. Гидрид меди позволяет обнаружить изотопию, которую следовало ожидать для меди (здесь исследован эффект вращения). Чрезвычайно ничтожное расщепление ($\delta = 0,0005$) недостаточно, однако, для установления изотопов меди. Особенно хорошо исследованные галоидные соединения обнаруживают изотопию с абсолютной достоверностью и позволяют, кроме того, одновременно производить испытания на изотопы галоидов. При этом в расчет идет только эффект колебаний, так как разрешающая способность спектральных аппаратов не позволяет производить исследование эффекта вращения. Мы имеем здесь дело со следующими видами молекул:



на котором нанесены значения δ . Расщепление меди растет с возрастанием атомного веса галоида, но наибольшую ширину расщепления дает квартет хлорной меди. Все исследованные спектры чрезвычайно богаты кантами.¹ Таким образом эффект у CuF мог быть установлен на трех различных системах полос, у CuCl — на четырех, у CuBr — на трех и наконец у CuJ — даже на пяти системах. Таким образом всего имелось почти 1000 измерений кантов на 44 системах полос, которые дали достоверное подтверждение изотопии. Было бы излишне сообщать здесь кантовые формулы этих 44 систем. Джевонс² смог обнаружить изотопию хлора еще и на спектре хлористого олова. Для соответствующего обнаружения изотопии олова [по Астону олово имеет 8 изотопов: 116, 117, 118, 119, 120 (121), 122, 124] дисперсия его спектрального аппарата была недостаточна ($\delta = 0,015$); однако нерезкость полос указывала на существование многочисленных изотопов олова. Равным образом

¹ R. Ritschl. Z. Physik. 42, 172, 1927.

² W. Jevons. Proc. Roy. Soc. 110, 365, 1926.

у хлорного золота¹ удалось осуществить обнаружение изотопов хлора. Точно так же и у монохлорида иода.²

Таким образом из этих исследований мы видим, что изотопия была проверена спектроскопически по крайней мере на 15 элементах³. Из них 5 оказались простыми (H, He, F, Al, J), а остальные (C, N, O, B, Mg, Si, Cl, Br, K и Cu) оказались сложными. На ту существенную помощь, которую оказало спектроскопическое обнаружение изотопов при установлении половинных квантовых чисел колебания и при определении носителей полосатого спектра, я уже достаточно указывал. Что касается последнего пункта, то еще совсем недавно существовало сомнение по поводу правильного отождествления, — например относительно спектроскопической возможности существования двуатомных гидридных соединений металлов. Величина расщепления вследствие изотопии на ряде примеров (CuH, MgH, CdH, ZnH, HgH) окончательно устранила это сомнение. Хотя еще не осуществилась надежда пойти дальше в отыскании новых изотопов по сравнению с исследованиями при помощи массового спектрографа,⁴ однако спектроскопический метод мог бы оказать последним в одном пункте весьма существенную поддержку. Речь идет о еще невыполненном определении пропорции, в которой смешаны изотопы некоторого элемента, путем измерения интенсивности. Спектроскопические измерения интенсивности сами по себе не слишком затруднительны, так что подобные измерения позволили бы ответить на вопрос — соответствует ли химически установленный атомный вес действительному процентному содержанию изотопа. Как известно, уже Астон установил, что целочисленность атомных весов выполняется не строго, но истинные атомные веса отличаются от целых чисел на незначительные величины, ко-

¹ W. Ferguson. Phys. Rev. 31, 969, 1927.

² G. L. Gibson. Z. Physik. 50, 692, 1928.

³ В последнее время по спектру PbO установлены изотопы свинца 206 (урановый свинец) и 208 (ториевый свинец) (Гребе, Конен, Мекке).

⁴ Обязательно сравнить с примечанием 2 на стр. 783! Э. III.

торые можно было истолковать энергетически, как дефекты массы. Упомянутое исследование эффекта изотопии с точки зрения интенсивности могло бы здесь открыть путь для дальнейшего исследования этого интересного открытия.

ТАБЛИЦА 16.

Спектроскопическое открытие изотопов.

Элементы	Атомн. массы	Открытие
H . . .	1	Гидриды
He . . .	4	He ₂
B . . .	10, 11	BO: $\delta = 0,0593$
C . . .	12, 13	C ₂ , CN, CO, CH
N . . .	14, 15	CN, N ₂ , NO
O . . .	16, 17, 18	CO, O ₂ , NO и т. д.
F . . .	19	Cu F
Mg . . .	24, 25, 26	Mg H: $\delta = 0,0016$ и $0,0031$
Al . . .	27	AlO
Si . . .	28, 29, 30	SiN: $\delta = 0,0116$ и $0,0227$
Cl . . .	35, 37	HCl: $\delta = 0,0015$, Cu ⁶³ Cl: $\delta = 0,0360$, SnCl: $\delta = 0,0436$
K . . .	39, 41	K ₂ : $\delta = 0,025$ и $0,050$
Cu . . .	63, 65	Cu H: $\delta = 0,0005$ Cu-Hal. См. рис. 20
Br . . .	79, 81	Cu ⁶³ Br: $\delta = 0,0111$
J . . .	127	CuJ
Pb . . .	206, 208	PbO: $\delta = 0,00069$

VIII. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ.

Полосатые спектры многоатомных газов дают возможность проверить теорию этой особенно важной для термохимии константы. Как известно, из теплового закона Нернста — об исчезновении энтропии твердых и жидких тел в точке абсолютного нуля — следует, что эта постоянная i входит как член, не зависящий от температуры, в формулу давления паров:

$$R \ln p = -\frac{\lambda_0}{T} + \frac{F_g - F_k}{T} + i \quad (42)$$

В этой формуле λ_0 обозначает теплоту парообразования при абсолютном нуле, а F_g и F_k — свободную энергию газа и конденсата (зависящую от температуры и отнесенную

в постоянному давлению). Ту и другую энергию можно, однако, вычислить с помощью двойной интеграции из формулы температурной зависимости удельных теплоемкостей

$$\frac{F}{T} = -R \ln \Sigma g e^{-\frac{E}{kT}} = - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT. \quad (43)$$

Таким образом, если удельные теплоты и давление паров промерены в возможно обширной области температур (причем обычно достаточно бывает измерения удельной теплоемкости конденсата; о вычислении удельной теплоемкости газов см. ниже), то определение химической постоянной не представляет дальше экспериментально никаких затруднений.

Возможно также определение константы из уравнений химических равновесий, если с помощью измерений определен температурный ход константы равновесия K_p в законе действия масс. Вполне аналогичная формула гласит в этом случае:

$$R \ln K_p = -\frac{Q_0}{T} - \frac{1}{T} \Sigma F + \Sigma i \quad (44)$$

только на место теплоты парообразования здесь становится тепловой эффект Q_0 реакции при абсолютном нуле. Возможность определения химической постоянной из этой формулы представляет лишь то неудобство, что здесь при участии нескольких газообразных членов реакции, мы получаем алгебраическую сумму химических констант: $i_R = \Sigma i$. Часто, однако, многие члены этой суммы бывают уже известны из других реакций, которые содержат лишь по одному газообразному компоненту, например i_{H_2O} можно найти из реакции $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; или $CuSO_4 + H_2O = CuSO \cdot H_2O$, так что и тут вычисление не представляет никаких трудностей. Теория Нернста делает предпо-

¹ Например, при реакции образования воды $2H_2O + O_2 = 2H_2O + i_R$, $i_R = 2i_{H_2O} - 2i_{H_2} - i_{O_2}$, константы должны вводиться в формулу с соответствующим „весом“ и правильным знаком.

сылку, что химические постоянные i_D , определенные непосредственно по кривой давления паров, должны совпадать со значениями, полученными из уравнений газовых реакций, т. е. что вообще всегда имеет место соотношение:

$$i^R = \Sigma i_D \quad (45)$$

Насколько эта предпосылка оправдывается при данной простой постановке вопроса, мы сейчас разберем. Идя чисто термодинамическим путем, нельзя ничего сказать о величине постоянной i ; но на основании кинетических соображений, используя теорию квантов для одноатомных газов, обладающих только поступательной энергией, различные исследователи могли определить i по известным величинам m (масса атома) h и k . Постоянная i определяется при этом, как

$$i_1 = \ln \left(\frac{V \sqrt{2\pi mk}}{h} \right)^3 \cdot k. \quad (46)$$

Если i отнести к граммолекуле, давление измерять, как принято, в атмосферах и ввести бригговы логарифмы, то i_1 получится равным

$$i_1 = -1,587 + \frac{3}{2} \log M \quad (46a)$$

i_1 зависит, следовательно, — помимо универсальных постоянных — только от атомного веса газа M .

Опыты, в общем, хорошо подтвердили эти соображения, хотя нельзя умолчать, что в некоторых случаях (Cl, Br, J, Na, K) между наблюдаемыми и вычисленными значениями получились расхождения, выходящие за пределы ошибок и не нашедшие до сих пор своего объяснения. Аналогичным путем можно вычислить химическую постоянную для двух- и многоатомных газов, для которых к энергии поступательного движения прибавляется еще энергия вращения. Получим следующие формулы:

$$\left. \begin{aligned} i_2 &= \ln \left(\frac{8\pi^2 J}{h^2} \right) k + \ln \frac{g}{s} \text{ (двухатомные газы)} \\ i_2 &= \ln \left(\frac{8\pi^2 \sqrt{J_1 \cdot J_2 \cdot J_3}}{h^2} \right) k + \frac{3}{2} \ln \frac{g}{s} \text{ (многоатомные газы)} \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

или, подставляя числовые данные:

$$i_2 = 38,40 + \log J + \log \frac{g}{s}$$

$$i_2 = 57,60 + \frac{3}{2} \log J + \frac{3}{2} \log \frac{g}{s}; J = \sqrt{J_1 \cdot J_2 \cdot J_3} \quad (47a)$$

Таким образом i равняется сумме $i_1 + i_2$, и в постоянную, на ряду с молекулярным весом M , входит здесь момент инерции молекулы, или, для многоатомных молекул, геометрическое среднее J из трех главных моментов инерции. Что касается добавочного члена $\log \frac{g}{s}$, который пишется, правда, не всеми авторами, но теоретически является вполне обоснованным, то в нем s представляет так называемое число симметрии молекулы. Если молекула состоит из разнородных атомов, s конечно равно 1; если же в молекулу, как в некоторых из нижеприведенных случаев, входит по два одинаковых атома, то $s = 2$. То же будет, например, и для трехатомных молекул (CO_2 и H_2O). Для молекулы метана CH_4 , s получается даже равным 12. Что симметрия молекул играет некоторую роль в квантовой теории полосатых спектров, мы могли видеть уж при исследовании вопроса о последовательно меняющейся интенсивности линий, составляющих полосы, при чем появление линий переменной интенсивности могло даже служить критерием присутствия таких симметричных молекул. Поэтому вполне правдоподобно, что величина s также входит в состав константы Нернста. Табл. 16 подтвердит нам это. Величина g представляет собой „статистический вес низшего квантового состояния“ газа (или конденсата). Целесообразность и значение этого добавочного члена в уравнении (47), правда, еще не вполне выяснены. Введение его в нашу формулу обозначало бы, что в этом случае (и только в этом) для различных состояний системы энергия в точке абсолютного нуля и химические постоянные для всех состояний будут одинаковыми, если статистический вес g для низшего квантового состояния для всех участников реакции будет один и тот же.

Подробнее об этом будет сказано ниже.

Приведенные выше формулы для двух- и многоатомных газов сохраняют свое значение лишь до тех пор, пока не возбуждены частоты колебаний ядра. Если же последние возбуждены — например для J_2 выше 100° , — то к частям, зависящим от поступательной энергии L_1 , и от энергии вращения i_2 , добавляется еще часть, выражающаяся так:

$$\left. \begin{aligned} i_3 &= \ln \frac{kg}{h\nu} = -0,155 - \log \nu - \log g \text{ (двухатомн. молек.)} \\ i_3 &= \ln \frac{k_f \cdot (g_1 \cdot g_2 \cdots g_f)}{h^f (\nu_1 \cdot \nu_2 \cdots \nu_f)} = -0,155 \cdot f - \sum \log \nu_f - \sum \log g_f \end{aligned} \right\} (48)$$

(многоатомн. молек. с f степенями свободы колебаний)

$\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_f$ обозначают выраженные в см^{-1} частоты колебаний ядра молекулы, то есть опять величины, которые мы можем непосредственно получить с помощью полосатых спектров. Мы видим, таким образом, что для проверки приведенных выше формул необходимо знать моменты инерции и частоты колебаний, а определить их с требуемой точностью можно только оптическим путем. Подобные определения для интересующих нас молекул возможно было произвести лишь в последнее время. Рассмотрим поэтому имеющийся материал несколько подробнее, с тем чтобы установить, насколько опыт в соединении с данными, полученными из молекулярной спектроскопии, подтверждает теорию. Я буду близко придерживаться критической сводки и новой обработки материала, которую произвели несколько лет назад Эйкен, Карват и Фрид.¹

В табл. 16 сначала приведены значения i , вычисленные по формулам (46) и (47) (принимая во внимание число симметрии s , данное во втором столбце). При этом моменты инерции для HCl, HBr, NO, H₂O₂ и J₂ можно было брать прямо из анализа полос (см. табл.), при чем, само собой разумеется, брались моменты инерции при нормальном состоянии молекулы, так что константы получаются с точ-

¹ A. Eucken, E. Karwat, F. Fried. Z. Physik, 29, 1, 1924; ср. также Geiger und Scheel. Handb. d. Phys. X, p. 387.

ностью никак не меньше 0,01. Моменты инерции HJ , Cl_2 , Br_2 могут быть определены с большой точностью (см. стр. 661), тогда как моменты инерции CO и CO_2 , для которых анализ полос нормального состояния еще не проведен, можно вычислить только косвенным путем, из расстояний между двойными полосами в инфракрасной части. Однако и в последнем случае точность едва ли опускается ниже 0,01.

ТАБЛИЦА 17.
Химическая постоянная.

№	Молекула	s	i вычисл.	i давление пара	i Константа равновесия	Δ
1	H_2O	2	- 2,31	- 1,94 \pm 0,03	- 1,99 \pm 0,06	+ 0,33
2	CO_2	2	+ 0,66	+ 0,91 \pm 0,06	+ 0,90 \pm 0,15	+ 0,25
3	HCl	1	- 0,45	- 0,26 \pm 0,04	- 0,16 \pm 0,03	+ 0,29
4	NBr	1	+ 0,18	+ 0,53 \pm 0,07	+ 0,53 \pm 0,1	
5	HJ	1	+ 0,57	+ 0,90 \pm 0,15	+ 0,86 \pm 0,2	
6	H_2	2	- 3,36	- 3,68 \pm 0,03	- 3,71 \pm 0,05	- 0,33
7	O_2	2	+ 0,05	+ 0,54 \pm 0,05	- 0,58 \pm 0,1	+ 0,50
8	Cl_2	2	+ 1,31	+ 1,67 \pm 0,16	+ 1,99 \pm 0,2	+ 0,2 + 0,61
9	Br_2	2	+ 2,34	+ 2,55 \pm 0,10	+ 2,97 \pm 0,4	
10	J_2	2	+ 2,99	+ 3,12 \pm 0,20	+ 3,59 \pm 0,2	
11	NO	1	+ 0,25	+ 0,52 \pm 0,06	+ 0,83 \pm 0,1	+ 0,27
12	CO	1	+ 0,15	- 0,05 \pm 0,1	+ 0,29 + 0,03 } \pm 0,1	- 0,2
13	N_2	2	- 0,15	- 0,11 \pm 0,05	+ 0,21 \pm 0,05	- 0,04
14	CH_2	12	- 2,65	- 2,30 \pm 0,08	- 2,25 \pm 0,3	+ 0,35

С несколько меньшей точностью можно оценить момент инерции N_2 , так как спектр нормального состояния нельзя было проанализировать, ибо он лежит в крайней у.-ф. части.

Можно подсчитать и момент инерции метана следующим образом. Из анализа полосатого спектра мы знаем расстояние ядер в простой молекуле CH ($1,1 \cdot 10^{-8}$ см). Имеется ряд оснований (которые мы ближе здесь рассматривать не будем) считать, что и в присутствии четырех водородных

атомов это расстояние существенно не меняется. Приняв еще во внимание тетраэдральную форму молекулы метана, мы легко сможем вычислить средний момент инерции молекулы и получить $J_1 = J_2 = J_3 = 5,7 \cdot 10^{-40}$. Этот расчет имеет значение потому, что он полностью оправдывает введение в химическую постоянную числа симметрии s , которое в данном случае имеет очень большое значение, равное $12^{(3/2)} \log 12 = 1,62$. Непринятие в расчет этого числа, даже и при столь грубой оценке момента инерции, дало бы для химической постоянной значение, ни в какой мере не совпадающее с результатами измерений.

В следующем столбце таблицы помещены значения, полученные непосредственно опытным путем из кривой давлений паров. Последний столбец содержит непосредственно константы реакций. Следует сказать несколько слов о том, как они были получены. Значение для CO_2 добыто из реакции с одним газовым компонентом: $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$; реакция дает, следовательно, постоянную непосредственно и притом в хорошем согласии с величиной, полученной из кривой давления паров. Для H_2O можно воспользоваться двумя одногазовыми реакциями $[\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ и $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, также реакцией, в которую входят три газа, — реакция образования водяного пара $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, которая вместе с $\text{H}_2 = -3,36$, пожалуй, еще более пригодна для определения O_2 , — здесь же может быть использована как контрольная. Для HCl , так же как и для HBr и HI , можно воспользоваться реакциями образования из элементов: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. Так как в этих реакциях, в которых участвуют три газа, значения Cl_2 и I_2 могут быть определены также и независимо, а значение H_2 известно (см. стр. 661), то из этих реакций можно вычислить химическую постоянную. Вычисленные таким путем постоянные для HCl (и HI) хорошо совпадают со значениями, полученными по кривым давления паров; такое же согласие можно поэтому предположить и для всех трех галоидо-водородов. Для HCl имеется еще контрольная реакция $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, в которую не вполне достоверное значение постоянной для кислорода входит только в четвертой части

Это значение для кислорода, независимо от других газовых реакций, можно было определить из реакции диссоциации окиси ртути: $\text{Hg (пары)} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$. Оно оказалось в хорошем согласии со значением, полученным из кривой давления паров. Для определения N_2 также имеется на выбор целый ряд реакций, притом реакций с одной газовой фазой $\text{N}_2 + \text{HgO} = \text{Hg} + \text{N}_2\text{O}$ (твердая) $2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (хинон) $+ \text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (хингидрон) и $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (хингидрон) $+ \text{N}_2 = 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (гидрохинон), которые все дают значения, совпадающие со значениями из кривой давления паров.

Эти первые шесть констант, полученных из реакций, в пределах ошибок, отлично выполняют требование о совпадении данных, вычисленных подобным путем и по кривым давления паров. Нельзя того же сказать о следующих. Так реакции галоидов (например, хлор при вычислении электродвижущей силы цепи с участием одного газового компонента: $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$, $2\text{Hg} + \text{Cl}_2 = 2\text{HgCl}$, $\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$, то же получается для J_2 ; для Br_2 применялась реакция № 4) дают значения, которые довольно согласно оказываются больше приблизительно на 0,43. Для N_2 в основу расчета положена реакция аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, при чем в виде исключения значение для NH_3 было взято из кривой давления паров, так как не имеется никакой реакции с одной газовой фазой. Здесь разница составляет + 0,32. Также и для NO имеется лишь одна реакция, — реакция, в которую входят три газа $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$, при чем значения для N_2 и O_2 определяются другим путем. Разница получается в 0,31. Для CO можно опять провести проверку по нескольким реакциям, которые не дают однако однородных результатов. Из реакций, в которые входят два газа $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, получается при значении постоянной для $\text{CO}_2 = + 0,91$, число, которое совпадает с константой, вычисленной по кривой давления паров (+ 0,03 ± 0,1); наоборот, обе реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ и $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (реакция образования водяного пара служит контрольной для четырех газов) — дают значения приблизительно на 0,30 больше (+ 0,29 ± 0,1). И для метана результаты получаются не вполне однознач-

ные. Непосредственное образование метана из углерода и водорода $C + 2H_2 = CH_4$ дает, правда, значение, хорошо совпадающее с полученным из давления паров; зато две другие реакции, в которых исходным продуктом являются окись углерода и уголекислота $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ и $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ приводят, притом довольно близко совпадая между собою, к гораздо более низкому значению $i = -1,58$.

Просмотрев имеющийся числовой материал, мы не можем признать результаты особенно удовлетворительными. Правда, для ряда молекул получается требуемое согласие значений химической постоянной, полученных из кривых давлений пара и из химических реакций; зато для других молекул, и притом почти для половины, расхождения получаются гораздо больше пределов ошибок наблюдения, которые здесь наверное были взяты не слишком малыми. При этом бросается в глаза, что константы, полученные из реакций, каждый раз оказываются больше полученных из кривых давления паров, разница составляет примерно от $+0,3$ до $0,4$; так что отсюда можно было бы сделать вывод о различии статистических весов (в круглых цифрах) от 2 до 3. Следует отметить, что теоретическое значение (за исключением, пожалуй, азота и CO) никогда не получается. Чаще всего экспериментальные значения получаются больше и опять-таки на такие доли, которые можно принять за $\log 2$ и $\log 3$. Исключение составляет только азот, который по давлению паров дает приблизительно правильное число, — по вычислению из химических реакций однако же неправильное; значения меньше вычисленных получаются по давлению паров для H_2 (0,32) и CO (0,2). В случае H_2 можно однако думать, что эта разница может быть отнесена на не совсем правильное вычисление теплоты вращения (см. § 8), потому что при очень низких температурах, где с этой теплотой не приходится считаться, получается теоретически правильное значение для одноатомного газа.

Могут ли эти не особенно удовлетворительные для теории расхождения быть отнесены целиком за счет статистических весов газов, которые в дальнейшем будут определены точнее; или, возможно, пределы ошибок были взяты

слишком низкие, и можно будет получить лучшее совпадение более правильным выравниванием результатов измерений, — покажет будущее. Для обеих возможностей оснований имеется достаточно. Знаем же мы, например, что при оптическом разложении галоидов (Cl_2 , Br_2 , I_2) сначала никогда не образуется двух нормальных атомов, а получается один атом нормальный (2P_2 — терм) и один возбужденный (терм 2P_1 , см. § 5). А это обозначает, что при оптическом равновесии распада $\text{Cl}_2 = \text{Cl} + \text{Cl}$, Cl и продукты его распада обладают различными статистическими весами по отношению к электронным термам. Нет поэтому ничего удивительного, что Воль,¹ пользуясь измерениями Боденштейна для одноатомных хлора, брома и иода и кладя в основу приведенные выше значения, получает для молекулы значения i , отличающиеся от теоретических приблизительно на $+0,62$ ($= \log 4$); тем более, что опыты приходится производить при сравнительно высоких температурах. Точно так же мы теперь уже знаем, что например в реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ основное состояние NO наверное представлено термом 2P_2 ; состояние O_2 3S — термом, а состояние N_2 1S — термом, т. е. здесь имеются налицо три различных электронных терма с совершенно различными статистическими весами. Позднейшие данные, которые будут получены при более точных и шире поставленных измерениях, покажут, можно ли будет действительно, как это сделано в следующем параграфе, отождествить статистические веса электронных термов с выше приведенными значениями g . Высказанные здесь соображения сильно говорят за это, но для окончательного решения, их все же еще недостаточно. К тому же, пока мы ровно еще ничего не знаем о статистических весах твердых и жидких тел. По поводу второй возможности, — улучшить константу с помощью более правильного выравнивания результатов измерений, — отсылаем читателя также к следующему параграфу. Если таким образом результат получился и не безусловно удовлетворительный, то все же исследование полосатых спектров по-

¹ K. Wohl. Z. Phys. Chem. 110, 166, 1924.

могло решить ряд частных вопросов. Прежде всего мы видим, что химически родственные соединения (например, галоиды или галоидо-водороды) ведут себя всегда одинаково, т. е. дают всегда одинаковые расхождения между опытом и теорией и показывают этим, что отклонения действительно существуют и не могут быть отнесены за счет ошибок наблюдения. Затем можно считать, что правильность введения фактора симметрии s (особенно в случае CH_4 , но также и для других молекул) вполне подтверждается, а различие статистических весов по меньшей мере становится весьма вероятным. В заключение отметим еще ту особенность, что для реакций, в которые входит водород, при расчете химической постоянной приходится брать для H_2 теоретическое значение ($-3,36$), чтобы получить приведенные в табл. 16 сравнимые между собой значения.

Именно это обстоятельство сильно говорит в пользу предположения, что слишком низкое значение постоянной ($-3,7$) объясняется не вполне правильным расчетом теплоты вращения, дающим неверное значение i . Теперь, когда теплота вращения теоретически разъяснена, это предположение легко было бы проверить.

IX. ПОЛОСАТЫЕ СПЕКТРЫ И УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОТА.

Для вычисления химических постоянных необходимо было знать свободную энергию (при постоянном давлении). Поэтому для конденсата (также для твердых и жидких тел, участвующих в реакции при исследовании равновесных состояний) определяют сначала температурный ход удельной теплоты c_p , затем составляют экспоненциальную формулу, выражающую зависимость c_p от T , и из нее уже, при помощи легко производимой двойной интеграции, по формуле (43) определяют свободную энергию. Часто удается даже выразить удельную теплоту с помощью функции Дебая $D\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, в которую, как известно, входит только один параметр Θ , так называемая характеристическая температура, т. е. некоторая частота колебаний, выраженная в см^{-1} , умноженная на

Планковскую постоянную излучения $c_2 = \frac{hc}{k} = 1,43 \text{ см град}$. В последнем случае, сначала при помощи измерений определяют эту характеристическую температуру, лучше всего по закону „ T^3 “ при низких температурах, $c_2 = 164 \left(\frac{T}{\text{н}} \right)$; приближенно можно ее также вычислить из упругих, тепловых или оптических свойств тела — по остаточным лучам, а затем по таблицам¹ можно сейчас же отыскать свободную энергию, как функцию температуры, при чем, однако, следует принять во внимание, что Дебаевская функция относится к удельной теплоте при постоянном объеме, так что здесь приходится ввести еще маленькую поправку на c_p .

В случае газов целесообразнее исходить не из удельных теплот, а прямо из суммы

$$\Sigma \Sigma \Sigma g_o \cdot g_n \cdot g_r \cdot e \frac{W_o + W_n + W_r}{kT} = \Sigma g_o \cdot e \frac{W_o}{kT} + \Sigma g_n \cdot e \frac{W_n}{kT} + \Sigma g_r \cdot e \frac{W_r}{kT}, \quad (49)$$

при чем логарифм этого выражения, умноженный на R , по уравнению (43)² прямо равняется F/T (и здесь отнесенного к постоянному объему; но для газов пересчет на постоянное давление легко произвести, зная работу расширения). Преимущество этого способа вычисления свободной энергии заключается в том, что в настоящее время мы можем при помощи полосатых спектров с любой точностью определить как величину отдельных видов энергии W_o (электроны), W_n (колебания ядер) и W_r (вращение), так и их статистический вес g ; энергию можно вычислить по серийальным формулам полос, а статистический вес по интенсивностям этих полос. Как раз установление статистических весов по интенсивности линий в полосах привело теперь к возможности при определении теплоты вращения водорода устранить давно отмеченное разногласие между опытными и теоретическими данными. Все прежние формулы для вы-

¹ См. Landolt-Börnstein. Ergänzungsband. S. 705, 1927.

² $E = W_o + W_n + W_r$.

числения теплоты вращения не учитывали того обстоятельства, что в симметрично построенных молекулах четные квантовые состояния обладают другим статистическим весом, чем нечетные (в случае водорода соответственные веса относятся как 1:3). Только открытие переменной интенсивности линий в сериях одной полосы,¹ встречающейся, как было указано, лишь при симметрично построенных молекулах, восполнило это упущение и привело, как удалось показать Гунду² и Деннисону,³ к правильной формуле и к точному согласованию теории с опытом.

Так же и другое предположение, которое при прежних теориях удельной теплоты высказывалось просто ad hoc, чтобы лучше согласовать результаты наблюдений с теорией, теперь вполне подтверждается при помощи спектроскопии полосатых спектров и новой квантовой теории. Дело идет о введении „половинных“ квантовых чисел: мы должны ведь теперь, как неоднократно уже упоминалось, в формулах, выражающих энергию вращения и колебаний ядра Bm^2 и $an - bn^2$ — квантовые числа m^2 и n заменить через $m(m+1)$ и $n + \frac{1}{2}$. В применении, например, к осциллятору Планка уравнение (49) сейчас же приводит к величине энергии в точке абсолютного нуля равной $\frac{1}{2} h\nu$, как оно и требовалось уже по второй гипотезе Планка.

В газовых молекулах, при встречающихся на практике „средних“ температурах, из трех составных частей энергии W_v , W_r и W_e — энергия вращения оказывается возбужденной полностью, — имеются налицо все степени свободы (кроме, разве, водорода), так что уже здесь мы получаем классическое значение $f/2R$ теории равномерного распределения; энергия возбуждена лишь отчасти, притом тем больше, чем меньше частоты колебаний, а энергия электронного движения еще совсем отсутствует. Поэтому в большинстве

¹ R. Mecke. Phys. ZS. 25, 597, 1924; Z. Physik 31, 709, 1925.

² F. Hund. Z. Physik. 42, 93, 1927.

³ D. M. Dennison. Proc. Roy. Soc. 115, 483, 1927; ср. также H. Beutler. Z. Physik. 50, 581, 1928.

случаев в формулах, дающих сумму энергий, можно обойтись немногими членами и упростить вычисление. А так как, сверх того, первые две части энергии, как известно, достаточно близко выражаются формулами $Bm(m+1)$ и $an - bn^2$, то и здесь для каждой части энергии можно ввести „характеристическую“ температуру, — для вращения $\Theta_r^v = \frac{h^2}{8\pi^2 J k}$, а для колебаний ядер $\Theta_s = \frac{an - bn}{k}$. В табл. 17 еще раз дается сводка собранного под этим углом зрения по спектроскопическим данным материала. Само собой разумеется, дело идет только о нормальном состоянии молекул, так как тепловое возбуждение электронной энергии, как уже было упомянуто, в расчет не принимается. Поэтому были использованы только те значения, для которых были исследованы спектры поглощения. В четвертом столбце приводятся значения, которыми пользовались в свое время Эйкен, Карват и Фрис для вычисления i . В то время большую часть данных приходилось брать косвенным путем, так что в некоторых данных получались разногласия и приходилось еще проверять, в какой мере эти разногласия влияют на определение химической постоянной и не вызывают ли они необходимости производить все вычисления заново. В последнем столбце приведены теплоты парообразования в точке абсолютного нуля, вычисленные по формуле давления паров. Они приводятся здесь потому, что в аналогичных по химическому составу соединениях наблюдается некоторая связь между теплотами парообразования и частотой колебаний; при этом чем меньше энергия колебаний Θ_s , тем больше получается теплота парообразования.

Несколько слов еще о статистическом весе. Значения g для колебаний ядра по теории должны получаться всегда одинаковыми и притом равными 1. Затруднения должны поэтому представиться лишь тогда, когда будут иметься налицо колебания нескольких ядер, т. е. при многоатомных соединениях, для которых приходится оценивать относительную силу отдельных колебаний.

При этой оценке имеется в настоящее время еще известный производ, потому что точных измерений интенсивно-

стей для соответственных спектров (дело идет исключительно об инфракрасных полосах поглощения) почти что нет. Обычно достаточно бывает ввести в расчет два наиболее интенсивных основных колебания, что позволяет обходиться формулой с двумя постоянными. Так, например, Эйкен и другие пользуются следующими формулами:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 F &= 2F_1 \left(\frac{960}{T} \right) + 2F_2 \left(\frac{3400}{T} \right) \\ \text{H}_2\text{O} F &= F_1 \left(\frac{2300}{T} \right) + 2F_2 \left(\frac{5800}{T} \right) \\ \text{CH}_4 F &= 6F_1 \left(\frac{2000}{T} \right) + 3F_2 \left(\frac{4350}{T} \right) \\ \text{NH}_3 F &= 3F_1 \left(\frac{2900}{T} \right) + 3F_2 \left(\frac{5000}{T} \right), \end{aligned}$$

при чем допустимость такого упрощения следовало бы еще подтвердить более точными оптическими измерениями.

Для энергии вращения мы можем дать статистические веса с достаточной уверенностью. В числах получается некоторая разница в зависимости от того, какой электронный терм был положен в основу вычисления; в простейшем случае 1S терма можно показать (это подтверждено и экспериментально), что статистические веса пропорциональны квантовым числам $(2m + 1)$, т. е. относятся как 1:3:5...

Для более точных расчетов следовало бы поэтому установить, каким именно электронным термом надлежит пользоваться. Из таблицы 17 однако видно, что характеристические температуры очень низки, теплота вращения поэтому уже достигает классического значения $f \cdot \frac{R}{2}$, а поэтому специальные статистические вопросы не представляют здесь интереса, по крайней мере поскольку дело касается только хода удельной теплоты. Для вычисления химической постоянной необходимо, однако, знать, обладает ли молекула в конечном счете электронным импульсом или нет, — ибо только в последнем случае статистический вес низшего квантового состояния равняется 1; здесь мы подходим как раз к намеченному в предыдущем параграфе вопросу о влиянии электронной энергии на величину химической по-

стоянной. Так как эта третья по счету составная часть энергии нашего уравнения (43) оказывается невозбужденной, „сумма состояния“ сводится к первому члену. Это значит, что в выражении для свободной энергии остается в неизменном виде постоянный член $\log g$, который прибавляется к химической постоянной; член этот представляет собой как раз статистический вес нашего квантового состояния. Из сериальных законов линейных спектров мы знаем, что этот статистический вес электронного терма равняется $(2j + 1)$ полному импульсу терма (т. е. равняется числу возможных расположений j по отношению к некоторому определенному направлению см. стр 674). У одноатомных газов (для них основные термы установлены всего точнее) указанные прежде расхождения между опытом и теорией на самом деле исчезают, когда мы принимаем в расчет статистические веса соответственных термов. Хотя это собственно не относится к делу, мы приводим все-таки эти значения в таблице 18. В этой таблице помещены основные термы, их статистические веса, а также неисправленные, исправленные и опытным путем определенные химические постоянные. Все отклонения лежат в пределах ошибок наблюдения. Для двух и многоатомных молекул — как уже говорилось — согласие не всегда получается столь удовлетворительное. Про NO и O₂ мы знаем наверное, что основной терм обладает суммарным электронным импульсом j . Мы знаем также, что этим основным термом для NO является терм 2P_1 , для кислорода терм 3S , а для CO, H₂ и N₂ мы предполагаем, что это будет терм 1S . С полученными по спектроскопическим данным статистическими весами исчезают расхождения между опытом и теорией и для этих газов, также и для водорода, так как — что было уже упомянуто на стр. 806 — отклонение в табл. 18 можно отнести на неправильный подсчет теплоты вращения. Поэтому здесь приводится значение постоянной при низких температурах, при которых теплота вращения „замерзает“. Затруднение еще представляет определение постоянной галоидов и галоидо-водородов, для которых в основу расчета тоже приходится принимать терм 1S ; а также пока еще очень малоизвестные многоатомные газы. Возможно, что для них

и статистические веса твердых составных частей окажутся отличными от единицы. Однако мы этот вопрос дальше разбирать не будем. Подводя итоги, мы можем сказать, что наше теперешнее более глубокое знакомство со строением полосатых спектров дало также возможность подтвердить и теорию химических постоянных и удельных теплот, до того почти не поддававшуюся проверке. Однако выяснение некоторых существенных вопросов еще ждет дальнейшего исследования.

ТАБЛИЦА 18.
Характеристические температуры

	θ_r	θ_s	θ_s^1	Δ_0
H ₂ . . .	84,7°	5930 — 163 ($n + 1/2$)	5000°	0,184 кг кал.
N ₂ . . .	2,56	3330 — 21 ($n + 1/2$)	3800	1,850
O ₂ . . .	2,06	2220 — 16 ($n + 1/2$)	3300	2,177
Cl ₂ . . .	0,37°	781° — 3,7 ($n + 1/2$)	830°	7,220 кг кал.
Br ₂ . . .	0,12	464 — 1,7 ($n + 1/2$)	510	10,950
J ₂ . . .	0,05	304 — 0,8 ($n + 1/2$)	350	15,435
HF . . .	30,0°	5650°	—	—
HCl . . .	15,0	4130° — 76 ($n + 1/2$)	4150°	4,910 кг кал.
HBr . . .	12,0	3660°	3700	5,640
I ₂ . . .	9,0	—	—	6,300
NO . . .	2,39°	2680° — 21 ($n + 1/2$)	2720°	3,715 кг кал.
CO . . .	2,69	3050 — 18 ($n + 1/2$)	3100	2,070
CO ₂ . .	0,78	3340°	3400	6313
		960	960	
CH ₄ . .	6,25	4350	4350	2,170
		1860	2000	
H ₂ O . .	—	5360	5800	11,325
		2540	2300	

ТАБЛИЦА 19.

Химические постоянные (корригированные).

Элемент	T	$g=2j+1$	$i_{\text{theor.}}$	$i_{\text{корр.}}$	$i_{\text{exp.}}$	Δ
A . . .	1S	1	+0,81	+0,81	+0,79 ± 0,04	-0,02
Hg . . .	1S	1	+1,87	+1,87	+1,95 ± 0,06	+0,08
Na . . .	2S	2	+0,46	+0,76	+0,97 ± 0,23	+0,19
K . . .	2S	2	+0,80	+1,10	+1,13 ± 0,32	+0,03
Cl . . .	2P_2	4	+0,73	+1,33	+1,44 ± 0,24	+0,11
Br . . .	2P_2	4	+1,25	+1,85	+1,89 ± 0,26	+0,10
T . . .	2P_2	4	+1,56	+2,16	+2,08 ± 0,23	-0,08
Pb . . .	3P_0	1	+1,89	+1,89	+2,27 ± 0,36	+0,42
W . . .	5D	9	+1,81	+2,76	+3,7 ± 0,3	+0,9
H ₂ . . .	1S	1	-1,13	-1,13	-1,11 ± 0,03	+0,02
O ₂ . . .	3S	3	+0,05	+0,53	+0,55 ± 0,06	+0,02
NO . . .	2Pi	2 (4)	+0,25	+0,55	+0,52 ± 0,06	-0,03
				+0,85	+0,83 ± 0,1	-0,02
CO . . .	1S	1	+0,15	+0,15	+0,29	± 0,14
				+0,03	± 0,1	
N ₂ . . .	1S	1	-0,15	-0,15	-0,11 ± 0,01	+0,04

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ. ¹

В. М. Гольдшмидт, Осло.

I. Исторический путь кристаллохимии.

Задача кристаллохимии — вскрыть связь между вещественным составом и физическими свойствами кристаллических веществ и, в первую очередь, найти соотношения между их химическим составом и кристаллической формой.

Наличие закономерных соотношений между химическим составом и кристаллическим строением явствует из множества фактов, давно известных нам, химикам и кристаллографам. Первым шагом на этом пути было открытие Аюи (Hayu), что каждой разновидности вещества, каждому химически-индивидуальному телу присущ вполне определенный комплекс кристаллических граней, зависящий, очевидно, от внутренней архитектуры, атомно-молекулярного сочленения данного вещества. Следующим достижением было открытие Митчерлихом (Mitscherlich) глубокого кристаллографического сходства, часто наблюдаемого у химически-сходных веществ; явление это было названо изоморфизмом. Митчерлиху же мы обязаны и последующим фундаментальным открытием, что зависимость кристаллического строения от материального состава не

¹ Статья эта скомбинирована из двух немецких статей Гольдшмидта: 1) *Berichte d. Deutsch. Chem. Ges.* 60, 126, 1926, и 2) *ZS. für Techn. Phys.* 8, 250, 1927. Кроме того принят во внимание последний доклад Гольдшмидта в *Faraday-Society* на дискуссии, состоявшейся летом 1929. Перевод и обработка выполнены Ю. В. Ходаковым. *Ред.*

однозначна — явление полиморфизма. Сто лет спустя Пастером был обнаружен геометрический энантиоморфизм лево- и правовращающей винных кислот.

Во второй половине прошлого столетия изысканием дальнейших закономерностей в этой области занимались Иордаль (Gh. Niordahl) и особенно П. Грот (P. Groth). Оба они стремились через планомерное замещение в сериях органических соединений связать „морфотропию“ — последовательную изменчивость кристаллических форм — с изменениями в химическом составе. Работы этого периода хотя и дали в ряде случаев явственные указания на наличие определенных закономерностей, несмотря на весь затраченный труд, не вскрыли никаких новых всеобщих законов, сравнимых с открытиями Митчерлиха или Пастера. Наиболее сродны современным представлениям о связи между кристаллической формой и составом работы Бреггера об изоморфизме и морфотропии в мире минералов. Большой фактический материал, собранный в эту эпоху, сводка и упорядочение которого составляет непреходящую заслугу Грота, имеет величайшую ценность для кристаллохимических изысканий, после того как в настоящее время изучением более простых веществ заложены основания кристаллохимии и более сложных соединений.

Для установления связи между кристаллическим строением и химическим составом, мы должны начать, естественно, с изучения простейших по составу веществ, именно, на ряду со свободными элементами — с химических соединений простейших типов AX , AX_2 , AX_3 .¹ Лишь после установления искомым закономерностей на этих простых веществах целесообразно будет заняться веществами и более сложного состава, чтобы изучить на них границы применимости уже найденных закономерностей. В продолжение ряда лет я работаю по этому принципу, разыскивая индуктивным путем законы кристаллохимии. В

¹ Буквами А, В и С мы обозначаем в дальнейшем катионы, буквами X и Y — анионы.

последующем дается краткий обзор этих работ; в этом обзоре также выдержан эмпирически-индуктивный подход, и кристаллохимические закономерности выводятся из прямого сопоставления эмпирических, непосредственно измеренных величин.

Взгляд в кристаллохимические справочники и таблицы, представляющие состояние наших знаний 5—7 лет тому назад, показывает, что тогда именно в отношении кристаллической структуры простейших соединений сведения были во всех отношениях недостаточны. Следовало поэтому озаботиться сначала накоплением необходимого для моих целей опытного материала. Благодаря рентгеновскому анализу и микрооптическим методам петрографии удается уверенно устанавливать кристаллические структуры, часто даже при малых количествах микрокристаллических веществ. Поэтому работы могли быть распространены и на очень редкие вещества, а также на вещества, легкая разлагаемость которых препятствовала до сих пор исследованию их макрокристаллографическими приемами. Совместно с рядом выдающихся сотрудников я и смог накопить, начиная с 1923 г., необходимый фактический материал по кристаллохимии простых веществ.

II. СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛОВ И ИХ РАЦИОНАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Мы рассмотрим сначала гетерополярные соединения с формулами $AХ$ и $AХ_2$. Опыт показывает, что соединения с одной и той же стехиометрической формулой могут кристаллизоваться очень различным образом. Например, для соединений формулы $AХ$ мы находим следующие структурные типы, названные по своим типичным представителям $CsCl$, $NaCl$, $NiAs$, ZnS (цинковая обманка), ZnO , $ВN$. Для веществ формулы $AХ_2$, мы знаем на ряду с другими структуры: CaF_2 , TiO_2 (рутил), TiO_2 (анатаз), SiO_2 (структурные разновидности кварца, тридимита и кристобаллита), Cu_2O , CO_2 , FeS_2 (пирит), $FeAs_2$, CdI_2 , MoS_2 .

На рис. 1 и 2 сопоставлены важнейшие структурные типы $AХ$ и $AХ_2$ (стр. 814 и 815).

В качестве классификационного принципа для этих различных структурных разновидностей кристаллов мы избираем не кристаллографическую симметрию, распределяя их, например, как кубические или тетрагональные типы, как это до сего времени принято в кристаллографии, но мы классифицируем кристаллы по способу координации — по способу сочленения атомов друг с другом. Эта точка зрения, примыкающая непосредственно к вернеровской структурной химии, уже применена многими последователями, особенно Эвальдом (Ewald) и Пфейффером (Pfeiffer) и к учению о кристаллических структурах; классификационным принципом мы, следовательно,

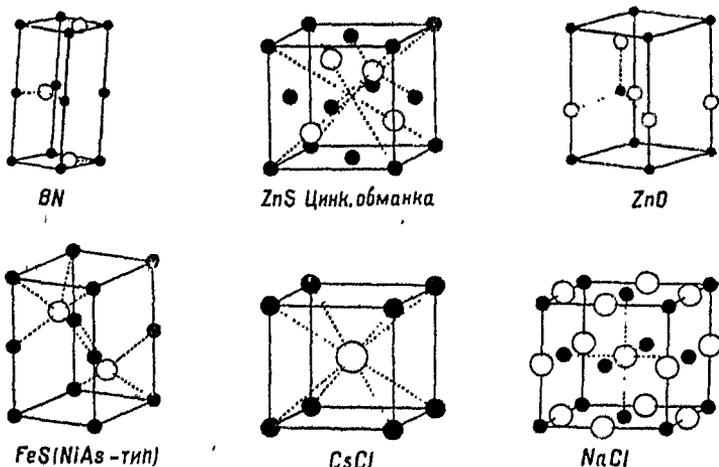


Рис. 1.

избираем число и геометрическое расположение соседей вокруг каждого иона кристаллической решетки.

В случае соединений с формулами A_2X и A_2X_2 , координационные числа важнейших до сего времени изученных структур следующие:

Соединения A_2X . Координационное число атомов X вокруг A должно быть такое же, как координационное число A вокруг X , хотя геометрическое расположение X вокруг A может быть отлично от расположения A вокруг X .

Коорд.
числа.

Типы решетки.

- 1 одиночные молекулы и молекулярные решетки из отдельных молекул;
- 2 двойные молекулы, молекулярные цепи, а также решетки из подобного рода комплексов;
- 3 борнитрид — графитовые структуры;
- 4 структуры вюрцита — цинковой обманки, алмаза, тетрагональные слоистые решетки с тем же координационным числом;
- 6 структура типа каменной соли, структура типа сульфида никкеля;
- 8 структура типа хлористого цезия.

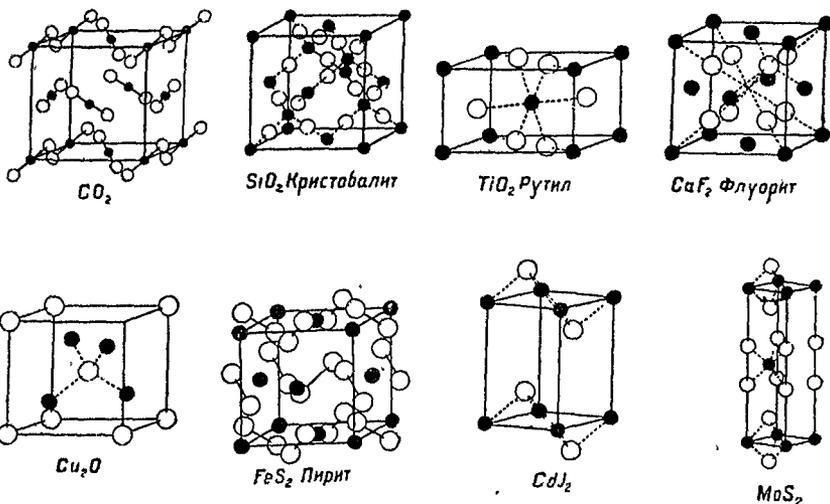


Рис. 2.

Соединения $AХ_2$ и A_2X . Для любого способа координации в семействе $AХ_2$, справедлив, конечно, закон, что каждый А-атом должен быть окружен числом атомов Х, вдвое большим, чем число атомов А вокруг каждого Х-атома.

Мы получаем, следовательно, для каждого способа координации два числа, представляющих число соседних структурных элементов в первой сфере того и другого рода атомов, и эти числа находятся в отношении 2:1.

Коорд.
числа.

Типы решетки

- 2 и 1: одиночные молекулы и молекулярные решетки из одиночных молекул;
 4 и 2: структурные типы α - и β -кварца, β -тридимита, β -квистобаллита и куприта;
 6 и 3: структура анатаза, структура рутила, а также слоистые решетки типа подистого кадмия и молибденового блеска;
 8 и 4: структура плавикового шпата (флюорита).

Прежде всего нас интересует вопрос: какими факторами определяется кристаллическое сложение вещества, почему, например, фторид магния обладает структурой типа рутила, а фторид стронция — структурой плавикового шпата.

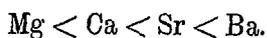
Чтобы установить, чем обуславливается возникновение той или иной структуры, мы должны уяснить себе, какими операциями можем мы кристаллическую структуру изменять или преобразовывать. Лучшим средством вызывать изменения кристаллического строения является химическое замещение. Мы должны, следовательно, искать законы, которыми устанавливается влияние химического замещения на кристаллическое строение, законы „морфотропии“.

Рассмотрим серию фторидов двухвалентных металлов: бария, стронция, кальция и магния в их естественной последовательности. Их структуры и основные размеры решетки таковы:

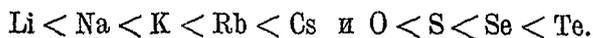
	Структура	Константы решетки в Å		Расстояние атомов A—X в Å	Координационные числа
		a	c		
BaF ₂	плавикового шпата	6,19	—	2,68	8 и 4
SrF ₂	"	5,78	—	2,50	8 и 4
CaF ₂	"	5,45	—	2,36	8 и 4
MgF ₂	рутила	4,62	3,06	1,99	6 и 3

Здесь бросается в глаза внезапное изменение способа сочленения атомов между фторидами кальция и магния, в то время как изменение размеров структуры, или, вернее, расстояние соседних атомов друг от друга изменяется от вещества к веществу непрерывно.

Это изменение расстояния соседних атомов может быть формально сведено к разнице в размере замещающего и замещаемого атомов. В связи с этим при помощи измеренных атомных расстояний мы можем установить следующую последовательность атомных размеров:



При помощи других серий мы могли бы установить таким же путем следующие последовательности атомных размеров:



Исследуя расстояние одних и тех же атомов в нескольких различных кристаллических структурах, мы находим в большинстве случаев очень близкое количественное совпадение. Так мы можем оценить расстояние $\text{Mg} - \text{F}$ в соединении KMgF_3 в $2,00 \text{ \AA}$ по Аркелю, тогда как это расстояние в MgF_2 составляет $1,99 \text{ \AA}$. Подобное постоянство расстояний между атомами приводит к представлению, что каждому атому, каждому структурному элементу решетки свойственна практически непроницаемая сфера действия и что расстояния атомов в кристаллах как раз и являются суммами радиусов их „сфер действия“.

III. ТАБЛИЦА АТОМНЫХ РАДИУСОВ.

Определение расположения атомов в кристаллах при помощи рентгеновских методов дает нам численные значения атомных расстояний, и каждое такое расстояние может быть рассматриваемо как сумма радиусов соответствующих атомов. Можем ли мы отсюда, однако, вычислить радиус каждого атома в отдельности? Первая попытка вывести из расстояний атомов в кристаллических структурах радиусы отдельных атомов при допущении компактных „упаковок“ из шарообразных атомов — исходит от У. Л. Брэгга. При этом исследовании были использованы структуры, в которых имелось налицо соприкосновение тождествен-

ных атомов, и расстояние между последними было просто поделено пополам. Этим самым и определялся радиус атомов рассматриваемого рода, именно радиус углеродного атома из атомных расстояний в алмазе и радиус атома серы из расстояния обоих серных атомов в пирите. С помощью таким образом установленных радиусов нескольких отдельных атомов были определены радиусы атомов других элементов из атомных расстояний в соответствующих кристаллах, например, радиус атома цинка из расстояния $Zn-S$ в цинковой обманке и т. д. Такой способ расчета основан на предположении, что во всех использованных для расчета кристаллах атомные расстояния слагаются из атомных радиусов аддитивно, что все они, как я это называю, должны быть соразмерны. Это условие, однако, не было соблюдено в брэгговском расчете, что было доказано своевременно Гриммом. Таблица радиусов, построенная при последовательном проведении принципа соразмерности, была предложена мною в 1926 г. Необходимые для этого очень обширные сводки атомных расстояний были получены в очень большой своей части измерениями в моем институте.

Исходным пунктом этой „таблицы радиусов“, поскольку она охватывает радиусы ионов, явились определения атомных радиусов однократно-отрицательного фтора ($1,33 \text{ \AA}$) и двукратно-отрицательного кислорода ($1,32 \text{ \AA}$), выполненные Вазастьерной еще в 1923 г. на основании оптических данных.

IV. ИЗМЕНЧИВОСТЬ АТОМНЫХ РАЗМЕРОВ.

Значение, которое радиусы ионов имеют в структурах, делает желательным возможно точное определение радиусов отдельных структурных единиц кристалла. Эта задача ставит нас перед вопросом: с какой же точностью вообще соблюдается постоянство ионных радиусов. Если ограничиться лишь такими группами кристаллов, в которых ионы находятся в сравнимом состоянии, „соизмеримыми“ кристаллами, как я их назвал, то оказывается, что хотя

В первом приближении радиусы ионов и могут считаться постоянными, все же имеются налицо отклонения их от аддитивности, притом отклонения строго закономерные. Эта изменчивость ионных расстояний, установленная мною опытным путем на целом ряде кристаллических серий, частично обуславливается антуражем данного иона, т. е. числом и расположением соседних ионов, частью же зависит от индивидуальности последних. Влияние координационного числа и координационного сочленения для соединений AX и AX_2 по моим исследованиям таково:

Переход		Изменение координацион. числа	Уменьшение расстояния.
от типа	к типу		
CsCl	NaCl	8 \rightarrow 6	3%
NaCl	ZnS	6 \rightarrow 4	5 — 7%
CaF ₂	Рутил	8 и 4 \rightarrow 6 и 3	3%

Эти цифры показывают, во-первых, что колебания величины ионных радиусов незначительны, если их сравнивать с самими радиусами; во-вторых, что расстояния ионов правильно уменьшаются с понижением координационного числа. Чем больше соседей у данного иона, тем более от этих последних он удален.

Эта эмпирически мною найденная изменчивость расстояний между ионами имеет, как показал Паулинг, особое значение при исчислении электростатических энергий решеток. Понятно, что силы электростатического притяжения быстро возрастают с возрастанием координационного числа, так что в природе структуры с большими координационными числами должны были бы всегда предпочитаться, если бы от структурной геометрии не зависели и взаимные отстояния ионов. Уменьшение расстояния между ионами с понижением координационного числа создает предпосылку к устойчивости структур с меньшими координационными числами; этому помогает и то, что в структурах с анионными контактами, но без контактов между анионами и катионами, отстояния атомов, конечно, больше, чем в структуре с ближайшим меньшим координационным числом.

При критической оценке эмпирического материала, послужившего к составлению моих таблиц, было обращено особое внимание на то, чтобы радиусы ионов отвечали по возможности сравнимым состояниям; в качестве такового было выбрано состояние ионов в решетке типа каменной соли, при чем избегались такие сочетания ионов, при которых особенно сильно сказывались поляризационные явления. Л. Паулинг (L. Pauling)¹ недавно опубликовал таблицу радиусов ионов, которые он теоретически вычислил на основе шрёдингеровской волновой механики, точно также базируясь на ионной решетке типа каменной соли и избегая случаев более сильных поляризационных эффектов, чем у алкалигалогенидов. Замечательно, что почти все теоретически вычисленные Паулингом ионные радиусы удовлетворительно совпадают с радиусами, которые я вывел за год до этого, базируясь непосредственно на моей коллекции атомных отстояний.

На таблице (стр. 821) я сопоставляю мои эмпирические ионные радиусы и соответствующие теоретические радиусы Паулинга, чтобы показать степень схождения между теми и другими. Значительные расхождения имеют место лишь в случае однократно-отрицательного водорода, а также для двух- и для четырехвалентных анионов, которые, как это отмечает и Паулинг, не могут быть непосредственно сопоставлены с эмпирическими величинами. Радиусы большого числа катионов, вычисленные Паулингом непосредственно из эмпирических данных, понятно, вполне совпадают с эмпирическими радиусами моих таблиц (см. табл. на стр. 821).

Как мои радиусы, так и вычисленные Паулингом являются радиусами „сфер действия“ ионов в кристаллах. Иное дело ионные радиусы, которые вычислил для большого числа ионов Гримм, исследовавший в ряде работ и их отношение и связь их со многими химическими и физическими свойствами ионов. Радиусы Гримма получены

¹ L. Pauling. The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Krystal Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 (март, 1927).

Сравнение эмпирических радиусов ионов по Гольдшмидту (1916 г.) и теоретических радиусов ионов по Паулингу (1927 г.).

		1-	0	1+	2+	3+	4+	5+						
		H	He	Li	Be	B	C	N						
Гольдшмидт эмпир.		1,27		0,78	0,31		maxim 0,2	maxim 0,1-0,2						
Паулинг теорет.		2,08	1,22	0,60	0,31	0,20	0,15	0,11						
	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+					
	O	F	Nl	Na	Mg	Al	Si	P	S					
Г. эмп.	1,32	1,33		0,98	0,78	0,57	0,39	0,3-0,4	0,34					
П. теор.	1,40	1,38	1,52	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29					
	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	1+	2+	3+	4+	6+
	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Cu	Zn	Ca	Ge	Se
Г. эмп.	1,74	1,81		1,33	1,06	0,83	0,64	0,4	0,3-0,4		0,88	0,62	0,44	0,3-0,4
П. теор.	1,84	1,81	1,92	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52	0,96	0,74	0,62	0,58	0,42
	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+		1+	2+	3+	4+	
	Se	Br	Kr	Rb	Sr	J	Zr	Nb		Ag	Cd	In	Sn	
Г. эмп.	1,91	1,96		1,43	1,27	1,06	0,87	0,69		1,13	1,03	0,92	0,74	
П. теор.	1,98	1,95	2,1	1,48	1,13	0,99	0,80	0,70		1,26	0,97	0,81	0,71	
	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+			1+	2+	3+	4+	
	Te	J	X	Cs	Ba	La	Ce			Au	Hg	Tl	Pb	
Г. эмп.	2,11	2,20		1,65	1,43	1,22	1,02				1,12	1,05	0,84	
П. теор.	2,21	2,16	2,3	1,69	1,35	1,15	1,01			1,37	1,10	0,95	0,84	
	1+	1+	2+	2+	2+	2+	2+	3+	3+	3+				
	NH ₄	Tl	Mn	Fe	Co	Ni	Pb	Cr	Fe	Rh				
Г. эмп.	1,43	1,43	0,91	0,83	0,82	0,78	1,32	0,65	0,67	0,69				
П. теор.		1,44	0,80	0,75	0,72	0,69	1,21							
	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
Г. эмп.	1,22	1,18	1,16	1,15	1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99
	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	
	V	Mn	Nb	Mo	W	U	Rn	Os	Jr	Te	Pr	Tb	Th	
Г. эмп.	0,61	0,32	0,99	0,68	0,68	1,06	0,65	0,67	0,66	0,89	1,00	0,89	1,10	
П. теор.	0,59	0,50	0,67	0,66	0,66	0,97	0,63	0,65	0,64	0,81	0,92		1,02	

посредством способа расчета, предложенного Фаянсом и Герцфельдом, при котором принимается статическое расположение восьми внешних электронов в ионах, конструированных аналогично атому благородного газа. Этот расчет уже не оправдывается современными представлениями о строении атомов. Радиусы катионов, вычисленные этим способом, тем не менее имеют почти во всех случаях почти такой же ход, как и нами применяемые значения. Исследования Гримма о соотношениях между свойствами и размерами ионов, как и его в высшей степени ценные исследования изоморфизма, сохраняют поэтому все им присущее значение; но для изучения морфотропии целесообразно пользоваться лишь мною приводимыми значениями атомных размеров.

V. Морфотропные серии, связанные с геометрическими свойствами ионов.

Мы воспользуемся мною установленными размерами атомов прежде всего для рассмотрения морфотропных превращений в группе соединений формулы AX_2 . Расположим изученные до сих пор дифториды и диоксиды по величине отношения радиусов ионов $R_A : R_X$, как я сделал это первоначально в VI сообщении о геохимических законах распределения в начале 1926 г. (см. стр. 817).

Оказывается, что внезапное изменение структурного типа связано с определенным предельным значением отношения ионных радиусов: как у дифторидов, так и у диоксидов изменение структурного типа наступает при достижении указанным отношением числового значения $\sim 0,7$.

Для того чтобы выяснить, откуда взялась эта величина, обратимся к геометрическим законам пространственных архитектур из шарообразных тел. Для этой цели мы принимаем в качестве модели гетерополярного кристалла постройку из шаров различного радиуса, которыми должно быть выполнено пространство так, чтобы каждый шар одного рода соприкасался с возможно большим числом шаров другого рода. Какое пространственное расположение будет наиболее удовлетворять этому условию — зависит лишь от

численного соотношения шаров обоого сорта и от соотношения их величин. Рассматривая антураж одного какого-либо шара, мы можем отвлечься от численного соотношения различного сорта шаров в бесконечно протяженном кристалле и рассмотреть способ сочленения шаров лишь в зависимости от соотношения их размеров. Это пояснит следующий пример из планиметрии. Пусть два сорта кругов различного радиуса должны быть сложены таким образом, чтобы один круг радиуса B соприкасался с наибольшим возможным числом кругов радиуса X , но чтобы при этом круги друг на друга не налагались. Как легко видеть из рис. 3, расположение трех X вокруг B возможно лишь при условии, что $R_B : R_X > 0,15$; расположение четырех X вокруг B требует

$$R_B : R_X > 0,22.$$

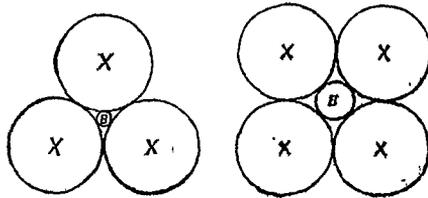


Рис. 3.

Этот прием теоретического анализа был уже довольно давно использован А. Магнусом¹ для объяснения возникновения тех или иных комплексных ионов и молекул в зависимости от отношения ионных радиусов, причем Магнус вывел все возможные конфигурации из координационных ионов вокруг единственного центрального иона. Для этих конфигураций устанавливаются следующие критические значения отношения ионных радиусов:

Число координационных ионов X	Конфигурация ионов X	Критическое R_A/R_X
2	друг против друга	0,000
3	в вершинах равностороннего треугольника	0,15
4	в вершинах тетраэдра	0,22
4	" " квадрата	0,41
6	" " октаэдра	0,41
8	" " куба	0,73

Допустим в качестве предварительной гипотезы, что необходимым условием устойчивости кристаллической струк-

¹ А. Магнус. Die chem. Complex. Z. f. anorg. Chem. 124, 288 (1922).

туры гетерополярных соединений является соприкосновение анионов и катионов друг с другом. Тогда таблица указывает нам и на конфигурации ионов, могущие возникнуть в кристалле в зависимости от того или иного отношения геометрических размеров его структурных единиц; например, критическое значение этого отношения между структурой рутила и структурой плавикового шпата составляет 0,73. Как я уже указывал, такой подход может

Влияние отношения радиусов $R_A : R_X$ на возникновение различн. структур.

	Структура рутила	Структура флюорита
$R_A : R_X$	MgF ₂ , NiF ₂ , FeF ₂ , ZnF ₂ , MnF ₂ 0,59 0,59 0,62 0,62 0,68	CdF ₂ , CaF ₂ , HgF ₂ , PbF ₂ , BaF ₂ 0,77 0,80 0,84 0,99 1,08
$R_A : R_X$	MnO ₂ , RuO ₂ , MoO ₂ , PbO ₂ , TeO ₂ 0,39 0,49 0,52 0,64 0,67	ZrO ₂ , PrO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ThO ₂ 0,66 0,76 0,77 0,80 0,84

дать в лучшем случае лишь очень приближенное представление о тех условиях, от которых зависит та или иная структура кристалла, и следует прежде всего просмотреть, в случае каких веществ это представление ближе всего отвечает действительности. Это, очевидно, такие вещества, структурные элементы которых с достаточным приближением могут рассматриваться как несжимаемые сферы. По современным взглядам на строение атома, представлению о сферических образованиях в наибольшей степени отвечают ионы, построенные подобно атому благородного газа, может быть лишь за исключением ионов гелиевого типа,¹ при этом катионы этого рода, в особенности с большими зарядами, достаточно хорошо удовлетворяют и условию „несжимаемости“. Из анионов этого же семейства в особенности отвечают этому, столь упрощенному образу, наименьшие анионы с малыми зарядами.

Понятно отсюда, что именно на фторидах и оксидах металлов, ионы которых конструированы по типу атома.

¹ Согласно волновой механике гелиеобразные ионы могут также рассматриваться как сферические.

благородных газов, впервые была обнаружена закономерная количественная зависимость кристаллической структуры от соотношения радиусов в моем VI сообщении о геохимических законах распределения, 1926 г. (см. табл. на стр. 824).

Рассмотрение кристаллических структур гетерополярных соединений, как укладок из несжимаемых шаров, выполняющих условие взаимного соприкосновения, наглядно вскрывает смысл понятия „критических отношений“. Крайне интересно, что некоторые из эмпирически найденных мною „критических отношений“ можно вывести и теоретически, исходя из волновой механики. „Критическое отношение“ между структурой рутила и структурой плавикового шпата может служить примером влияния величины ионов на кристаллообразование в семействе $AХ_2$. Рассмотрим еще один пример из серии структур $AХ$: переход от структур цинковой обманки — вюрцита к структуре каменной соли, на бинарных соединениях двухвалентных катионов и анионов II и VI группы. Кристаллическая структура и размеры решетки этих соединений установлены нашими исследованиями без всяких пробелов.

Геометрической предпосылкой структуры типа каменной соли является отношение радиусов, заключенное между пределами 0,41 и 2,41. Образует величины $R_A : R_X$.

	Mg	Ca	Sr	Ba
O	0,59	0,80	0,96	1,06
S	0,49	0,61	0,73	0,82
Se	0,41	0,56	0,66	0,75
Te	0,37	0,50	0,60	0,68

Теллурид магния является здесь единственным соединением, для которого отношение радиусов катиона и аниона лежит вне дозволенных границ 0,41 — 2,41, и как раз это соединение обладает структурой не каменной соли, а вюрцита.

Замечательно, что у многих кристаллов, в частности у иодида лития ¹ морфотропия еще не наступает, несмотря

¹ Здесь следует упомянуть, что только из рентгеновских данных структур каменной соли для иодида лития с определенностью еще не

на достижение критического значения 0,41, между кубической и октаэдрической конфигурациями. Зависит ли это от уклонения ионов от сферичности, или же отношение ионных радиусов должно несколько перейти через критическое значение, мне представляется еще неясным. Паулинг при помощи волновой механики и электростатики констатирует, что структура каменной соли в случае иодистого лития еще остается стабильной, хотя здесь геометрическое предельное отношение значительно перейдено. Мне представляется крайне существенным, что структурная лабильность иодистого лития, если можно так выразиться, проявляется и, так сказать, в ненасыщенном химическом характере этого соединения — в его исключительно большой склонности к образованию гидратов и аммиакатов.

У хлористого и бромистого лития, у сернистого и селенистого магния также превзойдено геометрическое „предельное отношение“ структуры каменной соли, если принять принятые Паулингом радиусы. У этих соединений, следовательно, также должен иметь место контакт анионов. Случаи подобного рода имеют особое значение для установления ионных радиусов, так как из таких структур возникает возможность прямого определения радиуса анионов, как это и показал на целой серии кристаллов Паулинг.

Далее я сопоставляю эти и некоторые другие случаи ионных решеток, которые доказывают большую близость между моими данными для размеров ионов и теоретическими цифрами Паулинга (см. табл. на стр. 827).

Вазастьерна и оба Брэгга показали еще на ряде других кислородных соединений, что принятое Вазастьерной для кислорода значение подтверждается, если допустить контакт анионов.

Мною было показано эмпирически, что закономерное влияние отношения радиусов на тип кристаллической струк-

следует, что доказано лишь расположение иода в центрированногранной решетке. Влияние ионов лития на интерференционное явление так ничтожно, что положение их в решетке еще не установлено. Возможно, что здесь молекулярная решетка.

туры справедливо не только для одноатомных ионов, но также и для ионных образований комплексного типа, как NH_4 , алкил-замещенные аммонии, гидраты и аммиакаты металлических ионов.

Радиусы анионов,
вычисленные при (гипотетическом) допущении анионных контактов.

Анион	Определено из	R	по Гольдшмидту	по Паулингу
F	$\text{MgF}_2 - \text{MnF}_2$	1,28—1,33	1,33	1,36
Cl	LiCl	1,81	1,81	1,81
Cl	SrCl ₂	1,74		
Br	LiBr	1,94	1,96	1,95
Br	TlBr	1,99		
J	LiJ	2,14	2,20	2,16
J	AgJ	2,16		
J	TlJ	2,09		
O	TiO ₂	1,28	1,32	1,40
O	SiO ₂	1,26—1,28		
O	Al ₂ O ₃	1,35		
O	MgAl_2O_4	1,45		
S	MgS	1,83	1,74	1,84
S	MnS	1,83		
Se	MgSe	1,93	1,91	1,98
Se	MnSe	1,93		
Te	MgTe	2,26	2,11	2,21
Te	CaTe	2,24		
Te	SnTe	2,22		
Te	PbTe	2,28		

В то время как даже ион бария недостаточно объемист, чтобы с ионом иода удовлетворить условию флюоритовой структуры, мы сможем все же сконструировать диодид со структурой плавикового шпата, если сумеем, так сказать, искусственно построить достаточно большой двухвалентный катион, каковым и является, например, двухвалентный гексааммиакат ион никкеля с радиусом 2,57 Å. В отношении структур типа плавикового шпата из подобных комплексных ионов Паулинг также подтвердил позднее теоретическими расчетами мои эмпирические заключения.

Электростатические энергии решеток типа плавикового шпата и типа рутила, приведенные к одинаковому отстоянию ионов, относятся как 5,04 к 4,82, т. е. как 1,05. Это значит: чтобы мотивировать с энергетической точки зрения морфотропию от типа плавикового шпата к типу рутила, требуется уменьшение отстояния ионов на $\sim 5\%$. Понижение отстояния ионов, связанное с изменением координации, составляет при этом переходе согласно опыту 3% ; остальные 2% должны получиться за счет перехода через предельное значение геометрического отношения ионных радиусов. Согласно этому, морфотропия должна наступить не точно при геометрически-предельном отношении радиусов 0,73, но примерно при 0,70, что находится в хорошем согласии с моим эмпирическим предельным значением.

Подобного рода анализ, проделанный недавно Паулингом на многих примерах, объясняет, почему не оказывается точного совпадения между моими эмпирическими значениями предельного отношения и геометрическими предельными значениями для построек из шариков, но всегда, как общее правило, первые несколько больше вторых, если брать отношение меньшего радиуса к большему.

Мы можем для координационных решеток высказать следующее, впрочем, само по себе понятное правило, которое все же можно использовать при расчетах: чтобы наступила морфотропия (изменение кристаллического строения), происходящее при этом изменение отстояния ионов должно быть по меньшей мере достаточным, чтобы компенсировать разницу в электростатических энергиях решеток, рассчитанную для постоянного расстояния между ионами.

Так как энергия решетки в первом приближении обратно пропорциональна отстоянию ионов (отстоянию противоположно заряженных ионов), получается очень простой способ оценивать возможность морфотропии из опытных данных об отстояниях ионов.

Если мы систематически изучаем влияние ионных размеров на кристаллическую структуру, ста-

рательно ограничиваясь при этом такими ионами, которые возможно более отвечают идеальному образу несжимаемых электрически-заряженных шаров, мы можем, как это мною доказано, объять все соотношения в целых сериях структур одной единственной точкой зрения и затем сопоставить эти серии с модельными конструкциями из электрически-заряженных шаров, чтобы удовлетворить нашей законной потребности в не формальном лишь, но более углубленном понимании установленных фактов. Но этот способ анализа ограничен лишь такими кристаллами, структурные элементы которых достаточно близко отвечают модельному представлению о несжимаемых шарах. При рассмотрении кристаллов, для которых это не имеет места, отношение радиусов теряет свое исключительное значение, для предопределения структурного типа кристаллической решетки.

VI. Морфотропные серии, связанные с поляризационными свойствами ионов.

Отклонения ионов в их свойствах от представления о несжимаемых шарах могут быть объяснены посредством понятия о поляризации ионов, т. е. через представление о смещении положительного ионного ядра и отрицательной электронной оболочки друг относительно друга под влиянием внешнего электростатического поля. Подобно иону, может поляризоваться и нейтральный атом.

В то время как в случае слабо поляризующих и слабо поляризующихся структурных элементов кристалла взаимное расположение их стремится стать возможно более симметричным, при чем каждый ион окружается возможно большим числом ионов другого рода на возможно более одинаковых расстояниях, явления поляризации приводят к понижению координационного числа, к неодинаковым отстояниям между соседними ионами, а через это — во многих случаях к меньшей симметрии кристаллического образования в целом. Предельным случаем является образование изолированной молекулы, например, из двух ионов А и Х, при чем координационное число достигает своего самого низкого значения — единицы, и расстояние между ионами

падает до много меньшей величины, чем в случае вышеописанных кристаллических образований.

Имеется ряд попыток предсказать интенсивность поляризационных эффектов на основании атомных свойств. В особенности Фаянс многими важными работами доказал наличие связи между поляризуемостью или деформируемостью и рефракцией. Борн и Гейзенберг вычисляли коэффициенты поляризации из спектральных данных. Для нас наиболее ясный и прямой путь представляет установление поляризационных особенностей ионов на основании свойств кристаллов, точно также как ранее мы устанавливали из размера решетки величины ее структурных элементов.

Поляризационными свойствами ионов я называю совокупность деформаций, которые испытываются ими при воздействии электрических сил. Простейший случай поляризационного эффекта представляет образование диполя под влиянием внешнего поля. Типически поляризуется при этих условиях отрицательно-одновалентный иод. Благодаря этому в случае иодистого кадмия мы находим не структуру типа рутила, которую следовало бы ожидать по законам укладки шаров, и не структуру одной из разновидностей кремнезема, но структурный тип, очень сильно различающийся от рассматривавшихся до сих пор решеток. Это — специальный тип иодистого кадмия. Свойственный ему антураж можно характеризовать следующим образом: хотя каждый ион кадмия окружен шестью ионами иода высокосимметрическим образом (ромбоэдрическая конфигурация), каждый ион иода соприкасается с тремя ионами кадмия лишь с одной стороны, т. е. подвержен одностороннему поляризационному действию. Геометрия кристаллического образования в целом в особенности характеризуется тем обстоятельством, что в нем доминирует слоистое строение следующего рода: кристалл состоит из параллельных друг другу упаковок ионов, из трех наслоений каждая; эти тройные слои заключают в середине слой слабо поляризующихся ионов, к которому с обеих сторон примыкают слои сильно поляризующихся ионов, в данном случае ионов

иода. Структуры подобного рода впервые отмечены в очень важной работе Ф. Гунда,¹ как особо замечательное кристаллическое строение; он дал им имя „слоистых решеток“ (Schichtengitter).

На ряду со структурой иодистого кадмия сейчас известны целый ряд других разновидностей „слоистых решеток“. Каждая комбинация трех наслоений в них становится как бы самостоятельным физическим индивидуумом. Эти трехслойные образования связаны друг с другом силами второго порядка, в противоположность всесторонней связи всех структурных единиц в типической координационной решетке. Следствием этой особенности слоистой решетки является превосходная спайность вдоль наслоений ионов; каждое трехслойное образование, будучи в целом электрически нейтральным, может рассматриваться в известной степени как одна гигантская молекула, которая может иметь сколь угодно большое протяжение в направлении двух из своих измерений.

Если поляризационные действия превзойдут величину, характерную для слоистых решеток, в кристалле возникают отдельные молекулы, которые или отвечают химической брутто-формуле, или же некоторому кратному ее: мы приходим к молекулярным решеткам. Если связь между структурными элементами последних, например посредством сублимации, будет нарушена, мы придем к самой низкой ступени координации — к самой изолированной молекуле.

Таким образом, морфотропические серии, возникающие вследствие возрастания поляризационных эффектов, начинаясь типически координационными структурами, приводят через слоистые решетки к молекулярным решеткам.

Поляризация в случае иодистого кадмия заключается в индукции диполей под влиянием односторонних электрических воздействий и в обратном воздействии этих возникших диполей на силовое поле. Такая поляризация может возникнуть не только у ионов, как при поляризации

¹ F. H u n d. Z. Physik 34, 833, 1925.

иода в иодистом кадмии, но также и у нейтральных атомов и молекул, лишенных собственного дипольного момента, вроде молекулы J_2 ; но в частности в качестве диполей могут функционировать и такие молекулы, радикалы или ионы, которые обладают дипольным моментом сами по себе, без воздействия внешнего поля, как H_2O , CN , OH . В случаях последнего рода действие одностороннего поля заключается прежде всего в ориентации диполя, а затем в увеличении его дипольного момента.

Рассмотрим ряд случаев понижения симметрии кристаллической структуры, — типическое следствие возникновения поляризационных эффектов.

Возьмем соединения формулы $AХ_2$ и опять воспользуемся методом химического замещения для изменения свойств структурных элементов кристалла в желаемом направлении. Пусть дан первоначально фторид кадмия, — тело со структурой плавикового шпата. Замещаем фтор иодом и получаем, как уже было упомянуто, вместо рутитовой структуры слоистую решетку иодистого кадмия. Спрашиваем себя теперь: следует ли искать причину столь глубокого изменения структуры в не одинаковой величине ионов иода и фтора или в каком-либо другом их различии. Чтобы решить этот вопрос, попробуем заместить галоид радикалом OH , — изучим, следовательно, структуру гидроксида кадмия. В отношении размера ион гидроксида значительно ближе к иону фтора, чем к иону иода, как явствует из следующего сопоставления: радиус F' — 1,33 Å; радиус I' — 2,20 Å; радиус OH' — 1,4 — 1,5 Å. Но в противоположность фтору гидроксил является природным диполем. При этом оказывается, что замещение фтора гидроксидом также вызывает переход фтористого кадмия в слоистую решетку типа иодистого кадмия. Поэтому, специальный вид морфотропии $CdF_2 \rightarrow CdI_2$ связан именно с сильной поляризуемостью иона иода.

В нашем примере при помощи усиления поляризационных действий мы получим переход от плавикового шпата к типу иодистого кадмия. Исходя из рутитовой структуры оловянного камня или двуокиси титана, также можно

поляризационных свойств. Нам удалось, с одной стороны, разыскать случаи, когда речь могла идти почти исключительно о влиянии сравнительной величины атомов, с другой стороны, примеры, в которых почти исключительно играли роль поляризационные свойства. В большинстве морфотропических серий, встречающихся на практике, участвуют одновременно оба фактора, и приходится осторожно взвешивать действие их обоих, для того чтобы правильно предсказать структуру неизвестного вещества.

В принципе мы можем для каждой формулы $AХ$, $AХ_2$, $AХ_3$, A_2X_3 , $AХУ$, ABX_3 вскрыть связь между кристаллическим строением и химическим составом, изучив сначала, если это возможно, на подходящих примерах значение величины атомов и поляризационных эффектов в отдельности и затем заключая о результате совместного действия этих факторов. Возможность осуществить подобное исследование для каждого вида стехиометрической формулы одними и теми же приемами основывается на том, что геометрически возможные структуры из неоднородных атомов определяются чрезвычайно обще из относительных количеств различного рода атомов. Здесь мы приветствуем теорию пространственных групп, которую мы обязаны Шенфлису (Schoenflies) и Федорову, как исключительно ценное, прямо незаменимое в анализе структур орудие. Новые исследования Вейсенберга также приводят к чрезвычайно важным и общим представлениям о геометрии точечных систем.

Сейчас в связи с моими эмпирическими исследованиями для теории пространственных групп возникает практически важная задача, которая решается, повидимому, в принципе легко, именно, вывести из точечных систем возможные структуры (Kugelpackungen) и табулировать последние, рассчитав геометрически допустимые отношения радиусов для каждой структуры в отдельности. В до сих пор расследованных случаях я нашел предельные значения отношений радиусов опытным путем и лишь после этого подтвердил расчетом; теперь было бы целесообразно для всех структурных типов найти раз навсегда эти предельные значения, что сделало бы возможным предсказание новых, до сих пор

неизвестных структурных типов. Для примера можно указать, что для соединений $AХ_2$ возможна структура, в которой каждый атом A окружен 12 атомами X , каждый атом X — шестью атомами A . Атомы A занимают узлы простой гексагональной решетки, атомы X — все середины между каждыми шестью атомами A . Эта структура может возникнуть при определенном соотношении величин A - и X -атомов вместо структуры плавикового шпата, и она была бы структурой с наибольшим координационным числом для соединений $AХ_2$.

В связи с этими индуктивными заключениями о факторах, которыми предопределяется кристаллическая структура данного вещества, мы можем формулировать общее положение, сочетающее в себе те выводы, к которым приводит нас изучение гетерополярных структур: строение кристалла предопределяется соотношением количества его структурных единиц, соотношением их величины с их поляризационными свойствами. Под структурными единицами разумеются здесь атомы (или ионы) и атомные группы.

Этот закон я назвал основным законом кристаллохимии; он формулирует в наиболее общей форме наше представление о тех факторах, через посредство которых химический состав предопределяет кристаллическую структуру.

Я хотел бы при этом отметить, что в формулировке этого закона не фигурирует атомный вес участвующих атомов. В старой кристаллографии часто искалось соотношение между кристаллическим строением и атомным весом участвующих в них видов атомов. Но это было ошибкой, так как веса структурных единиц не имеют никакого отношения к кристаллическому строению; кристалл не взвешивает своих составных частей, он лишь располагает их согласно их потребностям в кубатуре. Можно сослаться, например, на близкое кристаллографическое сходство между одновалентным таллием и рубидием, двухвалентным свинцом и стронцием, трехвалентным висмутом и церием, или на чрезвычайно глубокое сходство в кристаллохимическом отношении между итрием и гольмием, цирконием и гафнием [ср. по

поводу этих вопросов экспериментальные исследования Гевеши (G. v. Hevesy), а равно мои и моих сотрудников].

Точно так же ошибочно было искать непосредственную связь между валентными числами структурных единиц и кристаллическим строением; сумма валентностей определяет прочность кристаллического образования, но не его строение.

Мы можем проверить основной закон кристаллохимии, выясненный нами на простейших кристаллических образованиях и на более сложных структурах гетерополярных соединений. Очень поучительной серией химических соединений является, например, серия полуторных окислов, A_2O_3 , изученная мною и моими сотрудниками много лет тому назад. Влияние отношения радиусов сказывается наиболее ярко при переходе от структурного типа корунда к структурному типу С полуторных окислов — лантанидов.

Очень показательные примеры вскрытых мною соотношений между кристаллическим строением и химическим составом обнаруживаются на соединениях формулы ABX_3 , как, например, при переходе от типа арагонита к типу исландского шпата, который подготовлен уменьшением структурного элемента А, как показывают следующие серии соединений:

$LiNO_3$	$MgCO_3$	Тип исландского шпата
$NaNO_3$	$CaCO_3$	
KNO_3	$CaCO_3$	Тип арагонита
	$SrCO_3$	
	$BaCO_3$	

Последний пример точно так же может оправдать наличие полиморфизма с точки зрения основного закона. Мы можем замещать в решетке данного структурного типа один из ее структурных элементов при помощи изоморфного ряда лишь до некоторого предела. За этим пределом дальнейшее изоморфное замещение в рассматриваемой решетке уже невозможно, возникает морфотропное превращение, т. е. последний шаг замещения приводит к перестройке всего кристаллического образования. Каждый ряд изоморфных замещений имеет, таким образом, свое завершение, свою

границу, за которой начинается морфотропия. Если же мы находимся на границе изоморфного ряда, во многих случаях достаточно бывает одного изменения термодинамических условий, хотя бы температуры, чтобы вызвать морфотропию, как это обнаруживается с чрезвычайной наглядностью на семействе арагонита — исландского шпата.

Закономерности, подобные представленным мною для неорганических соединений, справедливы и для органической кристаллохимии, но нас завело бы слишком далеко, если бы мы вздумали затрагивать здесь эту область, заслуживающую крайне подробной разработки.

Рассмотренные нами до сего времени примеры связи между химической структурой и химическим составом относились к так называемым ионным решеткам, кристаллическим структурам гетерополярных соединений, строение и свойства которых близко отвечают представлению о ионах, как заряженных одной или несколькими единицами электрического заряда атомах, замещающих отдельные узлы кристаллической решетки.

VII. Морфотропические серии бинарных соединений тяжелых металлов.

Теперь нам предстоит рассмотреть другого сорта кристаллические образования, при помощи того же индуктивного подхода, который оказался столь целесообразным в случае ионных решеток. Мы исходим из монооксидов металлов от кальция до никкеля и изучаем действие химической субституции, замещая кислород сначала серой, затем селеном и теллуrom, и, наконец, сурьмой. Изучение структур этих соединений обнаруживает морфотропное превращение между структурой каменной соли и строением, известным под именем типа никкель-арсенида. В типе никкель-арсенида координационное число — 6 — таково же, как и в случае каменной соли, но геометрическое расположение атомов никкеля вокруг каждого мышьякового атома иное, чем расположение атомов мышьяка вокруг атомов никкеля.

В следующей таблице сопоставлены структуры этих соединений, поскольку сейчас известны полные серии их:

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
S	NaCl	NaCl	NIAs	NIAs	NIAs
Se	NaCl	NaCl	NIAs	NIAs	NIAs
Te	NaCl	NIAs	NIAs	NIAs	NIAs
Sb	?	NIAs	NIAs	NIAs	NIAs

Структуры типа каменной соли в этих сериях переходят морфотропически в структуры никкель-арсенида, если структурные элементы их замещаются в такой последовательности: O → S → Se → Te или Ca → Mn → Fe.

Атомные отстояния в никкель-арсенидных структурах значительно меньше, чем это следовало бы из сумм нормальных радиусов ионов в структурах каменной соли, что показывает следующая таблица:

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O ΣR . .	2,38	2,23	2,15	2,14	2,10
набл. . .	2,40	2,22	2,14	2,13	2,09
S ΣR . .	2,80	2,65	2,57	2,56	2,52
набл. . .	2,84	2,59	2,45	2,33	2,38
Se ΣR . .	2,97	2,82	2,74	2,74	2,69
набл. . .	2,98	2,73	2,55	2,47	2,38
Te ΣR . .	3,17	3,02	—	—	2,89
набл. . .	3,17	2,91	—	—	2,65

Вместе с изменением структуры и ионных расстояний при морфотропии проявляется изменение физического облика кристаллов. Вместо прозрачных или просвечивающих веществ образуются металлообразные субстанции. Никкель-арсенидные структуры этой серии явно принадлежат к совершенно иному классу тел, нежели структуры типа каменной соли. В то время как у структур типа каменной соли изоморфная замена, хотя бы кальция через кислород,

совершенно исключена, как противоречащая самому существованию структуры, — мы встречаем крайне протяженные изомерные серии смесей между чистым соединением и его компонентами. Классический пример этого — магнитный колчедан (Magnetkies), изоморфная смесь FeS_{1+n} , в которой, согласно прекрасным исследованиям Альсена (Alsen), избыточная сера может замещать часть железа в решетке атом за атомом. Так же ведет себя по Альсену FeSe ; то же самое мы находим у CoSe , MnSb , FeSb , так что формулы лучше было бы писать, как Fe_xS_y и т. п.

Эти факты определенно говорят за то, что здесь решетки не ионного характера, так как в ионной решетке никоим образом нельзя изоморфно заместить ионы одного какого-либо рода ионами с противоположным зарядом, и мы должны поэтому допустить, что здесь речь идет о структурных единицах какого-то другого рода.

Исследуем механизм морфотропических превращений в наших новых сериях кристаллов, хотя бы соединениях марганца. MnO является еще довольно нормальной ионной решеткой. При MnS , вероятно, уже достигается контакт анионов, у MnSe это заметно яснее, и MnTe должен был бы получить структуру с меньшим координационным числом, чем решетки каменной соли, если бы новое кристаллическое образование было попрежнему построено из ионов, т. е. решетку типов вюрцита или цинковой обманки. Необходимая предпосылка для возникновения этих типов (см. ниже), однако, в случае марганца не выполняется, и возникает морфотропия принципиально другого рода, при которой ионная природа структурных единиц уже утрачивается. Посмотрим, у каких именно тел наблюдается структура никкель-арсенидного типа. Альсен наблюдал кристаллы этого типа у бинарных соединений железа, никкеля и кобальта; я получал также принадлежащие к этому типу соединения марганца и хрома. Общим для всех этих веществ является то, что их металлическая составная часть принадлежит к элементарному ряду скандия-никкеля, устройство атома (или иона) всех членов которого характеризуется незаполненными пробелами (иначе говоря, пониженной плотностью заряда) в М-уровне,

что, между прочим, дает о себе знать в магнитных свойствах этих тел. Кристаллические разновидности никкельарсенидного типа встречаются лишь у бинарных соединений с такими анионами, которые относительно велики и сильно поляризуются. Мне представляется вероятным, что имеется причинная связь между существованием этого рода кристаллических структур и наличием М-дефекта. Мне хотелось бы думать, что поляризация аниона заходит так далеко, что отрицательные заряды аниона частично переходят к катyonu и прямо или косвенно уменьшают М-дефект.

Если законно искать условие никкельарсенидной структуры в поляризационных явлениях подобного рода, тот же структурный тип можно было бы ожидать и для аналогичных соединений группы палладия и группы платины. До сего времени это, однако, не найдено. Возникла мысль синтезировать такую структуру, соединив платину с элементом, атом которого в достаточной мере велик и поляризуем, чтобы можно было ожидать желаемого эффекта. Мне показалось для этого пригодным олово; олово соединяется с платиной при большом выделении тепла в PtSn, и это тело, металлического вида, обладает [как О ф т е д а л ь (Ofte dal) и нашел на моем препарате] действительно никкельарсенидной структурой. Аналогичные наблюдения сделаны Томасеном на PdSb, PdTe и Престоном и Оуэном на AuSn. Итак, условием никкельарсенидного типа с развитой мною точки может служить наличие М-дефекта или аналогичного ему в N- или O-уровне, а кроме того, сильная поляризуемость и достаточный размер электроотрицательного партнера. Индивидуальность отдельного атома при таком строении в известной степени исчезла бы, и мне кажется очень вероятным, что именно это обстоятельство обуславливает появление металлических свойств.

Крайне интересны ферромагнитные свойства кристаллов этого типа; нужно заметить, что Mn_xSb_y сильно ферромагнитен, как и полученный мною Cr_xTe_y . Крайне важной задачей атомной физики является изучение и магнитные измерения на этих веществах.

Случай никкельарсенидных структур показывает пример

того, что для возникновения того или иного структурного типа необходимы поляризационные свойства некоторого специального рода; совершенно то же мы найдем теперь для некоторых других структур. Это структуры типа вюрцита-цинковой обманки-алмаза.

Чтобы вместо структуры каменной соли в случае соединения A_X получилась структура вюрцита или структура цинковой обманки, должен быть выполнен ряд условий. Отношение радиусов должно лежать между 0,22 и 4,45, расстояние атомов должно быть в структурах вюрцита-цинковой обманки по крайней мере на 6% меньше, чем в нормальной ионной решетке со структурой каменной соли, и, наконец, как показывает опыт, требуется выполнение еще третьего условия, которое предусматривает положение компонентов A и X в периодической системе. Это условие, сформулированное первоначально М. Геггинсом и А. Зоммерфельдом, требует, чтобы элемент A стоял в периодической системе на столько же (до трех) мест перед одним из элементов: C , Si , Ge , Sn , Pb , как элемент X , после любого из этих элементов; иначе говоря, число внешних электронов у обоих партнеров A и X вместе должно быть таково же, как у пары атомов любого из названных четырехвалентных элементов C , Si и пр. В случае морфотропного превращения $MgSe$ (структура каменной соли) в $MgTe$ (структура вюрцита) мы видели, что переход этот совершенно очевидным образом был подготовлен изменением электростатических энергий, при переходе через предельное значение отношения радиусов, и отстояния радиусов и отстояния атомов в $MgTe$ чрезвычайно соответствуют представлению, что в $MgTe$ мы имеем ионную решетку.

Значительно иначе обстоит дело с большим числом других структур типов вюрцита-цинковой обманки, как ZnO , CdS , $CdSe$, $CdTe$ и т. д. Правда, здесь также выполняется первое требование, — возможности соприкосновения между A - и X -атомами, равно и третье условие, относительно числа электронов. Но что касается второго требования, уменьшения отстояния атомов, то хотя опыт и показывает выполненность его, мы не можем, оставаясь в рамках обыкновенных ионных

решеток, дать модельное обоснование для укорочения отстояний, так как отношения радиусов соответствующих ионных решеток должны лежать безусловно в пределах устойчивости структуры каменной соли. Мы должны поэтому принять, что и здесь морфотропное превращение обусловливается поляризационными свойствами особого рода, что было недавно высказано Паулингом.

Имеются очень сильные доводы за то, что в этих случаях возникают не обычные ионные решетки. В связи с этим рассмотрим часть моего эмпирического материала, сопоставленного в следующей таблице:

Атомные номера	Формула	Постоянная решетки	Атомное расстояние
50,50	SnSn	6,46	2,79
49,51	JnSb	6,452	2,793
48,52	CdT _n	6,463	2,799
47,53	AgI	6,491	2,811

Пусть будет исходным пунктом решетка серого олова; это структура типа алмаза, в которой каждый атом окружен тетраэдрически четырьмя одинаковыми соседями. Порядковое число олова — 50. Замещаем половину атомов олова атомами индия, элемента с порядковым числом 49, а другую половину — атомами сурьмы, порядковое число которой 51, при чем сумма порядковых чисел, как и общее число электронов, остается одна и та же. Кристаллическая структура при таком замещении остается без изменения, и при этом не только в смысле конструкции, но и в отношении размеров. Замещая опять индий его соседом — кадмием, и соответственно сурьму — теллуrom, мы опять-таки получаем ту же кристаллическую структуру с почти теми же размерами, и еще раз мы можем повторить то же замещение с теми же последствиями, образуя иодид серебра.

Приходится допустить, что в этих сериях соединений способ связи отличен от такового в ионных решетках и очень близко сходен со способом связи в алмазобразных элементах, а отсюда сделать заключение, что и здесь индивидуальность отдельных структурных единиц отстает на задний план перед всей постройкой кристалла в целом,

и размеры последней определяются почти исключительно общим числом отрицательных зарядов, а не способом распределения положительных зарядов между отдельными атомными ядрами.

В кристаллах типов вюрцита-цинковой обманки-алмаза сумма радиусов обоих соединений атомов является, повидимому, значительно более важной константой, чем отдельный атомный радиус. Было бы вернее вместо „радиуса“ атомов цинка в ZnS говорить о „пае“ (Beitrag) цинка. В этом смысле „пай“ С, S и P в этих решетках численно один и тот же и равен половине отстояния атомов кремния; „пай“ Cu, Zn, Ga, As, Se, Br точно так же равны и при этом совпадают с половинными отстояниями атомов германия.

Такого рода способ рассмотрения оправдывается и для отстояния атомов в интерметаллических соединениях.

Раньше с большой охотой склонялись к противопоставлению группы вюрцита-цинковой обманки-алмаза типическим ионным решеткам в качестве решетки „атомной“. Я специально подверг исследованию этот вопрос в шестой работе о законах геохимического распределения и пришел к заключению, что разница в состоянии обоого рода структурных единиц кристалла не вполне соответствует разнице между атомами и ионами. Исходя из современного состояния наших сведений по этому предмету, я думаю, что разница между группой ионных решеток и группой цинковой обманки-вюрцита-алмаза состоит прежде всего в том, что в ионных решетках каждому отдельному иону свойственна большая самостоятельность, чем в типических решетках вюрцита-цинковой обманки-алмаза. В этом же смысле У. Брэгг (U. N. Bragg) и У. Л. Брэгг (W. L. Bragg) говорят о решетке алмаза, как о молекулярной.

VIII. Морфотропические серии интерметаллических соединений.

Нам предстоит теперь рассмотреть последнюю группу кристаллических конструкций — металлические решетки, т. е. кристаллы металлических соединений.

Кристаллохимия металлов, — область величайшего научного и технического значения. Ведь металлами считается гораздо больше половины всех свободных элементов и большое число интерметаллических соединений, или, обще выражаясь, интерметаллических „фаз“.

Распространеннейшие типичные металлы принадлежат в свободном состоянии к трем очень простым структурным типам, которые сопоставлены на рис. 4.

Эти структурные типы: а) правильная центрированная кубическая решетка, в которой каждый атом имеет 8 соседей — примеры: Na, Cr; б) правильная кубическая решетка с центрированными гранями, в которой каждый атом имеет

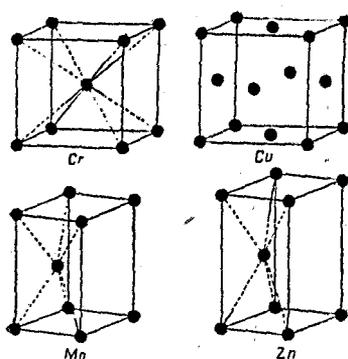


Рис. 4.

12 соседей — примеры: Cu, Al; в) плотнейшая гексагональная решетка, в которой каждый атом имеет 12 равноудаленных соседей — примеры: Mg, Os. Наконец следует назвать вариант третьего типа — тип цинка, который может быть представлен как растянутая по длине решетка третьего рода; при этом расстояния между атомами перестают быть равными друг другу.

Исследуя отношения между кристаллической формой и химической формулой на примере интерметаллических соединений так же, как мы проделали это на соединениях гетерополярных, мы должны учитывать, что в случае интерметаллических кристаллов имеют место, вообще говоря, не строго определенные стехиометрические соединения, а фазы изменчивого состава, смешанные кристаллы, твердые растворы и пр. Кроме того здесь нужно с большой осторожностью использовать наши выводы из анализа ионных решеток. Так, металлы магний, кобальт, никкель и цинк очень похожи друг на друга в ионных решетках; в металлических же кристаллах некоторое сходство имеется разве лишь между кобальтом и никкелем.

Применим и в данном случае индуктивный метод. Мы будем исследовать опять-таки — какими путями мы

можем изменять кристаллическое строение металлических веществ, чтобы таким образом выявить причинную связь между составом и строением.

Исходным пунктом наших рассуждений мы избираем тип кубической решетки с центрированными гранями, например серебра, и исследуем, каким образом мы можем перейти от этого типа к другой структуре. Разрешение этого вопроса продвинуто далеко вперед Вестгреном и Фрагменом в Стокгольме. При изучении системы медь-цинк этими исследователями было найдено, что примесь цинка до 36 атомных процентов входит в состав кристаллов меди в качестве твердого раствора. При больших количествах цинка возникает решетка из центрированных кубов, сохраняющаяся в интервале от 45 до 48 атомных процентов цинка, в которой, как и в ионной структуре хлористого цезия, атомы меди занимают предпочтительно узлы одной простой кубической решетки, а атомы цинка — узлы решетки, центрирующей первую. Между 62 и 68 атомными процентами цинка образуется в высшей степени своеобразная фаза, γ -латунь с очень сложной структурой кубического типа, с 52 атомами в элементарном кубе. Далее между 79 и 85 атомными процентами цинка вновь возникает просто построенная фаза, строго отвечающая плотнейшим гексагональным решеткам металлов (подобная решетка магния) и, наконец, начиная с 98 атомных процентов цинка получается твердый раствор меди в кристаллах цинка, другой вариант того же гексагонального типа.

Совершенно подобную же картину Вестгрэн и Фрагмен вскрыли в системах серебро-цинк и золото-цинк, но пределы существования отдельных фаз были разграничены несколько иначе, соответственно несколько отличной взаимной растворимости компонентов. Аналогия кристаллических типов в трех металлических системах Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn по современным кристаллографическим понятиям может быть объяснена как простой изоморфизм. Но Вестгрэн и Фрагмен нашли кроме того, — и это самое важное, — что совершенно аналогично построенные, или по крайней мере очень схожие, фазы возникают и в системах Cu-Al,

Cu-Sn, Ag-Al и Ag-Sn, но с явно закономерными смещениями атомо-процентного состава. Так, фаза, отвечающая плотнейшей гексагональной решетке, возникает в Ag-Zn — системе в пределах 71—85 атомных процентов цинка, в системе Ag-Al при 28—45 атомных процентах алюминия, а в системе Ag-Sn при 11—23 атомных процентах олова.

Такого рода обстоятельство нельзя было бы понять, если бы стехиометрические соотношения и понятие изоморфизма мы формулировали бы так же, как в случае гетерополярных соединений. Здесь, как показали Вестгрен и Фрагмен, кристаллографическая аналогия определяется не соотношением количеств однородных атомов, а соотношением между числом атомов и валентных электронов. Чем выше валентность металла, сплаваемого с серебром, тем меньшее количество примеси его достаточно для получения одной и той же кристаллической разновидности.

Несколько ранее Юм-Розери (Hum-Rothery) указал на то, что большое сходство трех фаз: CuZn, Cu₃Al и Cu₅Sn могло бы быть связано с тем обстоятельством, что числовое соотношение между валентными электронами и атомами во всех трех случаях точно отвечает отношению 3:2.

Эти наблюдения представляются чрезвычайно важными для понимания морфотропии у металлов и вообще для теоретического истолкования металлических кристаллов.

Переход одной структуры в другую здесь достигается изменением количественного соотношения между атомами и валентными электронами. Чрезвычайно точные и тщательные исследования Вестгрена и Фрагмена определенно доказывают, что область существования отдельных фаз не ограничена определенным стехиометрическим отношением весовых атомов, и структуры возникают не точно при рациональном отношении валентностей к атомам, а несколько ранее или позже, как если бы речь шла об установлении каких-то состояний равновесия между атомами и особенно слабо связанными электронами, при чем сам род атомов не имеет принципиального значения. Таким образом возможна некоторая, часто значительная, свобода колебания

состава без нарушения структуры, как в кристаллах никкель-арсенидного типа.

Наблюдения эти ведут, как отмечено, к представлению, что общая концентрация валентных электронов для возникновения определенных решеток у металлов является важнейшим формообразующим фактором. Наличие целых протяженных областей гомогенных кристаллических фаз является фактом большого кристаллографического интереса. Если все это так, то внедрением посторонних атомов можно получить любую из рассмотренных выше кристаллических фаз из золота, меди или серебра, стоит только часть одновалентных атомов этих металлов заменить атомами с большим запасом валентных электронов. Это побудило меня до сих пор известные примеры умножить несколькими новыми. Так я легко получил центрированную решетку γ -латуни при помощи таких металлических комбинаций, как серебро и кадмий, золото и кадмий, при отношении атомов 1:1, как у латуни. К до сих пор известным гексагональным структурам в системах Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, Ag-Cd, Ag-Al, Au-Al, Cu-Sn и Ag-Sn я мог присоединить еще следующие: \sim Ag Cd₃ - AgCd₄, Ag₃ Sb, Cu₃ Sb. Чтобы испытать, имеет ли склонность и типично-трехвалентный металл побочной серии, вроде индия, произвести морфотропное превращение серебра в гексагональный тип кристаллов, я получил Ag₃ Jn, и ожидание оправдалось. От типично-металлической-кристаллической разновидности Cu₃Sb соединения Cu₃As и Cu₃P приводят к границе обыкновенных гетерополярных соединений.

Особенно интересный структурный тип представлен так называемой γ -латунью, кристаллической разновидностью, которая вклинивается между центрированной кубической и плотнейшей гексагональной решеткой. Элементарный куб ее содержит 52 атома, расположение которых подробно изучено недавно Брэдлеем (Bradley) и Дзевлисом (Thewlis). Антураж здесь крайне своеобразен: каждый атом окружен 11, 12 или 13 соседями на примерно одинаковых расстояниях, и этими соседями предпочтительно являются атомы другого рода. Такие кристаллы и их видоизменения

сделались известны благодаря работам Вестгрена и Фрагмена и в системах Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, как и Cu-Al и Cu-Sn. Руководствуясь соображениями об электронных концентрациях, мне удалось доказать наличие γ -типа в сериях амальгам Cu-Hg, Ag-Hg, а равно в системе Cu-Cd. Своеобразные, иногда нечетные, координационные числа в этих разновидностях кристаллов напоминают строение многих силицидов; подобные же антуражи, вероятно, имеют место в α -разновидности металлического марганца.

Кристаллические разновидности латуни являются прототипом очень многих интерметаллических морфотропных серий; пока нам известны большие или меньшие отрывки таких серий примерно 14 элементов. Но и другие морфотропные серии последовательного замещения представляют крайне любопытные проблемы, как, например, изученное мною и Бартом возникновение правильных центрированных или с центрированными гранями кристаллических разновидностей в системе талий-висмут.

Следует отметить, что в этой области ряд крайне важных задач связан с тенденцией к закономерному соположению компонентов в металлических смешанных кристаллах, предсказанной Тамманом и доказанной экспериментально в особенности Иогансоном и Линде.

Сопоставляя все известное нам о связи между строением и составом металлических кристаллов, мы можем так охарактеризовать наши современные представления: прежде всего, соположение атомов в металлических разновидностях кристаллов определяется соотношением внешних частей электронного окружения атомов, в то время как значение стехиометрического момента отступает на задний план. В связи с этим структура зависит от поляризационных свойств атомов. Соотношения же размеров структурных элементов кристалла, напротив, имеют лишь подчиненное значение. Сказывается тенденция (но не необходимость) каждого структурного элемента кристалла окружаться предпочтительно структурными элементами другого рода; эта тенденция часто удовлетворяется лишь при темперировании кристалла.

Строение металлических фаз можно сопоставить со строением таких химических радикалов (вроде аммония), в которых многочисленные положительные ядра замкнуты в общую электроотрицательную оболочку. Как объясняется возможность подобных конструкций? В металлическом состоянии структурные элементы должны обладать значительно меньшей самостоятельностью, нежели в обычных ионных решетках и даже меньшей, чем в кристаллах никкель-арсенидного типа или в типах вюрцита-цинковой обманки. Внешние электроотрицательные участки каждого атома, к которым по общепринятым представлениям принадлежат так называемые валентные электроны, в металлическом состоянии не принадлежат, по видимому, каждому атому в отдельности, а образуют общий каркас, заключающий в себе весь кристалл, возможно даже иногда выступающий за границы кристаллических агрегатов; он сохраняется и в расплавленных металлах. Этот-то каркас из отрицательных атомных оболочек, по моему, и обуславливает сущность металлического состояния, в частности свойство электропроводности; в своем строении он следует, вероятно, таким же квантовым законам, как и изолированный атом. Я хотел бы поэтому назвать металл „многоядерным псевдо-атомом“; в сооружение из отрицательных зарядов, относительно подвижное (на что указывают реакции замещения, диффузионные процессы в металлах, легкая свариваемость последних), вкраплены положительные атомные ядра или атомные группы, в частности и такие положительные ядра, как водород, положительно-четыревалентный углерод, положительно-трехвалентный бор.

Число отрицательных зарядов, за счет которых создается этот каркас, во многих случаях совершенно очевидно связано с числом химических валентностей, свойственных данным разновидностям атомов, но ни в каком случае с ним не идентично. Это совершенно определенно вытекает из поведения различных сплавов. В согласии с таким представлением находится растворимость водорода в твердых металлических кристаллах. Электронная отдача раскаленных металлов отвечала бы тогда при такой точке зрения иони-

зации; кусочек металла, заряженной вследствие потери электронов положительно, уподобился бы микроскопическому катиону.

Очень хорошо согласовались бы с таким воззрением на металлические состояния взгляды Свинне на электронную изомерию и пассивность металлов, как и исследования в области аллотропии металлических систем.

Что же теперь происходит при плавлении металла с нашей точки зрения? И расплавленный металл мы должны рассматривать как многоядерный псевдо-атом; лишь при испарении псевдо-атом разрушается, и отдельные атомы восстанавливают свою полную самостоятельность.

Нами были разобраны, таким образом, следующие структурные типы кристаллов: структуры типично гетерополярных (дуалистических) веществ, в особенности ионные решетки, далее группа структур, объединяющая решетки типа никкельарсенида и вюрцита-цинковой обманки-алмаза, наконец металлические кристаллы. Эти решетки различаются прежде всего в следующих отношениях.

В ионных решетках каждому структурному элементу свойственно большее или меньшее самостоятельное бытие; в металлических решетках отдельные структурные единицы сочетаются в один чудовищно большой псевдо-атом; структуры вюрцита, цинковой обманки и никкель-арсенида занимают некоторое среднее положение между этими крайностями; первые, вероятно, стоят еще несколько ближе к ионной решетке, вторые более родственны решеткам металлическим.

Вследствие этого основной закон кристаллохимии должен проявляться в этих трех областях мира кристаллов несколько различным образом.

Закон гласит: „строение кристалла обуславливается соотношениями количеств его структурных единиц, соотношениями их размеров и их поляризационными свойствами. Структурными единицами служат атомы (и ионы) и атомные группы. В гетерополярных кристаллах, в особенности в ионных решетках, строение предопределяется в первую голову соотношением количеств и соотношением размеров

структурных элементов, в ряде случаев помимо того и поляризационными свойствами. В кристаллах никкель-арсенидного типа значение стехиометрического момента утрачивается по сравнению со значением поляризационных свойств; в кристаллах вюрцита-цинковой обманки перед поляризационными свойствами отходит на задний план соотношение размеров структурных единиц. В металлических кристаллах, наконец, важность поляризационных свойств становится совершенно исключительной, сравнительно с обоими другими факторами, которые сохраняют значение лишь постольку, поскольку они влияют на проявление поляризационных свойств. Это и понятно, с моей точки зрения на металл. Относительные размеры и относительная численность структурных единиц имеют значение лишь в такого рода структурах, где за структурными элементами сохраняется известная самостоятельность. Когда же все кристаллическое сооружение становится одним единственным индивидуумом, значение формообразующего фактора переходит к поляризационным свойствам атомов, связанным с их электрическими взаимодействиями.

Х. КРИСТАЛЛЫ С ПРЕДОПРЕДЕЛЕННЫМИ ТЕХНИЧЕСКИМИ КАЧЕСТВАМИ.

В предыдущих главах мы нашли рациональное истолкование важнейших кристаллических типов, связав их со структурными особенностями составляющих их атомов или ионов. Мы установили, при каких предпосылках возникает та или иная структура, и таким образом открыли возможность создать эти структуры по произволу, „по мерке“, поскольку в нашем распоряжении имелся достаточный выбор строительных материалов — атомов и ионов с различными „техническими“ качествами, т. е. поскольку мы свободно располагали тремя факторами, определяющими строение кристалла: численностью атомов, размерами их и поляризационными свойствами. Таблица атомных размеров была для нас примерно тем же, чем для инженера является каталог строительных материалов, а поляризационными свойствами мы пользовались таким же образом,

каким инженер учитывает механические свойства материалов. Но, конструируя кристалл с predeterminedными свойствами, мы стремимся удовлетворить не только эстетическим потребностям; мы строим кристалл не для декоративных целей, но для того, чтобы выполнить при его помощи определенное техническое задание, — точно так же, как мы строим мост не для украшения пейзажа, а для усовершенствования средств сообщения данной местности.

Поэтому от построения кристалла с заданными кристаллографическими свойствами мы должны перейти теперь к задаче конструирования кристаллов с predeterminedными свойствами — физическими и химическими. Эти свойства кристаллов, прежде всего, зависят от способа сочленения их структурных единиц и от напряженности сил, связывающих последние друг с другом. В случае так называемых ионных решеток, структурными единицами которых являются электрически заряженные ионы, общепризнаны, в качестве связующих сил, силы кулоновского электростатического притяжения между противоположно заряженными ионами, и, в соответствии с этим, прочность междуионных связей должна по законам электростатики возрастать с уменьшающимся расстоянием между ионами и с увеличением зарядов последних. Если измерять прочность связей твердостью кристаллов, обе отмеченные зависимости выступают очень резко. Это показывают следующие таблицы, из которых первая показывает влияние междуионного расстояния, вторая — валентности ионов. Обе они охватывают такие вещества, которые принято рассматривать, как ионные решетки.

	Mg	Ca	Sr	Ba
O {	2,10 6,5	2,40 4,5	2,57 3,5	2,77 3,3
S {	2,59 4,5—5	2,84 4,0	3,00 ок. 3,3	3,18 ок. 3
Se {	2,74 3,5	2,96 3,2	3,12 ок. 2,9	3,31 ок. 2,7
Te {	— —	3,17 2,9	3,32 ок. 2,8	3,49 2,6

Я исследовал твердость целого ряда тел со структурой каменной соли; все измерения производились на чистых предварительно сплавленных веществах и при этом на тех же препаратах, которые служили и для определения константы решетки. Данные приведены по шкале Моса (Mohs); в таблице, кроме твердости, даны междуионные расстояния (в ангстремах).

Теперь мы сопоставляем попарно вещества, различающиеся величиной ионных зарядов.

	LiF	MgO	NaF	CaO	LiCl	SrO	NaCl	BaO	LiCl	MgS
Расстояние между ионами	2,02	2,10	2,31	2,40	2,57	2,57	2,81	2,77	2,57	2,59
Твердость	3,3	6,5	3,2	1,5	3	3,5	2,5	3,3	3	4,5—5
	NaCl	CaS	LiBr	MgSe	NaBr	CaSe	KCl	CaTe	KJ	BaTe
Расстояние между ионами	2,81	2,84	2,75	2,73	2,98	2,96	3,14	3,17	3,53	3,49
Твердость	2,5	1,0	2,5	3,5	2,1	3,2	2,3	2,9	2,2	2,6

Заслугой Фридриха (E. Friedrich) является открытие, что законы связи, явно подобные электростатическому поведению, справедливы и для решеток элементов. В наиболее выпуклой форме это выражается в следующих сопоставлениях, которые я также извлекаю из моих работ и которые содержат частью свободные элементы в кристаллах алмазного типа, частью соответствующие соединения в кристаллах типа вюрцита-цинковой обманки.

Наконец еще два примера, в которых одинаковость расстояния между ионами соблюдается не так хорошо.

Сопоставления показывают сильное возрастание твердости с возрастанием валентности конституционных ионов.

Мне представляется особенно важным, что это возрастание простирается закономерным образом до кристаллов свободных элементов — углерода, кремния и германия. Фридрих также представил доказательство того, что

твердость элементов следует тем же закономерностям, что и твердость простых соединений.

Валентность	1 AgJ	2 CdTe	3 JnSb
Расстояние между ионами	2,81	2,80	2,79
Твердость	1,5	4,8	3,8

Валентность	1 CuBr	2 ZnSe	3 GaAs	4 GeGe
Расстояние между ионами	2,46	2,45	2,44	2,43
Твердость	2,5	3—4	4—5	6

Чисто ли электростатического происхождения кристаллосвязующие силы или нет, — напряженность их увеличивается с числом валентных связей, а от них зависит не только твердость, но и целый ряд других свойств перво-степенной важности: температура плавления, растворимость, оптические свойства, химическая устойчивость. Предвидение этих свойств может идти двумя путями. Можно руководиться, с одной стороны, чисто теоретическими соображениями и предсказывать свойства структур, в частности их прочность, из свойств примененных для создания структурных элементов. С другой стороны, часто приходится применять чисто практический метод, хорошо известный и в макростроительном деле, способ предварительного изучения модели здания.

Валентность	1 CuCl	2 ZnS	3 GaP	4 AsAl
Расстояние между ионами	2,34	2,35	2,35	2,44
Твердость	2,5	4	5	6

Валентность	1 CuJ	2 ZnTe	3 GaSb	4 SeCd
Расстояние между ионами	2,62	2,64	2,64	2,62
Твердость	2,4	3,0	4,5	3,0

Валентность	3 AlP	4 SiSi
Расстояние между ионами . .	2,36	2,35
Твердость	5,5	7

Валентность	2 BeO	4 CC	2 CdS	3 SbAl
Расстояние между ионами	1,65	1,54	2,52	2,64
Твердость	9	10	3,2	4,8

Если какая-либо конструкция устойчива, то будет устойчивой всякая ее увеличенная или уменьшенная модель, если только она построена строго подобно и с изменением свойств в строительных материалах в соответствии с изменением размеров сооружения.

Этот принцип с большим успехом и на многие лады применяется и в кристаллических конструкциях. Так, рассматривая кристаллические решетки ZnS и CdSe, мы можем признать в одном из этих веществ модель другого; хотя масштабы и изменены, прочность решетки явным образом одинакова. Иное дело семейство CuBr, ZnSe, GaAs и GeGe. Размер атомной постоянной здесь колеблется в узких пределах 5,6 — 5,7 Å, но валентности структурных элементов различны, и симбатно с ними изменяется прочность структур. Мы можем утверждать поэтому, что CuBr есть ослабленная модель германия, а именно — ослабленная в 4 раза. Аналогично мы могли бы рассматривать GaAs, как троекратно „упрочненную“ модель CuBr. Мы применяем выражение „ослабленная“, „упрочненная“, чтобы ярче подчеркнуть нарастание или ослабление кристаллосвязующих сил. Соответственным образом мы можем MgO обозначить как вдвойне упрочненную модель LiF, CdI₂ — как двукратно ослабленную модель ZrSe₂ (в этом случае заметно различны и масштабы).

Имея в виду, что с напряжением кристаллосвязующих сил связаны, как было указано выше, химическая актив-

ность, температура плавления, растворимость, рефракция и другие фундаментальные свойства кристаллов, проследим эту связь на нескольких конкретных примерах. Зададимся, прежде всего, целью сконструировать в виде модели такое вещество, которое в „оригинале“ не обнаруживает желательных качеств. Например, мы можем построить модели силикатов, титанов, цирконатов, которые были бы „ослаблены“ против оригиналов, а потому значительно менее тверды, более легкоплавки, более растворимы и не обладали бы той, часто очень нежелательной, химической инертностью, которая свойственна силикатам. На подобных моделях мы могли бы изучать химию силикатов и титанатов со значительно большим удобством, чем на оригиналах. Для моделирования силикатов можно избрать соли фторобериллиевых кислот. Мною изучен ортофторбериллат лития как модель цинкового ортосиликата, виллемита.

Следующая таблица показывает чрезвычайное сходство обоих веществ — оригинала Zn_2SiO_4 и его двукратно ослабленной модели Li_2BeF_4 .

Константы решеток.	
Zn_2SiO_4	Li_2BeF_4
$a = 8,63 \text{ \AA}$	$a = 8,15 \text{ \AA}$
$\alpha = 107^\circ 45'$	$\alpha = 107^\circ 40'$

Кристаллографические свойства.

Симметрия ромбоэдрическая	Симметрия ромбоэдрическая.
Габитус призматический	Габитус призматический.
Спайность параллельно 1010 и 0001, заметная.	Спайность параллельно 1010 хорошая, параллельно 0001 явственная.

Оптические свойства.

Положительное двойное преломление довольно слабое, $\gamma - \alpha$ около 0,02, показатель преломления около 1,70.	Положительное двойное преломление крайне слабое, $\gamma - \alpha$ около 0,006, показатель преломления около 1,3.
---	---

Твердость.

5,5.	3,8.
------	------

Температура плавления.

1509,5°	Около 470°.
---------	-------------

Растворимость.

Нерастворим в воде.	Растворим крайне легко; легко выкристаллизовывается из разбавленной плавиковой кислоты.
---------------------	---

Аналогично можно построить двукратно ослабленную модель кальциевой соли комплексной магниезильно-кремневой кислоты, — диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в виде соединения $\text{NaLiBe}_7\text{F}_6$.

Таким образом приемом моделирования мы можем создавать кристаллы с predetermined строением и predetermined качествами.

Этот конструктивный прием, однако, не ограничивается одними кристаллическими фазами; можно применить аналогичные соображения, например, к „аморфно-твердым“ веществам, к „стеклам“, и таким образом получить ослабленную фторобериллатовую модель обычных силикатных стекол. Это — стекла с очень низкой температурой размягчения, лучепреломление и рассеяние которых исключительно низки. На таких стеклах наблюдаются показатели преломления более низкие, чем у воды, и нетрудно приготовить фторобериллатное стекло с настолько близким к воде показателем преломления, что эти стекла в воде почти невидимы. К сожалению, в большинстве фторобериллатовые стекла крайне гигроскопичны; понятно, что они несравненно легче растворяются в воде, чем соответствующие силикаты, что является точно так же следствием модельного „ослабления“. Вероятно, возможно получить и „упрочненные“ модели силикатных стекол в виде двойных нитридов и двойных карбидов (усиление против кислородных стекол в отношениях 3:2 и 4:2). Возможно также нахождение стеклообразных фаз комплексных карбидов во многих образцах стали; это и были бы двукратно упрочненные модели кислородных стекол.

В заключение рассмотрим еще следующий пример. Пусть даны в качестве материала: углерод, азот, кислород, фосфор, сера, хлор, натрий, кальций, т. е. наиболее богато представленные в человеческом организме разновидности атомов, и поставлена задача получения из них возможно более твердого кристалла, который способен был бы выкристаллизоваться из воды при обыкновенной темп. около 37° .

Для достижения наибольшей твердости выбираем катион и анион наибольшей валентности, — именно кальций с двумя

положительными зарядами и трехвалентно-отрицательный PO_4 и образуем фосфат кальция. Чтобы предотвратить при этом возникновение кислых или содержащих воду солей, мы внедряем фосфат кальция в качестве комплекса в галоидную соль кальция же, — мы строим кристалл апатита. Это же делает природа, когда она образует зубной цемент, как особенно твердое вещество из всего, что содержится в организме. Недавно Р. Гросс (R. Gross) в Грейсфвальде доказал, что зубной цемент есть не что иное, как кристаллический апатит, что я могу лишь подтвердить. Но природа идет дальше. По Рейсу и Фридриху твердость возрастает с уменьшением расстояний между ионами: предпочтительно, следовательно, для апатита выбрать возможно малый галоидный ион, а именно поэтому выбор должен неизбежно остановиться на фторе, что и отвечает действительности.

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ.

Н. Н. Малов, Москва.

Еще в 1847 г. Джауль¹ обнаружил, что под действием постоянного магнитного поля, направленного по оси ферромагнитного стержня, размеры последнего изменяются. Явление это, получившее название магнитострикции, было в дальнейшем подробно изучено в постоянных магнитных полях.

Естественно предположить, что под влиянием периодически-меняющегося во времени магнитного поля ферромагнитный стержень должен периодически изменять свои размеры. Таким образом, возможно получение механических колебаний вполне определенной частоты.

Если имеется прямой стержень, длины l см, закрепленный посередине или висящий свободно, то частота ν его собственных продольных колебаний определяется, как известно, соотношением:

$$\nu_n = \frac{v}{2l} n \quad (n = 1, 2, 3, 4 \dots), \quad (1)$$

где v — скорость распространения колебаний в стержне, n — номер обертона.

Так как величина магнитострикции не зависит от знака поля, то частота магнитострикционных колебаний стержня должна вдвое превышать частоту магнитного поля; если

¹ Joule. Phil. Mag., 30, 76, 1847.

же стержень намагничен достаточно сильно, этого удвоения частоты, очевидно, происходить не должно.

Амплитуда магнитострикционных колебаний, вообще говоря, незначительна (относительное удлинение является величиной порядка $10^{-7} - 10^{-6}$).

Однако, в случае „магнитострикционного резонанса“, т. е. возбуждения стержня на одной из его собственных частот, нужно ожидать значительного увеличения амплитуды его колебаний.

Естественно ожидать, что „резонанс“ может вызываться как основной частотой магнитного поля, так и его обертонами; в свою очередь, стержень может резонировать различными обертонами собственных колебаний; поэтому представляется интересным детально изучить возможность возбуждения резонансных ферромагнитных колебаний.

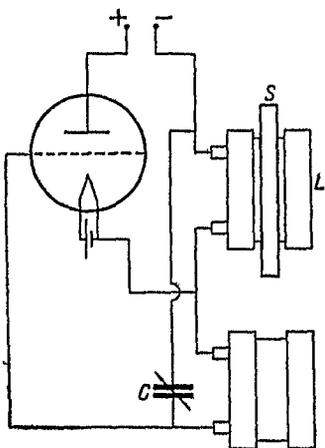


Рис. 1.

Для получения магнитострикционных колебаний ферромагнитный стержень S помещается¹ в катушку колебательного контура L (рис. 1), включенную таким образом, что по ней проходила, кроме колебательного тока, также и постоянная составляющая анодного тока, создававшая постоянное намагничение стержня (это делается потому, что, как показал опыт подмагниченный стержень дает более интенсивные колебания).

Непрерывным вращением конденсатора C можно было плавно изменять частоту электромагнитных колебаний, наблюдая при этом возникновение резонансных колебаний стержня. Эти резонансные колебания, амплитуда которых значительно превышает амплитуду обыкновенных коле-

¹ Н. Н. Малов, В. К. Митлев и С. Н. Ржевкин. Механические колебания ферромагнитных стержней. Сборник, посвященный 10-летию Московской магнитной лаборатории (печатается).

баний, могут отмечаться различными способами, как например:

1) Если стержень посыпать песком, то, при достаточно сильном возбуждении, в момент резонанса песок сбрасывается со стержня, оставаясь только в узловых точках, благодаря чему можно одновременно исследовать распределение амплитуд колебаний вдоль стержня (напр., при возбуждении основной частоты свободного или закрепленного посредине стержня песок собирается в средней части его и полностью сбрасывается с концов и т. д.). 2) При работе в области звуковых частот стержень, колеблющийся в резонансе, издает сильный звук, резко выделяющийся на фоне звучания генератора. 3) Возможно объективное определение наличия резонансных магнитострикционных колебаний, осуществляемое следующим образом: между боковой

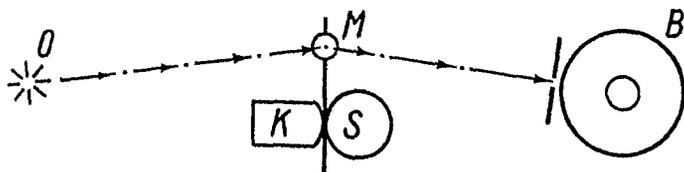


Рис. 2.

поверхностью одного из концов стержня (закрепленного посредине) *S* и резиновым и пробочным валиком *K* слегка зажимается (рис. 2) ось *B*, несущая легкое зеркальце *M*; при колебаниях стержня (очевидно, происходящих в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа), ось вместе с зеркальцем приходит в движение, которое регистрируется при помощи луча света источника *O*, отражающегося зеркальцем на вращающийся барабан *B* со светочувствительной бумагой. При медленном вращении барабана и одновременном изменении частоты колебаний генератора, на бумаге записывается прямая линия, имеющая в некоторых местах резкие утолщения, соответствующие резонансным колебаниям стержня (рис. 3). Если производить подобную запись в то время, когда стержень колеблется в резонансе, сообщив при этом барабану достаточно быстрое

вращение, то на бумаге получается зигзагообразная кривая колебаний. Зная скорость вращения барабана и измеряя расстояние между соседними зигзагами, можно определить частоту записанных колебаний. По амплитуде записанной кривой, диаметру оси и расстоянию от зеркала до барабана можно подсчитать амплитуду колебаний стержня.

Оказалось, что при возбуждении основного тона (3850 *кол/сек*) стержня из стали-серебрянки диаметром 7,5 *мм* и длиной — 653 *мм* (сила переменного поля $M = 100$ *гаусс*), амплитуда колебаний на конце стержня достигает 0,007 *мм*, так что относительное удлинение составляет $20 \cdot 10^{-6}$ всей

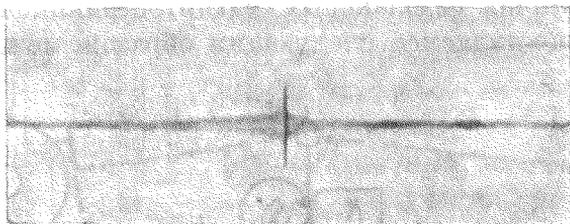


Рис. 3.

длины, т. е. в 10^{-20} раз превышает удлинение, возникающее при отсутствии резонанса.

Детальное изучение ряда стержней показало, что возникновение резонансных колебаний возможно во всех случаях, когда частота магнитного поля f и собственная частота колебаний стержня ν связаны соотношением:

$$kf = n\nu \quad \left(\begin{array}{l} k = 1, 2, 3 \dots \\ n = 1, 2, 3 \dots \end{array} \right), \quad (2)$$

т. е., что возможно возбуждение основного тона стержня или одного из его обертонов под действием основной частоты магнитного поля или одной из ее высших гармоник (см. табл. 1 и 2).

ТАБЛИЦА 1.

 Сталь-серебрянка, диам. 7,5 мм,
длина 653 мм $\nu_1 = 3850$ кол/сек.

Частоты поля, вызы- вающие резонансн. колебания	$k:n$
1925	2:1
2895	4:3
3850	1:1
5770	2:3
7700	1:2
11550	1:3
15400	1:4
19250	1:5

ТАБЛИЦА 2.

 Сталь-серебрянка, диам. 7,5 мм,
длина 340 мм $\nu_1 = 7470$ кол/сек.

Частоты поля, вызы- вающие резонансные колебания	$k:n$
934	8:1
1067	7:1
1494	5:1
1868	4:1
2490	3:1
3735	2:1
7470	1:1
14940	1:2

Наиболее сильные резонансные колебания получаются при $f = \nu$ и $f = \nu/2$, т. е. при возбуждении основного тона стержня 1-й и 2-й гармониками магнитного поля; колебания ослабевают с увеличением n ; возбуждение высших обертонов стержня оказывается очень слабым.

Получение мощных звуков низкой частоты (несколько тысяч кол/сек) при помощи магнито-стрикционных стержней оказывается возможным. При переходе же к частотам, лежащим на пределе слуха (около 20 000 кол/сек), тепловое действие токов Фуко, возбуждаемых в стержне, делается настолько значительным, что приходится пользоваться только слабыми магнитными полями (в несколько гаусс), дающими не очень интенсивные колебания.

Однако, даже эти слабые звуки представляют большой интерес, благодаря своей строго определенной частоте.

При выключении генератора стержень, стрикцирующий в резонансе, продолжает некоторое время колебаться с уменьшающейся амплитудой; это явление может служить для определения декремента затухания различных ферромагнитных материалов.

Изучая магнито-стрикционные колебания, Пирс¹ обнаружил, что стрикцирующий стержень, подобно пьезокварцевому кристаллу, способен оказывать стабилизирующее действие на частоту генератора, в катушке которого он находится.

¹ W. Pirce. Proceed. Amer. Acad. of Arts and Sciences, 63, 1, 1928.

Простейшая схема подобного генератора изображена на рис. 4; катушки L_1 и L_2 наматываются таким образом, чтобы поле, создаваемое ими, было одного направления. Стержень R имеет посредине закрепленную точку, но не касается внутренности катушек, а висит в них свободно. При большом различии в периодах контура и стержня колебания отсутствуют. Меняя настройку контура вращением конденсатора C , можно настолько сблизить эти периоды, что генера-

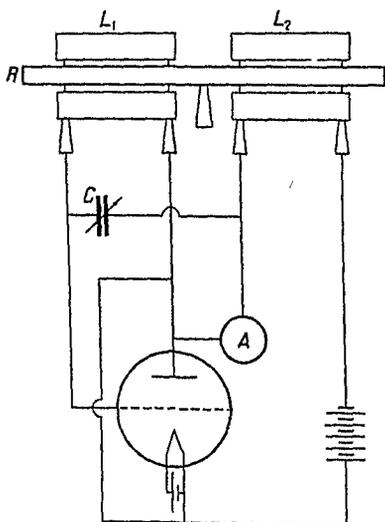


Рис. 4.

рация внезапно возникнет, что будет заметно по звуку, который начнет издаваться стержнем (если мы работаем в области звуковых частот), а также по резкому возрастанию величины анодного тока, отмечаемого амперметром A . При дальнейшем изменении емкости ток постепенно будет спадать до нормальной величины, а частота колебаний в это время будет оставаться неизменной, пока резонансные колебания не прекратятся. В этом случае стержень является возбудителем колебаний. Можно также пользоваться обычной

генераторной схемой, помещая в катушки контура стержень, который будет стабилизировать колебания при совпадении периодов. При большом различии периодов генератор продолжит генерацию, но она не будет стабильной. Необходимо отметить, что стабилизация сохраняется независимо от того, подходить ли к собственной частоте стержня со стороны более низких или более высоких частот. На рис. 5 приводятся кривые, характеризующие процесс стабилизации. По оси абсцисс отложена величина емкости C (в делениях головки конденсатора); кривые $ABCD'E$ и $EDCB'A$ дают зависимость от емкости длины волны λ генератора, при чем стрелки указывают направление изменения

емкости. Из этих кривых видно, что после возникновения колебаний стержня длина волны генератора остается, несмотря на изменение емкости, неизменной, а затем скачком меняется. Кривая *ABCDE* изображает зависимость λ от C при демпфировании стержня (демпфирование достигается, например, зажатием конца стержня в руке).

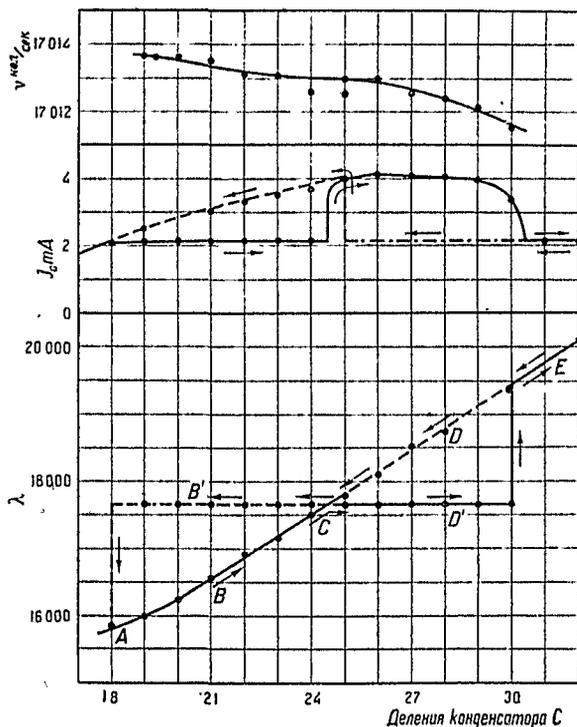


Рис. 5.

Средняя кривая изображает изменения анодного тока при стабилизационном процессе, а верхняя — точно измеренную (методом биений) частоту колебаний генератора (она сохраняет постоянство с точностью до 0,01%).

В виду громадной важности сделанного открытия, Пирс исследовал целый ряд ферромагнитных материалов, при чем нашел, что стержни из чистого или углеродистого железа мало пригодны для стабилизации, благодаря слабой стрикцирующей способности. Никкель, у которого коэффициент

стрикции довольно велик, обладает, однако, малой стабилизирующей способностью. Нихромовые сплавы и инвар (36% Fe + 64% Ni) оказываются наиболее применимыми.

При изменениях анодного вольтажа и накала или смене ламп изменение стабилизированной частоты не превышало 0,03%.

Пьезокварцевый стабилизатор поддерживает (при неизменных условиях генерации) постоянство частоты с точностью до 1/500%; если же менять потенциалы анодной и накальной цепей или сменить лампу, колебания стабилизированной частоты достигают 0,07%, т. е. качество стабилизации стержня и кварца почти одинаково.

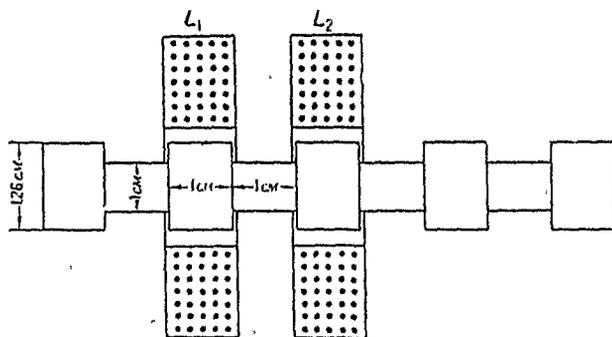


Рис. 6.

Однако, пьезокварц обладает ничтожным температурным коэффициентом частоты (относительным изменением частоты при вариации температуры на 1° C), составляющим от 1/200 до 1/1000%; определение же температурного коэффициента нихромовых стержней показало, что он достигает 1/93%. Для уменьшения температурного коэффициента частоты Пирс сконструировал сложный вибратор, состоящий из никелевой трубки (обладает отрицательным температурным коэффициентом частоты), наполненной инваром (с положительным температурным коэффициентом частоты). Такой сложный вибратор давал изменения частоты, не превосходящие 1/500%, т. е. приближался по постоянству к кварцевому стабилизатору.

Получение очень низких стабилизированных частот при помощи магнитострикцирующих стержней не представляет затруднений; практически ими удобно пользоваться до частот порядка 2000 — 2500 *кол/сек* (при этом длина стержня будет составлять приблизительно 110 — 90 *см*, если принять в расчет скорость звука = 4500 *м/сек*, как среднее между скоростью в инваре — 4160 *м/сек* и никхроме — 4980 *м/сек*).

Применяя сложный вибратор, состоящий из никкелевой трубки, заполненной свинцом, Пирс получил 1000 *кол/сек* при длине вибратора в 94,5 *см*.

Колебания с частотой до 100 000 (длина стержня в последнем случае близка к 2 *см*) получаются очень легко путем применения стержней различной длины.

Дальнейшее укорочение стержней затрудняет закрепление его и установку в катушках.

Применяя стержень сложной формы, сделанный из высококачественной стали и выточенный, как это указано на рис. 6, при чем в катушки попадали два соседние выступа, Пирс получил 295,480 *кол/сек*.

Конструирование сложных вибраторов представляет известные трудности; что же касается простых прямых стержней, то они легко могут быть нарезаны в любой лаборатории, и проблема стабилизации колебаний с частотой от нескольких тысяч до 100 000 *кол/сек* разрешается очень просто и экономично. Применение же кварца для стабилизации столь низких частот очень затруднительно и требует больших расходов, так как размеры пластинок должны быть весьма значительны.

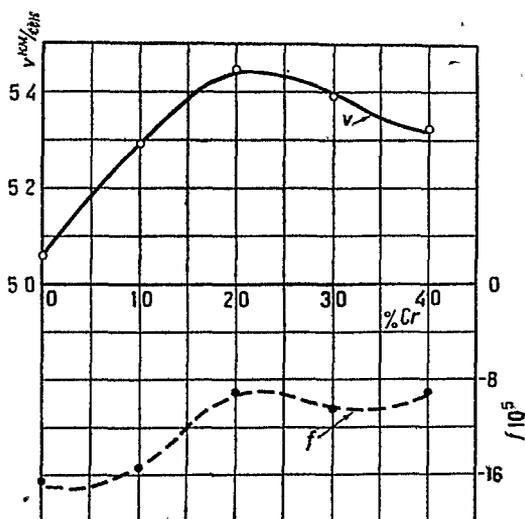


Рис. 7.

В работе Пирса приводятся результаты применения магнестрикционного генератора для измерения частоты колебаний, градуировки волномера и т. д. Методика совершенно аналогична методике применения пьезоэлектрических генераторов, результаты получаются столь же хорошими.

В настоящее время производство магнестрикционных генераторов уже поставлено за границы в заводском масштабе.

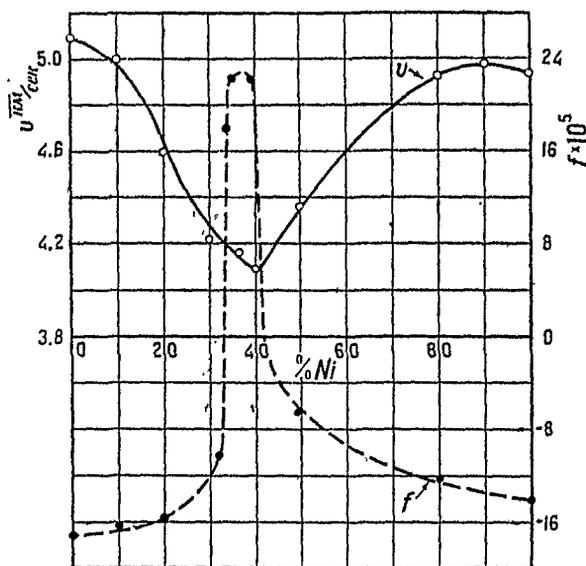


Рис. 8.

Измеряя собственную частоту магнестрикционных колебаний, можно определить скорость звука и модуль Юнга для различных ферромагнитных материалов, а также и их зависимость от состава сплава и температуры. Определение модуля Юнга E представляет значительный интерес, так как оно производится при гораздо меньших растяжениях стержня, чем те, которые приходится создавать при обычном определении модуля Юнга.

На рис. 7 изображен ход скорости звука V и ее температурного коэффициента $f: \frac{\Delta V}{\Delta T^\circ}$ в зависимости от процент-

ного содержания хрома в сплаве $Fe - Cr$. Рис. 8 представляет те же величины в сплаве $Fe - Cr$.

Эти исследования привели Пирса к выводу, что в бинарных металлических сплавах экстремальные значения скорости звука и ее температурного коэффициента получаются одновременно.

Зависимость модуля Юнга E и его температурного ко-

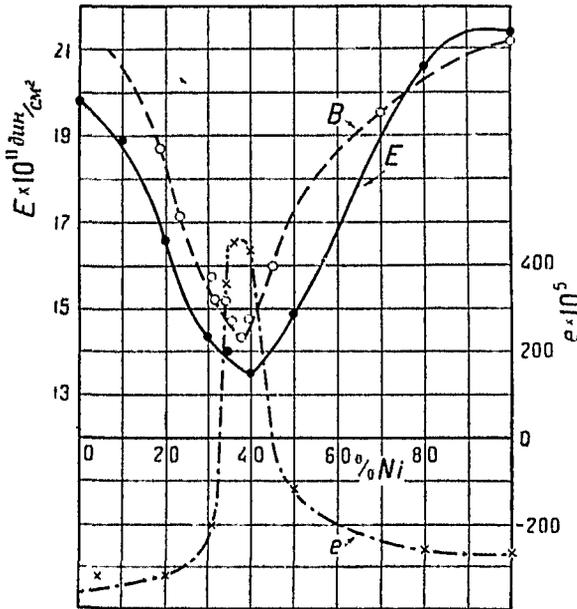


Рис. 9.

эффициента e : $\frac{\Delta E}{ET^0}$ в зависимости от содержания никкеля в сплаве $Fe - Ni$ приводится на рис. 9.

Кривая E дает результаты, полученные Пирсом, а кривая B — величины модуля Юнга по данным Bureau of Standards, полученным обычным методом. Различие в абсолютных значениях может быть объяснено различной величиной растяжений стержня, но не исключена возможность отнести эти изменения за счет различной термической обработки или влияния примеси 0,3% марганца.

Вышеприведенные результаты показывают, сколь широкое научное и техническое применение могут найти магнито стрикционные колебания, которым до последнего времени исследователи не уделяли должного внимания.

Теоретическое обоснование магнито стрикционных колебаний можно найти в упомянутой работе Пирса и в статье Блэка.¹

¹ K. Ch. Vlasck. Proceed. Amer. Acad. 63, 49, 1928. Со времени сдачи этой статьи в печати появился еще ряд исследований стрикционных колебаний; см. Фридман, Телегр. и Телефония без пров. № 3, 1929.

Ответственные редакторы: П. П. Лазарев и Э. В. Шпольский.

Ленинградский Областлит № 51670. II. 21. Гна. № 36548/М. Тираж 2400.

Типография им. Бухарина, Ленинград, ул. Моисеево, 10.

О П Е Ч А Т К И

В статью Н. Т. Федорова „Метрика цвета“ (вып. I, стр. 92 — 118) вкрались следующие опечатки, которые редакция просит исправить:

	Напечатано:	Должно быть:
стр. 96 строка 9 сверху	Более	Далее
„ 100 „ 17 снизу	второго	третьего
„ 107 „ 9 „	ξ по <i>RB</i>	η по <i>RB</i>
„ „ „ 8 „	$\eta = \frac{1}{2} l \frac{x_1 \sqrt{3}}{x_1 + x_2 + x_3}$	$\eta = \frac{1}{2} l \frac{x_2 \sqrt{3}}{x_1 + x_2 + x_3}$

„ 110 Формулу внизу страницы следует читать так:

$$\begin{aligned} dx_f' + yx_w &= ax_{f_1}' + bx_{f_2}' + cx_{f_3}' \\ dx_f'' + yx_w &= ax_{f_1}'' + bx_{f_2}'' + cx_{f_3}'' \\ dx_f''' + yx_w &= ax_{f_1}''' + bx_{f_2}''' + cx_{f_3}''' \end{aligned}$$

„ 114 строка 9 снизу	пигментальных	пигментных
„ 115 „ 1 „	<i>P</i>	<i>P'</i>
„ 117 „ 1 „	21	20