

577.39  
A 91

Ф. В. АСТОН

ЧЛЕН TRINITY COLLEGE В КЭМБРИДЖЕ

# ИЗОТОПЫ

ПЕРЕВОД

В. И. БАРАНОВА

с приложением перевода некоторых  
новейших работ Ф. В. АСТОНА



---

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.

ЛЕНИНГРАД

1924

## ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

- Абегг, Р. и Саккур, О. Примеры численных задач по физической химии с решениями. Пер. М. Кучерова. 1924.
- Аррениус, С. Физико-химические закономерности химических процессов в космосе. Пер. Г. П. Горбунова под ред. М. А. Блох. 1924.
- Аридт, К. Основные понятия высшей математики для химиков. Перевод В. В. Нечаева. 1924.
- Андреев, И. И. Азотистые соединения. 1922.
- Баймаков, Ю. В. Рафинирование меди. 1919.
- Банг, Ивар. Микрометоды для исследования крови. Перевод К. А. Николаева под ред. проф. А. Н. Баха. 1923.
- Бызов, Б. В. Количественный анализ. 1923.
- Его же. Качественный анализ. 1923.
- Его же. Резиновая промышленность. Справочн. химич. пром. В. III. 1922.
- Блох, М. А. Развитие химической промышленности, ч. I, 1920. Изд. разошлось.
- Его же. Творчество в науке и технике. 1920.
- Его же. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. 1923.
- Вальден, П. И., акад. Наука и жизнь, ч. I, 2-е изд. 1922; ч. II, 1919; ч. III, 1921.
- Его же. Теории растворов в их исторической последовательности. Пер. Н. П. Стрехова под ред. М. А. Блох. 1921.
- Вальгис, В. Н. Светильный газ. 1920.
- Василевские, Л. А. и Л. М. Пищевые суррогаты. 1923.
- Вернадский, В. И., акад. Очерки и речи, ч. I и II. 1922.
- Его же. Живое вещество в химии моря. 1923.
- Вильферт и Муксель. Прессованные дрожжи. 1924.
- Вольф, Г. Бальзамы, смолы, искусственные смолы, олифы и лаки. 1923.
- Воронов, А. А. Динамо-электрические машины постоянного тока. 1924.
- Герц, В. Очерк истории развития основных воззрений химии. Пер. Н. Бах под ред. и с дополнениями М. А. Блох. 1924.
- Гессе, Г. К. Переменные токи. 1924.
- Деринг, Т. Обзор работ по аналитической химии. Пер. Е. Д. Воловой под ред. и с дополн. М. А. Блох. 1922.
- Добринский, А. Ф. Пирогенетическое разложение нефти. 1922.
- Долливо-Добровольский, В. Н. Бумажная промышленность. Справочник химич. пром. Вып. I. 1923.
- Донат, Э. и Лиссер, А. Уголь и нефть. Пер. А. Ф. Добрянского. 1923.
- Дюкло, Ж. Коллоиды. Пер. А. Михалеви́ча под ред. и с предисловием В. Я. Курбатова. 1924.
- Залкинд, Ю. С. Химия циклических соединений. 1922.
- Иванов, А. П. Электрические лампы. 1923.
- Иванов, В. Н. Серная кислота. 1921.
- Известия Ин-та Хим.-Чистых Реактивов. 1923.
- Ипатьев, В. Н., акад. Органическая химия. 2-е изд. 1923.
- Его же. Производство аммиака. 1920.
- Его же. Разложение пиронафта. 1920.
- Его же. Туруханский графит. 1921.
- Его же. Наука и промышленность на Западе и в России. 1923.
- Его же. Нефть. 1922.
- Его же. Химическая промышленность—база химической промышленности. 1924.
- Ипатьев, В. Н., акад., и Блох, М. А. Каталитические явления в природе. 1922.
- Ипатьев, В. Н., акад., и Фокин, Л. Ф. Химический Комитет при Г. А. У. 1921.
- Карнаузов, М. М. Металлургия стали. Вып. I. 1924.
- Карманный спутник электротехника. Пер. М. В. Зива. 1924.
- Катехизис смазки. Пер. И. И. Воронкова. 1924.
- К десятилетию открытия Лауэ. Перев. статей из „Naturwissenschaften“ Э. Бонштедт под ред. акад. А. Е. Ферсмана. 1923.

Депозитарий

53  
A 91

Ф. В. АСТОН  
ЧЛЕН TRINITY COLLEGE В КЭМБРИДЖЕ

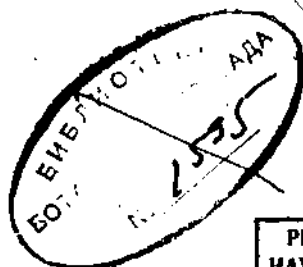
ОНТИ ИИП СССР  
ХИМТЕОРЕТ  
Ленинград 114  
№ 25 Октября, 60 г. № 1-43-20

# ИЗОТОПЫ

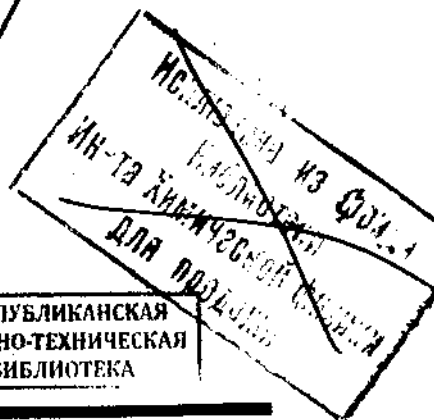
ПЕРЕВОД

В. И. БАРАНОВА

с приложением перевода некото-  
рых новейших работ АСТОНА



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА

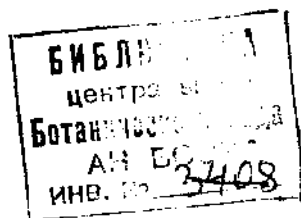


НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.

ЛЕНИНГРАД

1924

1994 г.





## Предисловие

Книга об изотопах написана мною в виду многочисленных просьб преподавателей физики и химии и других лиц, работающих в этой области, опубликовать результаты, полученные посредством «спектрографа масс» (Mass-Spectrograph), в форме, более удобной для публики, чем как они появились впервые. В этом заключается объяснение, почему часть, относящаяся к не заряженным изотопам, может показаться, в виду заглавия книги, непропорционально распространенной. Несомненно, что важность вопроса о радиоактивных изотопах заставляет ожидать появления соответственной книги, и я надеюсь, что недочеты моей книги в этом отделе могут вызвать сочинение, где будет разобрана эта специальная и интереснейшая область современной науки с большою авторитетностью. Логически изложение научной дисциплины должно начинаться с простого и из этого строиться более сложное. К сожалению, порядок событий в экспериментальных изысканиях как раз противоположен этому, так что необходимо найти компромисс, если не угодно совершенно пожертвовать исторической частью предмета. Последнее является очень нежелательным в новой области. Я старался в главах I, II и IV и везде, где возможно, обращать внимание на исторический порядок событий, даже ценой некоторого возвращения назад.

Пользуюсь случаем выразить мою признательность Mr. C. G. Darwin'у за его постоянную критику и верную помощь в течение всей работы и Mr. R. H. Fowler'у за помощь в корректуре. Приношу мою благодарность также профессору Soddy за его диаграммы радиоактивных изотопов, Mr. A. J. Dempster'у

---

---

за любезно присланные мне иллюстрации его работы, собственникам Philosophical Magazine'a и Совету Химического О-ва за позволение воспользоваться фотографиями и рисунками моих оригинальных работ и Messrs. Macmillan & Co за диаграммы радиоактивных превращений.

*F. W. Aston*

Кембридж  
Январь 1922 г.

## ГЛАВА I

### Введение

**1. Вступление.** К концу последнего столетия положение науки в отношении атомистической теории начало претерпевать полное и радикальное изменение. То, на что смотрели, как на удобную рабочую гипотезу, превращалось с удивительной быстротой в несомненный факт.

Это превращение в настоящее время является полным, и во всякой хорошо оборудованной лаборатории не только каждый отдельный атом может быть обнаружен, но и движение быстрейшего из них может быть прослежено и сделано видимым даже для неопытного глаза.

Причины этого замечательного прогресса могут быть приписаны в частности открытию радиоактивности, которая ознакомила нас с быстро движущимися атомами, обладающими достаточной энергией, чтобы произвести видимый и измеримый эффект, и вообще постоянному и неуклонному совершенствованию технических приемов. Вследствие таких беспримерных исследований можно было ожидать, что в основных физических теориях, которые являются фундаментом для прикладной химии и образуют солидное математическое основание для ее формул, окажутся неподозреваемые изъяны. Эти ожидания начали осуществляться, когда среди радиоактивных элементов Boltwood'у не удалось отличить ионий от тория, и когда среди неактивных элементов, сэр J. J. Thomson несколько лет тому назад получил ненормальные результаты с неоном, когда тот был исследован при помощи положительных лучей. Дальнейшие и еще более точные и совершенные исследования этих изъянов обнаружили их не как случайное и бессвязное, а как определенное и ясное явление, как и должно было бы быть, раз они действительны. Так как эта книга касается истолкования явлений, обнаруженных этим приемом, то будет инте-

---

ресно мысленно окинуть взглядом эпоху сто лет назад, когда были впервые высказаны теории, на фоне которых упомянутые явления были впервые замечены.

**2. Гипотезы Дальтона и Пру.** В основание обобщения, известного под названием атомистической теории, предложенного Dalton'ом в 1803 г., служащего фундаментом всей современной химии, было положено пять постулатов, и нужно отдать справедливость тончайшей интуиции этого исследователя, так как из этих пяти правильность только одного находится в настоящее время под вопросом. Этот постулат таков: атомы одного и того же элемента тождественны один с другим и равны по весу. Этот постулат, очевидно состоит из двух частей, и, если мы соединим обе, как определение слова «элемент», все в целом станет тризмом. Теперь мы рассмотрим понятие «элемент», чтобы сравнить, что Dalton в свое время подразумевал под ним и что мы подразумеваем под ним в настоящее время, то есть вещество такое, как хлор или свинец, которое имеет постоянные химические свойства и которое не может быть разложено на дальнейшие компоненты никаким известным химическим процессом. Первой половины — взятой вместе с четырьмя другими постулатами — тогда достаточно для определения слова «элемент», а вторая становится чистой гипотезой.

Десять лет спустя Пру предположил, что атомы элементов построены из атомов водорода. В этом случае веса всех атомов должны быть выражены целыми числами, и если, как это предполагал Дальтон, атомы всякого элемента идентичны по весу, — атомные и соединительные веса всех элементов должны быть также целыми числами. Химики скоро нашли, что в случае многих элементов это не находится в согласии с опытом; чем больше данных они сопоставляли, тем более невозможным становилось выразить атомные веса всех элементов целыми числами. Необходимо было решить, какую принять гипотезу — Дальтона или Пру. Не было никакого сомнения относительно результатов выбора, и через некоторое время теория Пру была оставлена.

Интересно рассмотреть причины, которые привели к решению, относительно которого последующая история науки показала, что оно верно по существу, но не соответствует опытным данным. Различные взгляды были бы таковы: или элемент составлен из атомов, идентичных по весу, но в некоторых эле-



менцах веса отдельных атомов являются дробными числами, или эти некоторые элементы составлены из смешанных вместе атомов различного веса, так что, хотя веса отдельных атомов и являлись целыми числами, их средняя величина для смеси могла быть числом дробным. Почти непонятно, что второе предположение никогда не приходило в голову ученым в течение времени, когда вопрос еще не был решен окончательно — и было бы гораздо лучше обсуждать это тогда, чем через несколько лет, когда взгляды Dalton'a сделались общепринятыми; но немедленно возникли сильные возражения этому предположению. Мысль, что частицы могут вести себя одинаковым образом, даже если они обладают различными весами, как рабочая гипотеза для химиков, так же безнадежна и неопределенна, как первое предположение определенно и ясно. Точно также можно заметить, что возражения против дробных весов атомов являются скорее философскими, чем практическими. Это касалось структуры отдельного атома, и споры благоразумно были отложены до времени, достаточно далекого, как это тогда казалось, когда эти гипотетические предположения будут доказаны экспериментально.

Мысль, что атомы одного и того же элемента идентичны по весу, не может быть доказана химическими методами, так как атомы, по определению, химически идентичны, и количественные соотношения могут быть получены химическими методами при употреблении таких количеств, которые содержат бесчисленные мириады атомов. Наоборот, скорее удивительно, если обратим внимание на полное отсутствие определенной достоверности в пользу этой мысли, что теоретические сомнения не были открыто выражены, пока в последнее время, в девятнадцатом столетии, не выступили сначала Шютценбергер, а затем Крукс, и что эти сомнения рассматривались даже до последних немногих лет, как в высшей степени отвлекающие. Для того, чтобы показать неправильность мысли, что атомы такого известного элемента, как хлор, могут быть не все одинакового веса, указывали на опыты с диффузией и на постоянство химических эквивалентов. Только в течение нескольких последних лет было указано на неосновательность этих доводов и было установлено, что экспериментальное отделение атомов, разнящихся друг от друга на 10% по весу, представляет крайне трудную операцию.

---

**3. Мета-элементы Крукса.** Химиком, который более других настаивал на возможности неоднородности атомов, был покойный сэр Вильям Крукс, которому мы обязаны многими замечательными научными исследованиями. Его речь в Химической Секции Британской Ассоциации в Бирмингеме в 1886 г.<sup>1)</sup> представляет из себя изумительную попытку соединения расчета и воображения и должна быть прочтена всеми, кто интересуется историей научной мысли. Он говорит: «я считаю, что когда мы утверждаем, что атомный вес, например, кальция есть 40, мы действительно выражаем тот факт, что в то время, как большинство атомов кальция имеют атомный вес равный 40, там имеется также некоторое количество атомов, имеющих веса 39 и 41 и еще меньшее количество атомов с весами 38 и 42 и т. д.

«Возможно ли или мыслимо ли, что эти тяжелые и легкие атомы могут быть в некоторых случаях последовательно отсортированы при помощи процесса, схожего с химической фракционировкой? Это отсортирование могло иметь место в то время, когда материя конденсировалась из первичного раскаленного состояния, но также могло происходить и в течение геологических периодов при последовательных растворениях и осаждениях различных веществ.

«Это может казаться дерзким по мысли, но я не думаю, чтобы химия не была в состоянии исследовать ее возможность».

Впоследствии<sup>2)</sup> он развил эту идею в связи с своей смелой работой по редким землям. При помощи трудного процесса фракционированного осаждения одна из редких земель — иттрий — была разложена им на несколько составляющих, которые имели различные спектры флуоресценции, но очень близко походили друг на друга по своим химическим свойствам. Указывая на то, что в то время иттрий считался элементом — он говорил: «здесь мы видим, так называемый, элемент, спектр которого не одинаков у всех его атомов; но одни атомы дают одни, другие дают другие линии и полосы в сложном спектре элемента. Отсюда — атомы этого элемента, вероятно, разнятся в весе и наверно во внутреннем движении, которому они подвержены». Он назвал такие составляющие «мета-элементами» и считал, что эта идея может быть приложена ко

---

<sup>1)</sup> Nature 34, 423, 1886. — <sup>2)</sup> Trans. Chem. Soc. 53, 467, 1888; 55, 257, 1889.

всем элементам вообще, указывая, например, на семь серий полос абсорбционного спектра иода, «некоторые из этих молекул дают одну часть серий, другие — другую часть, а смесь всех этих молекул, которая и является тем, что мы называем «пары иода», дает все семь серий».

Принимая, что атомы различаются немного в весе, и смесь их составляет химический элемент, эти гипотетические «мета-элементы», можно сказать, являются первым мыслимым объяснением дробных атомных весов. Но по мере того, как применялись все более и более точные химические методы, редкие земли одна за другою подвергались анализу, и было показано, что различные спектры, замеченные Стоокесом, обязаны своим происхождением тому факту, что он работал со смесью действительных элементов, каждый из которых имел характерный спектр и определенный атомный вес. Теория «мета-элементов» была тогда оставлена и проблема дробности атомных весов осталась нерешенной.

**4. Открытие изотопов.** С течением времени числа, представлявшие атомные веса, становились все более и более точными и надежными. Цифры дробной части одна за другой прибавлялись одним работником, подтверждались другими и наконец принимались Интернациональной Комиссией. Нельзя порицать учащегося, если он, рассматривая солидный лист с числами, называемыми Интернациональными Атомными Весами, впадет во вполне естественную ошибку, смешивая «атомные веса» с «весами атомов» и считая, что эти числа действительно представляют относительные веса отдельных атомов.

Почему столь многие из атомных весов становятся почти целыми числами, если мы выразим их, принимая  $O=16$  — является трудным вопросом, так как возможность, что это основано на чистой случайности, мало вероятно. После открытия радиоактивности было указано на истинную причину этой странной смеси целых и дробных чисел, и впоследствии это было широко подтверждено анализом положительными лучами. Необходимо заметить, что первое экспериментальное доказательство того, что атомы какого-либо элемента могут быть приблизительно одного и того же веса, было дано параболами положительных лучей <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См. стр. 33.

---

Исследования радиоактивных элементов принесли много новых и революционных идей. Одна из этих идей та, что существуют элементы, которые, будучи химически идентичными, отличаются по радиоактивным свойствам и даже по атомным весам. К 1910 году эта идея приобрела прочный фундамент и была выдвинута и серьезно обсуждена Soddy. В это же время техника анализа положительных лучей быстро совершенствовалась, и в 1912 году были получены первые результаты опытов с неоном, которые впоследствии должны были подкрепить эту идею и перенести ее в область нерадиоактивных элементов. Начиная с этого времени, работы шли бок о бок в двух направлениях, и привели к тому, что на собрании Британской Ассоциации в 1913 г.<sup>1)</sup> были прочитаны в различных секциях доклады: один о радиоактивных элементах и периодическом законе, другой о неоднородности неона и в обоих стремились доказать, что могут существовать вещества с идентичными или практически идентичными, химическими и спектроскопическими свойствами, но с различными атомными весами.

Необходимость в специфическом названии для таких веществ скоро сделалась очевидной, и Soddy предложил слово изотопы (ἴσος — равный, τόπος — место), потому что они занимали одно и то же место в периодической системе элементов.

---

<sup>1)</sup> Замечательно то, что это было первое собрание Ассоциации в Бирмингеме после того, на котором Крукс двадцать семь лет тому назад произнес свои вышеупомянутые пророческие соображения об атомных весах.

## ГЛАВА II

### Радиоактивные изотопы

**5. Химическая идентичность среди радиоактивных элементов.** Независимо от чисто спекулятивных рассуждений, о которых уже шла речь, следует сказать, что теория изотопов возникла вместе с гигантским движением вперед человеческого знания, окрыленного открытием радиоактивности. Позволительно будет заметить, что если бы даже не существовало радиоактивных элементов, изотопы неизбежно были бы открыты методом положительных лучей. Но развитие теории шло бы в этом случае очень медленно, и истинное объяснение ее, согласно теории ядерного строения атома, предложенной сэром Е. Rutherford'ом, было бы почти невозможно.

В 1906 г. Болтвуд в Яле открыл новый элемент в радиоактивной группе, который он назвал «ионием»<sup>1)</sup> и описал его, как элемент, имеющий химические свойства, вполне подобные свойствам тория. При чем свойства их были настолько схожи что, если случайно соли этих двух элементов были смешаны было невозможно разделить их опять каким-либо химическим процессом.

Boltwood, будучи занят экспериментальным доказательством того, что ионий является материнским веществом радия, не вел в то время свои исследования дальше в этом направлении, но этим занялись впоследствии Марквалд и Кетман в Берлине<sup>2)</sup>. Благодаря быстрому развитию радиоактивных методов, тогда была уже возможность обнаруживать такие незначительные изменения в концентрации, каковые были неслыханными в предыдущей работе по редким землям, и всетаки после нескольких лет терпеливой и трудной работы нельзя было заметить ни малейшего признака отделения иония

<sup>1)</sup> Boltwood, Amer. J. Sc. 22, 537, 1906; 24, 370, 1907.—<sup>2)</sup> Keetman, Jahr. Radioaktivität, 6, 269, 1909.

от тория. Химическое сходство между этими двумя веществами оказалось совсем другого порядка, чем в случае элементов редких земель, и их свойства даже в случае самого строгого сравнения можно считать идентичными.

Этот результат был подтвержден самым строгим образом Ауег v. Welsbach<sup>1)</sup>, который использовал для решения этой задачи свой ценный опыт в работе с редкими землями.

В дальнейшем Marckwald<sup>2)</sup> и Soddy<sup>3)</sup> было показано, что мезоторий, открытый Hahn<sup>4)</sup> в 1907 г., химически неотделим от радия, и подобная же химическая идентичность была обнаружена среди многих других радиоактивных веществ. Некогда закономерность в этом явлении была указана Hahn<sup>4)</sup> и Meitner<sup>5)</sup>.

Создавшееся положение было замечательно описано Soddy в его докладе по радиоактивности в 1910 г.<sup>6)</sup> в следующих словах: —

«Эта закономерность может явиться началом некоторого обобщения, которое бросит свет не только на радиоактивные процессы, но и на элементы вообще и на периодический закон. Разумеется, достоверность химической идентичности не одинакова во всех случаях, но полную идентичность иония, тория и радиотория, радия и мезотория I, свинца и радия D, можно считать окончательно установленной... Тот факт, что элементы с различными атомными весами могут обладать идентичными свойствами, вероятно, должен иметь большое значение в области неактивных элементов, где отсутствие радиоактивных свойств делает невозможным обнаружение химической идентичности. Химическая однородность теперь не дает гарантии в том, что данный элемент не представляет смеси нескольких — с различными атомными весами, или в том, что какой-либо атомный вес не является только воображаемым числом. Постоянство атомного веса какого-либо элемента не представляет исчерпывающего доказательства его однородности, ибо, как в случае радиоэлементов, генетические отношения имеют следствием постоянство пропорции между несколькими элементами, которое никакой последующий, естественный или искусственный, процесс не может уже нарушить.

<sup>1)</sup> A. von Welsbach. Wien Bericht. IIa 119, 1011, 1910. — <sup>2)</sup> Marckwald, Ber. d. Chem. Ges., 40, 3420, 1910. — <sup>3)</sup> Soddy, Trans. Chem. Soc., 99, 72, 1911. — <sup>4)</sup> Hahn und Meitner Physical. Zeitschr., 11, 493, 1910. — <sup>5)</sup> Soddy, Chem. Soc. Ann. Rep. 285, 1910.

---

Если это так, то отсутствие простого числового соотношения между атомными весами становится скорее естественным, чем удивительным».

#### **6. Спектроскопическая идентичность изотопов.** —

Следующий большой шаг вперед был еще более неожиданного характера. Он состоял в том, что было показано, что химически неотделимые продукты превращения радиоактивных элементов являются и спектроскопически идентичными. Идея, что элементы с различными атомными весами могут иметь один и тот же спектр, родилась в лаборатории сэра Е. Rutherford'a и была впервые исследована А. S. Russel'ем. Вместе с Rossi <sup>1)</sup> он предпринял сравнение спектра чистого тория и смеси тория с ионием, которая по радиоактивным свойствам указывала на присутствие значительного содержания последнего элемента. Никаких новых линий, соответствующих ионию, не было замечено; полученные спектры были абсолютно тождественны. После определения по радиоактивным свойствам могущего присутствовать количества иония, было показано, что практически невозможно, чтобы это количество было слишком мало для появления спектра, и исследователи пришли к следующему выводу:

«Есть два возможных пути для объяснения нашей неудачи в получении ясного спектра иония, а именно:

1) Ионий не имеет дугового спектра в исследованной области, или

2) Ионий и торий имеют идентичные спектры в исследованной области.

«Первая возможность в высшей степени невероятна, потому что все твердые элементы с высоким атомным весом имеют дуговые спектры, и, далее, все редкие земли имеют весьма сложные спектры.

«Вторая возможность, хотя в сущности и несколько отвлеченная, подтверждается рядом последних исследований химических свойств радиоэлементов, а у нас нет в настоящее время оснований опровергать их правильность. Хорошо известно, что существует не менее четырех групп долго живущих радиоэлементов, и члены каждой из них химически не отделимы друг от друга. Эти элементы не все принадлежат к группе редких земель, многие из нерадиоактивных членов которой обладают очень схожими химическими свойствами.

<sup>1)</sup> Russel and Rossi, Proc. Roy. Soc., 77 A, 478, 1912.

Например, мезоторий, химически неотделимый от радия, принадлежит к щелочно-земельной подгруппе элементов. Также два неотделимых продукта, дающие  $\alpha$ -лучи, которые присутствуют в обыкновенном уране и которые были названы Geiger'ом и Nuttall'ом уран I и уран II, принадлежат к хромо-молибден-вольфрамовой подгруппе элементов. Объяснение этого поразительного сходства может быть таким, что два очень схожих по свойствам тела являются различными членами одной и той же группы элементов, но различие в их химических свойствах менее заметно, чем различие среди других членов той же группы, вследствие незначительной разницы в их атомных весах. *Возможность, что они идентичны во всех физических и химических свойствах, но разнятся только в радиоактивных свойствах и в атомном весе, не должна быть упущена из вида. Если это было бы доказано, спектр иония должен был бы быть идентичным со спектром тория.*

Неудивительно, что эта идея была предложена с некоторой осторожностью. В то время, как к мысли о химической идентичности подходили поспешно, шаг за шагом, эта идея была совершенно нова и противоречила всем уже сложившимся мнениям о взаимоотношении между спектром элемента и массой его атомов. Новый взгляд был поддержан Soddy <sup>1)</sup>, но встретил враждебную критику в силу недостаточной очевидности. Последняя работа, касающаяся этого вопроса, будет описана в главе X.

Уже в 1911 году теория ядерного строения атома <sup>2)</sup> была формулирована. Это дало первый намек на физический смысл химической и спектроскопической идентичности, а именно, что ядра атомов могут различаться по их массам, но все таки в то же самое время обладать некоторым свойством, одинаковым у каждого, именно одинаковым ядерным зарядом, от которого зависят спектр и химические свойства.

В 1912 году появилась электрохимическая работа Hevesy <sup>3)</sup>, которая привела к открытию замечательного метода исследования при помощи употребления радиоактивных веществ, как индикаторов <sup>4)</sup>. Немного позднее Paneth и Hevesy были в состоянии показать поднейшую идентичность в электрохимических свойствах радия D и свинца <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Soddy, Chem. News, Feb. 28, 1913. — <sup>2)</sup> См. стр. 97. — <sup>3)</sup> G. Hevesy, Phil. Mag., 23, 628, 1912; Physikal. Zeitsch. 15, 672, 715, 1912. — <sup>4)</sup> См. стр. 22. — <sup>5)</sup> Paneth and Hevesy, Sitzungber. K. Akad. Wiss. Wien, II A, 123, 1037, 1913.



В 1914 году Rutherford и Andrade <sup>1)</sup> исследовали спектр флюоресценции X-лучей радия В. Они употребляли кристалл каменной соли для анализа и освобождались от эффекта действия быстрых  $\beta$  лучей, помещая источник лучей в сильное магнитное поле. Длина волны излучения  $L$  оказалась совпадающей с вычисляемой для свинца по опытам Moseley'я <sup>2)</sup>. Это было первым доказательством, что изотопы имеют идентичные спектры X-лучей. Действительные значения для обыкновенного свинца были затем определены Siegbahn'ом и оказались вполне согласными с результатами Rutherford'a и Andrade'a.

### **7. Химический закон радиоактивных превращений.**—

Этот закон в своей кратчайшей форме утверждает следующее: «Когда радиоактивный элемент теряет  $\alpha$ -частицу, он переходит на два места назад в периодической системе; когда же он теряет  $\beta$ -частицу—переходит на одно место вперед».

Этот закон связан с именем Soddy <sup>3)</sup>, который впервые предложил его в форме валентного свойства в части, касающейся  $\alpha$ -лучей <sup>4)</sup>.

Но в его полном выражении, которое относится к началу 1913 г., принимали участие по крайней мере четверо других исследователей.

Russel первый опубликовал закон, относящийся к лучам обоого рода <sup>5)</sup>, но вследствие того, что он не учел непрерывности расположения элементов в периодической системе—его формулировка была не так проста и определена, как могла бы быть. Fajans <sup>6)</sup>, основываясь на электрохимических работах Hevesy <sup>7)</sup> и Soddy и результатах очень полного химического исследования, сделанного по его просьбе Fleck'ом <sup>8)</sup>, независимо в то же самое время опубликовал этот закон в его полной и законченной форме.

Этот закон, который, как будет показано далее, представляет из себя естественное следствие еще более широкого обобщения, открытого Moseley'ем <sup>9)</sup>, имел большую ценность для установления правильного соотношения между многочисленными продуктами радиоактивных превращений, предсказывая

<sup>1)</sup> Rutherford and Andrade, Phil. Mag. 27, 854, 1914. — <sup>2)</sup> См. стр. 98. —

<sup>3)</sup> V. Stewart, Recent Advances in Physical and Anorganic Chemistry, Longmans

1919. — <sup>4)</sup> Soddy, The chemistry of the Radioelements, 29, First edition, Longmans

1911. — <sup>5)</sup> Russel, Chem. News, Jan. 31, 1913. — <sup>6)</sup> Fajans, Physical Zeitsch. Feb. 15,

1913. — <sup>7)</sup> Hevesy, Physical Zeitsch. Jan. 1913. — <sup>8)</sup> Fleck, Trans. Chem. Soc. 103,

381, 1052, 1913. — <sup>9)</sup> См. стр. 98.

совершенно точно, какие из них будут иметь идентичные свойства. К последним название—изотопы—было приложено Soddy в следующих словах: «одна и та же алгебраическая сумма положительных и отрицательных зарядов в ядре при различной арифметической сумме и дает то, что я называю «изотопы» или «изотопические элементы», потому что они занимают одно и то же место в периодической системе. Они химически идентичны и, исключая некоторые свойства, зависящие непосредственно от атомной массы, идентичны также физически». Всякий элемент, который получится в результате ряда превращений, заключающихся в потере нескольких  $\alpha$ -частиц и двойного количества  $\beta$ -частиц, будет изотопом первичного элемента, ибо в конце этих превращений он должен неизбежно по вышеуказанному закону попасть в то же самое место в периодической таблице.

**8. Изобары.**—Раз мы можем иметь элементы с одинаковыми химическими свойствами, но с различными атомными весами, то мы можем иметь и элементы с одним и тем же атомным весом, но с различными химическими свойствами. Последние элементы названы Stewart'ом <sup>1)</sup> «изобарами». Всякий продукт, получающийся в результате потери  $\beta$ -частицы (массой которой можно пренебречь) <sup>2)</sup>, должен быть изобаром с его материнским веществом, ибо без изменения массы он передвинулся в периодической таблице и, таким образом, изменил свои химические свойства. Интересно отметить в связи с этим, что среди нерадиоактивных элементов не было действительно открыто еще ни одного изобара, но они, конечно, должны существовать <sup>3)</sup>.

**9. Радиоактивные превращения.**—Все радиоактивные элементы образуются из двух материнских элементов—урана и тория—в результате серии превращений. Эти превращения могут быть подразделены по своей природе на два типа. В превращении первого типа, называемом  $\alpha$ -превращение, атом теряет частицу с массой равной 4, несущую два положительных заряда ( $+2e$ ) и идентичную с ядром атома гелия <sup>4)</sup>. Во втором или  $\beta$ -превращении выброшенная частица имеет крайне незначительную массу и один отрицательный заряд ( $-e$ ). Следовательно, при  $\alpha$ -превращении элемент теряет 4 единицы атомного

<sup>1)</sup> Stewart, Phil. Mag. 36, 326, 1918. — <sup>2)</sup> См. стр. 96. — <sup>3)</sup> См. стр. 82. — <sup>4)</sup> См. стр. 110.

веса, в то время как при  $\beta$ -превращении его атомный вес остается неизменным.

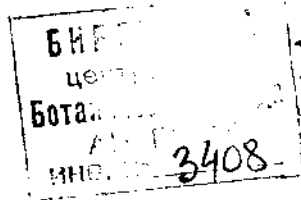
Скорость превращения элемента измеряется «периодом полураспада», который у различных элементов варьирует от  $10^{-10}$  лет до  $10^{-11}$  секунды. Скорость, с которой выбрасываются  $\alpha$ -частицы, тоже различна и связана с периодом полураспада весьма замечательным соотношением, открытым Geiger'ом и Nuttall'ем<sup>1)</sup>. Сложные исследования, которыми была выяснена последовательность радиопревращений, относятся к области радиоактивности и не могут быть здесь описаны. С точки зрения изотопов будет достаточно рассмотреть окончательные результаты, которые даны в двух диаграммах. (Черт. 1 и 2).

В первой из них, составленной Soddy<sup>2)</sup>, заряды ядра или атомные номера<sup>3)</sup>, от которых зависят все химические и спектроскопические свойства элемента, и которые выражают его положение в периодической системе, представлены рядом полос, ограниченных толстыми линиями, наклоненными справа вниз. Атомные веса указаны тонкими линиями, наклоненными в противоположном направлении. Линии, соответствующие точным атомным весам, опущены для упрощения схемы. Все элементы, лежащие в одной и той же полосе, будут *изотопами*, а все элементы, лежащие на одной линии, наклоненной слева на право, будут *изобарами*. Стрелками показаны  $\alpha$  и  $\beta$  превращения, а средняя продолжительность жизни элемента представлена временем, выраженным в обычных единицах.

Вторая диаграмма<sup>4)</sup> приведена только для того, чтобы с первого взгляда был виден общий ход превращения. В ней  $\alpha$ - и  $\beta$ -превращения приведены в соответствие с атомным номером, остальные же подробности опущены. В этой диаграмме все элементы, лежащие на одной горизонтальной линии, будут изотопами. Так, например, уран I, который имеет атомный номер 92 и атомный вес 238, теряет одну  $\alpha$ -частицу и становится ураном  $X_1$  с атомным номером 90 и атомным весом 234. Этот уран  $X_1$  теряет последовательно две  $\beta$ -частицы, становясь сначала ураном  $X_2$ , а затем ураном II.

Уран II имеет атомный номер 92, следовательно, он является изотопом урана I. Так как он имеет атомный вес 234, то он

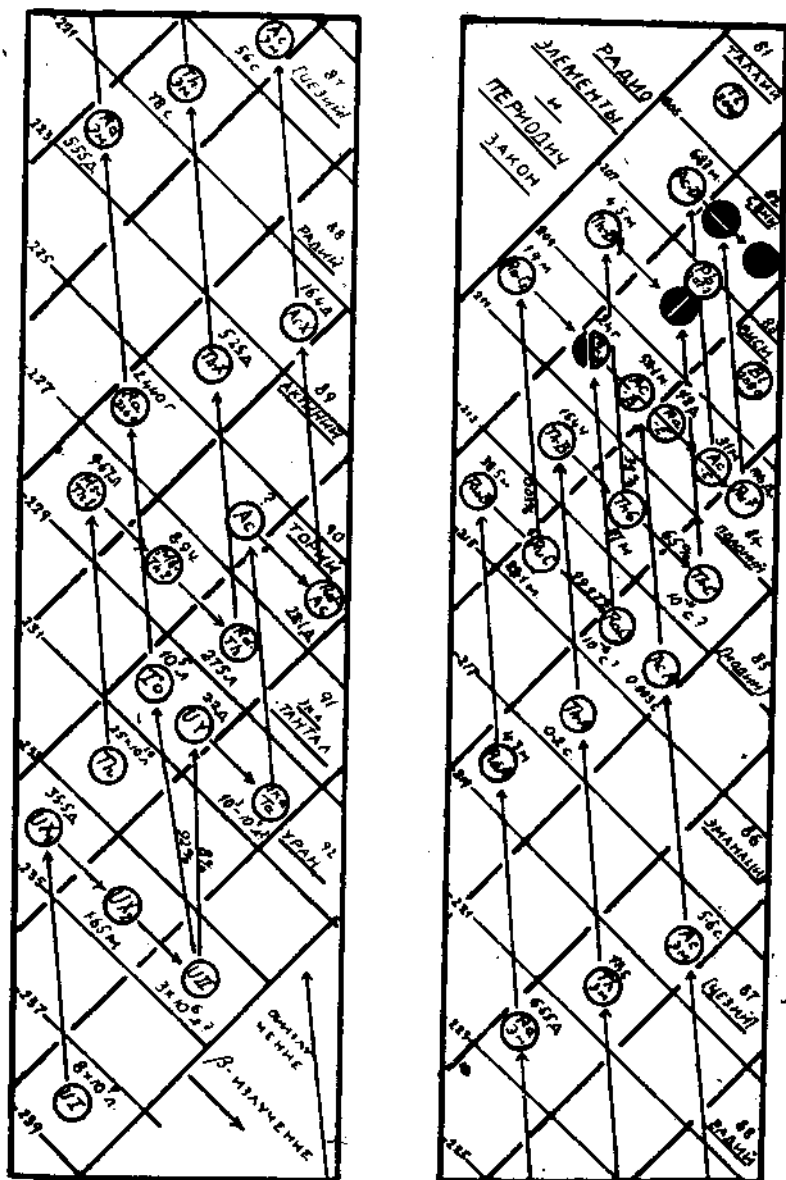
<sup>1)</sup> Rutherford, Radioactive Substances and their Radiations, p. 607, Cambridge, 1913.—<sup>2)</sup> Soddy, Trans. Chem. Soc., 115, 16, 1919.—<sup>3)</sup> См. стр. 93.—<sup>4)</sup> Darwin, Nature, 106, 82, 1920.



ОНТИ НКТП СССР  
ХИМТЕОРЕТ  
Ленинград, 111  
25 СЕНТЯБРЯ 1950 г. № 1-43-20

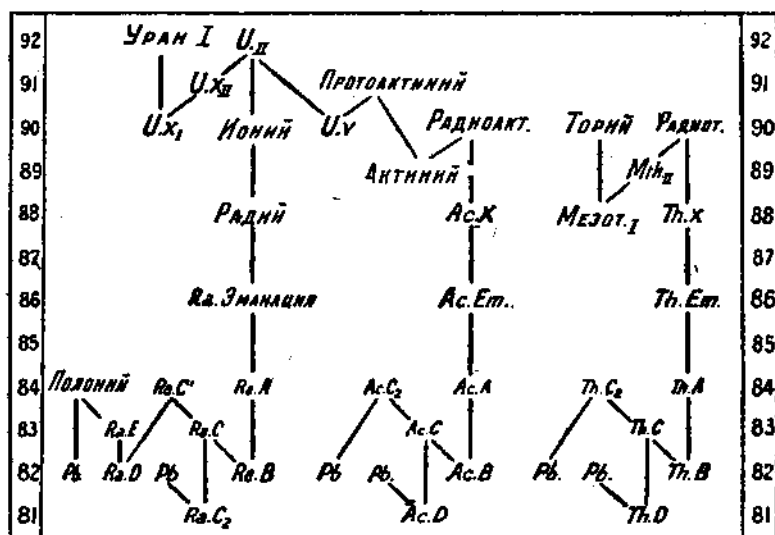
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА

изобар урана  $X_1$  и урана  $X_2$ . Уран II может распадаться, выделяя  $\alpha$ -частицу, двумя путями; около 80% его атомов появляются в виде урана У, который, вероятно, есть материнский элемент



1 Диаграмма превращений радиоэлементов, показывающая атомный номер, атомный вес и среднюю продолжительность жизни каждого продукта

актиниевой серии. Оставляя это в стороне и следуя по главной цепи превращений, 92% атомов урана II, выделяя  $\alpha$ -частицу, превращаются в ионий, имеющий атомный вес 230, а атомный номер 90. Ионий, теряя одну  $\alpha$ -частицу, становится радием, атомный вес которого 226. Таким же точно образом радий превращается в эманацию радия, затем в радий A, а затем в радий B, имеющий атомный вес 214. Мы видим, что уран II



2. Диаграмма радиоактивных превращений в связи с атомным номером. Движение на два номера вниз сопровождается испусканием  $\alpha$ -частицы, движение на один номер вверх сопровождается испусканием  $\beta$ -частицы

потерял последовательно пять  $\alpha$ -частиц, следовательно, передвинулся на десять мест назад в периодической таблице, именно с 92 на 82, и его атомный вес уменьшился в течение этого процесса на 20 единиц. Радий B теряет  $\beta$ -частицу и становится радием C, который распадается двумя путями. Незначительная часть его атомов — 0,03% — претерпевая  $\alpha$ -превращение, переходит в радий C<sub>2</sub>, который затем теряет  $\beta$ -частицу и становится активным свинцом с атомным весом 210. Главная часть атомов радия C теряет  $\beta$ -частицу, переходя в радий C'. Радий C' теряет  $\alpha$ -частицу и становится радием D, активным изотопом свинца с атомным весом 210. Радий D теряет затем последовательно две  $\beta$ -частицы, становясь радием E, а затем радием F, который называется полонием. Полоний претерпевает

последнее  $\alpha$ -превращение и становится неактивным урановым свинцом с атомным весом 206.

Ряд тория и актиния точно таким же образом может быть прослежен по диаграмме, но в случае актиния материнские элементы не вполне удовлетворительно установлены, так что атомные веса в этой серии не являются достоверными.

**10. Атомный вес свинца.**—Теория изотопов, которую так блестяще доказал профессор Soddy, получает блестящее доказательство своей правильности, поскольку это касается радиоактивных элементов, из рук тех самых химиков, которые имели более всего оснований сомневаться в ее общем приложении, а именно благодаря работам специалистов в определении атомных весов.

Таблицы радиоактивного распада <sup>1)</sup> показывают, что конечным продуктом каждой серии является свинец. Если мы возьмем главную цепь превращений семейства урана-радия, этот свинец должен иметь атомный вес 206, потому что теряется пять  $\alpha$ -частиц с весом 4, если мы исходим от радия, атомный вес которого 226. С другой стороны, если мы возьмем главную цепь превращения тория, свинец, получающийся, как конечный продукт, должен быть на шесть  $\alpha$ -частиц легче тория (232,15) и, таким образом, иметь атомный вес около 208.

Так как обыкновенный свинец из нерадиоактивных источников имеет атомный вес 207,20, то Soddy <sup>2)</sup> высказал в 1913 году мысль, что свинец, полученный из минералов, содержащих уран, но не содержащих тория, должен иметь атомный вес меньший, чем у обыкновенного свинца, а с другой стороны, атомный вес свинца из минералов, содержащих торий, но не уран, должен быть больше, чем у обыкновенного свинца.

Первые опыты были сделаны Soddy и Нуман'ом <sup>3)</sup> с небольшим количеством свинца из цейлонского торита. Опыт дал для атомного веса этого свинца значение заметно большее, чем у обыкновенного свинца. В дальнейшем было исследовано большое количество этого минерала. Свинец из него, будучи тщательно очищенным, давал плотность на 0,26% высшую, чем у обыкновенного свинца. Предполагая, что атомные объемы изотопов равны, для атомного веса это дает значение 207,74. Химический метод определения дал 207,694. Образец этого свинца был послан

<sup>1)</sup> См. стр. 14. — <sup>2)</sup> Soddy. Ann. Rep. Chem. Soc., 269, 1913. — <sup>3)</sup> Soddy and Numan, Trans. Chem. Soc. 105, 1402, 1914.

в Вену, где профессор Hönigschmid, известный знаток в этой области, получил для него 207,77, как среднее из восьми определений. Эти результаты не только показали, что ториевый свинец имеет высший атомный вес, чем обыкновенный свинец, но также и то, что их атомные объемы идентичны, как и предвиделось теорией <sup>1)</sup>.

В то время, когда шла эта работа, главный авторитет по определению атомных весов Т. W. Richards в Гарварде начал серию исследований свинца, извлеченного из различных радиоактивных минералов <sup>2)</sup>. Все образцы свинца из урановых минералов дали для атомного веса величину меньшую, чем у обыкновенного свинца, как это и ожидалось, а один исключительно чистый образец уранового свинца из норвежского клевеита дал 206,08 <sup>3)</sup>, что находится в поразительном согласии с теорией. Следующая таблица взята из его доклада в заседании Американской Ассоциации в Балтиморе в декабре 1918 г.

|                                              | Обыкновенный свинец | Австралийская смесь | Урановый свинец | Разница в ‰ |       |
|----------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-------------|-------|
|                                              | A                   | B                   | C               | A - B       | A - C |
| Атомный вес . . . . .                        | 207,19              | 206,34              | 206,08          | 0,42        | 0,54  |
| Плотность . . . . .                          | 11,337              | 11,280              | 11,273          | 0,42        | 0,56  |
| Атомный объем . . . . .                      | 18,277              | 18,278              | 18,281          | 0,01        | 0,02  |
| Температура плавления (абсолютная) . . . . . | 600,53              | 600,59              | —               | 0,01        | —     |
| Растворимость (нитрата) . . . . .            | 37,281              | 37,130              | —               | 0,41        | —     |
| Показатель преломления (нитрата) . . . . .   | 1,7815              | 1,7814              | —               | 0,01        | —     |
| Термоэлектрический эффект . . . . .          | —                   | —                   | —               | 0,00        | —     |
| Длина волны спектра . . . . .                | —                   | —                   | —               | 0,00        | 0,00  |

Дальнейшим подтверждением служит полученное Maurice'ом Curie в Париже <sup>4)</sup> значение 206,36 для свинца из карнитита и еще более низкое значение 206,046, полученное Hönigschmid'ом в Вене для свинца из очень чистой кристаллической урановой смоляной руды из Могогоро. Это самое низкое из всех

<sup>1)</sup> Soddy. Roy. Ins., May, 18, 1917. — <sup>2)</sup> Richards and Lemberi, J. Amer. Chem. Soc. 36, 1329, 1914. — <sup>3)</sup> Richards und Wadsworth, J. Amer. Chem. Soc., 38, 261, 3 1916. — <sup>4)</sup> M. Curie, Compt. Rend, 158, 1676, 1914.

---

полученных значений, высшее же 207,9 было определено также Hönigschmid'ом для свинца из норвежского торита <sup>1)</sup>).

**11. Атомные веса тория и иония.** Хотя вышеописанные результаты, полученные для свинца, и являются вполне ясными и исчерпывающими, это не единственный элемент, с которым получены прямые экспериментальные доказательства различия в атомных весах изотопов. Атомный вес иония, полученный прибавлением веса одной  $\alpha$ -частицы к атомному весу радия, есть 230, в то время как атомный вес тория — его изотопа — немного более 232. Иохимсталевская смоляная руда содержит очень мало тория, так что препарат иония-тория, извлеченный Auer von Welsbach'ом из 30 тонн этого минерала, можно считать имеющим максимум концентрации иония. С другой стороны, продолжительность жизни тория приблизительно в  $10^5$  раз больше, чем иония, и, следовательно, являлось сомнительным, достаточно ли находится в препарате иония, чтобы обнаружилась разница в атомном весе. Hönigschmid и M.-lle Hogenitz специально исследовали этот вопрос, определив сначала насколько возможно точно атомный вес препарата иония-тория из смоляной руды. Они нашли 232,12 для атомного веса тория и тем же самым методом 231,51 для препарата иония-тория.

**12. Применение радиоактивных изотопов, как индикаторов.** Предположим, что у нас имеется нерадиоактивный элемент *A*, который имеет радиоактивный изотоп *B*. Если они смешаны в какой-либо пропорции, никакой известный химический или физический процесс не в состоянии изменить в заметной степени отношение их концентраций в этой смеси. Радиоактивные методы обнаружения и измерения *B* во много миллионов раз более чувствительны, чем химические методы измерения *A*, так что прибавляя к *A* небольшое количество *B* можем проследить его присутствие далеко за пределами химического анализа. Таким образом, мы дали атомам *A* неуничтожаемое свойство, так что малейшие следы этого элемента, могут быть легко и надежно измерены.

Этим могущественным новым методом, который был развит G. Hevesy <sup>2)</sup>,  $10^{-9}$  гр. свинца может быть количественно определено, а концентрацию раствора можно учитывать

---

<sup>1)</sup> Hönigschmid, Zeit. Electrochem., 24, 163, 1918; 25, 91, 1919. — <sup>2)</sup> Hevesy, Brit. Assoc., 1913; Chem. News, Oct. 13, 166, 1913.



до  $10^{-14}$  нормальной. Прибавляя радий  $D$  к свинцовой соли и определяя активность электроскопом, можно определить растворимость сульфида и хромовокислого свинца и количество хлористого свинца, осажденного раствором хлористого серебра.

Недавно этим же самым методом было показано, что свободный обмен атома металла между присутствующими кислотными радикалами происходит только у диссоциированных, но не у недиссоциированных соединений. Общий прием состоял в смешении двух различных соединений свинца в эквимолекулярных количествах, при чем одно из соединений было «активировано» прибавлением тория  $B$  (который является изотопом свинца), и в определении активности свинца в выкристаллизовавшемся менее растворимом соединении. Когда активный азотно-кислый свинец и неактивный хлористый — были растворены в эквимолекулярных количествах в кипящем пиридине, свинец в выкристаллизовавшемся хлористом свинце оказался на половину слабее по активности исходного азотнокислого свинца, но когда такая активная свинцовая соль смешивалась с органическим соединением свинца вроде тетрафенила — или дифенилнитрата свинца, в подходящих растворителях, никакого обмена атомов свинца не происходит, и активная свинцовая соль сохраняет свою первоначальную активность. Это можно считать прямым доказательством теории электролитической диссоциации и общепринятых взглядов на различие между природой химического соединения в электролитах и в неэлектролитах. Когда уксуснокислая соль двуокиси активного свинца и — окиси неактивного свинца смешаны в ледяной уксусной кислоте, активность первого соединения после выкристаллизования из смеси понижена до половины. Это означает, что, если два иона свинца различаются только двумя электронами, существует свободный обмен электронами между ними и динамическое равновесие между ионами и электронами и между свободными электронами и электродами в электролизе <sup>1)</sup>.

Изотопы могут быть также применены для определения скорости диффузии молекул в однородной жидкости <sup>2)</sup>. Скорость диффузии зависит от диаметра молекулы, а не от массы, так что радиоактивный элемент, диффундирующий среди неактивных молекул своего изотопа, является средством исследования

<sup>1)</sup> G. Hevesy und L. Zechmeister, Ber. 53 B, 410, 1920; Zeitschr. Electrochem, 26, 151, 1920. — <sup>2)</sup> J. Groh and Hevesy, Ann. Physik, IV, 63, 85, 1920.

этой неразрешимой другим образом проблемы. Такой опыт был сделан с расплавленным свинцом. На дне узкой вертикальной трубки находился слой свинца, активированного прибавлением тория *B*, а сверху него — слой тройной толщины обыкновенного свинца. Весь прибор держали несколько дней при температуре  $340^\circ$ . По охлаждению, свинцовый цилиндр был разрезан на четыре части равной длины, каждая из них была расплавлена, прокована, расплющена в фольгу, а затем концентрация тория *B* в каждой была определена измерением  $\alpha$ -активности. Для коэффициента диффузии были получены значения между 1,77 и 2,54 на  $\text{cm}^2$  в день со средним значением из семнадцати опытов — 2,22. По теории диффузии, известной физической химии, это соответствует диаметру молекулы свинца от 0,78 до 1,16.  $10^{-8}$  согласно формуле, связывающей эти две величины. Найденное по этим теориям значение для вязкости воды при температуре  $18^\circ$  равно 2,13.

Так как для ионов свинца, диффундирующих в водных растворах, это значение равно — 0,68, — это означает, что диаметр молекулы металлического свинца является одной третью диаметра иона и показывает, что последний вероятно является гидратом <sup>1)</sup>.

**13. Классификация радиоактивных изотопов.** Ясно, что отношения между изотопами, образовавшимися вследствие радиоактивного распада, не обязательно должны иметь ту же самую простую форму, какая существует между изотопами неактивных элементов. Neuburger<sup>2)</sup>, применяя ядерную модель радиоэлементов, предложенную Lise Meitner<sup>3)</sup>, считает нужным разделить изотопы на три или даже на четыре типа.

1) К первому типу относятся те, которые обладают одинаковым ядерным зарядом и одинаковым расположением внешних электронов, например, радий и мезоторий I.

2) Изотопы второго типа имеют, сверх того, одинаковую ядерную массу, т.-е. тот же самый атомный вес и то же самое число тех образований <sup>4)</sup>, из которых построено ядро. Примером этого класса служат ионий и уран У.

<sup>1)</sup> Soddy, Ann. Rep. Chem. Soc., 227, 1920. — <sup>2)</sup> Neuburger, Nature, 108, 180 1921. — <sup>3)</sup> Meitner, Die Naturwissenschaften, 9, 423, 1921. — <sup>4)</sup> В оригинале сказано «building stones», — что в буквальном переводе означает «строительных камней» или «кирпичей».

---

3) Изотопы претъбего типа обладают одинаковым числом единиц, составляющих ядро, но имеют различное их расположение внутри ядра и в силу этого различно превращаются, например, радий  $D$  и актиний  $B$ .

4) Изотопы четвертого типа имеют одинаковое расположение внутри ядра тех основных единиц, которые его составляют, и, таким образом, имеют ту же самую вероятность в отношении распада. Такие изотопы несомненно существуют, но мы не имеем средств для обнаружения различия между ними. Следовательно, мы не можем в настоящее время определенно считать их изотопами. Примерами служат радий  $C_2$  и актиний  $D$ .

## ГЛАВА III

### Положительные лучи

**14. Природа положительных лучей.** Положительные лучи были открыты Goldstein'ом <sup>1)</sup> в 1886 году при электрическом разряде при низком давлении. В некоторых опытах с просверленным катодом он заметил свечение позади отверстия и предположил, что свечение, присущее новому типу лучей, идущих в направлении, противоположном катодным лучам, и проходящих через отверстие в катоде, почему он и назвал эти лучи «канальными». Впоследствии Wien показал, что они отклоняются магнитным полем <sup>2)</sup>. Они были очень полно исследованы сэром J. J. Thomson'ом <sup>3)</sup>, который назвал их положительными лучами по той причине, что они обыкновенно несут заряд положительного электричества.

Условием для образования этих лучей является, очевидно ионизация при низком давлении в сильном электрическом поле. Ионизация, происходящая вследствие столкновений или каких либо лучей, представляет из себя в простейшем случае отрывание одного электрона от нейтрального атома. Образующиеся в результате этого две части атома несут заряды электричества равного количества, но разного знака. Отрицательно заряженная часть — электрон, являющийся атомом отрицательного электричества <sup>4)</sup> и всегда одинаковый независимо от свойств ионизированного атома. Он очень легок и в сильном электрическом поле быстро приобретает огромную скорость и становится катодным лучем. Оставшаяся часть естественно зависит от природы ионизи-

<sup>1)</sup> Goldstein, Berl. Ber., 39, 691, 1886; — <sup>2)</sup> Wien, Ver. d. Phys. Gesell. 17, 1898; — <sup>3)</sup> J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analyses. Longmans, Green. 1913. — <sup>4)</sup> R. A. Millikan, The Electron. University Chicago Press. 1918.

рованного атома. Она во много раз тяжелее электрона, ибо масса легчайшего атома — водорода — приблизительно в 1845 раз больше электрона, и поэтому приобретает меньшую скорость под действием электрического поля. Однако, если поле достаточно сильно, и давление низко, так что эта оставшаяся часть атома не очень часто сталкивается с другими атомами, то она может приобрести очень большую скорость в направлении, противоположном скорости оторвавшегося электрона, и сделаться «положительным лучем». Таким образом, в простейшем случае, положительный луч представляет из себя частицу, несущую положительный заряд и обладающую, вследствие перехода от высокого потенциала, достаточным количеством энергии, чтобы сделать заметным свое присутствие. Положительные лучи могут быть получены из молекул так же, как и из атомов, так что мы сразу можем заметить, что любое измерение их масс даст нам непосредственные сведения как о массах атомов, так и о массах молекул соединений, и что эти сведения будут относиться к атомам или молекулам *индивидуально*, а не так как в химии к некоторой средней величине для агрегата огромного числа этих атомов или молекул. Из этого видно, что точный анализ положительных лучей имеет большое значение.

Для того, чтобы исследовать и анализировать их, необходимо получать интенсивный пучек лучей. Это может быть сделано несколькими способами. Наиболее удобным способом является применение разряда в газах при низком давлении.

**15. Механизм электрического разряда в газах при низком давлении.** — Несколько странным является то обстоятельство, что в то время, как действие недавно изобретенной трубки Coolidge'a для лучей Рентгена может быть просто описано и объяснено, не так это легко сделать для давно известного разряда в крутковой трубке при низком давлении. Несмотря на огромное количество работ для изучения разряда при низком давлении, самые основные факты этого явления до сих пор нуждаются в объяснении. Новейшие исследования и измерения только разрушили старые теории, не дав взамен их новых.

Для описания положительных лучей нет надобности разбирать такие явления, как «слоистый разряд» (*striated discharge*) или все, что связано с анодным концом трубки, но некоторые сведения относительно того, что происходит около катода,

окажут значительную помощь в нашем истолковании результатов анализа положительных лучей.

**16. Круксово темное пространство.** — Сравнительно темное пространство, прилегающее к катоду и доходящее до яркого «катодного свечения», было впервые замечено Стоокес'ом. Его длина в грубом приближении обратно пропорциональна давлению газа в трубке. Его граница с катодным свечением очень резка в большинстве газов, особенно же в случае чистого кислорода. Если употреблять большие плоские катоды, так чтобы влияние стеклянных стенок — до сих пор совершенно необъясненное — было минимальным, то можно бы сделать очень точные и верные измерения. Измерения были сделаны автором <sup>1)</sup> при всевозможных условиях. Распределение электрической силы в темном пространстве было также определено для больших плоских электродов <sup>2)</sup>, но никакая из предложенных теорий не может объяснить ни численных соотношений, полученных в этих исследованиях, ни позднее полученных с просверленными электродами <sup>3)</sup>.

Можно, однако, спокойно утверждать, что ионизация происходит во всех точках на протяжении темного пространства, достигая высшей интенсивности в катодном свечении. Эта ионизация, вероятно, производится, главным образом, электронами, освобождающимися с поверхности катода (катодными лучами). Лучи, достигая скорости достаточной для ионизации столкновением, освобождают много свободных электронов, которые, в свою очередь, становятся ионизирующими агентами, так что интенсивность ионизации, вследствие этой причины, должна увеличиваться по мере удаления от катода. Освобождение электронов с поверхности катода обыкновенно рассматривают, как следствие удара положительных ионов (положительных лучей), образующихся в катодном свечении и в темном пространстве, но эта идея, которая казалась столь определенной и очевидной, поставлена ныне под вопрос вследствие некоторых недавних опытов Ratner'a <sup>4)</sup>.

Кроме ионизации катодными лучами, положительные лучи, идущие к катоду, сами могут ионизировать газ, а так же могут принимать значительное участие в этом процессе и лучи

<sup>1)</sup> Aston, Proc. Roy. Soc. 79 A, 80, 1907; Aston and Watson *ibid* 86 A, 168, 1912; Aston *ibid* 87 A, 428, 437, 1912. — <sup>2)</sup> Aston, Proc. Roy. Soc. 84 A, 526, 1911. — <sup>3)</sup> Aston, Proc. Roy. Soc. 96 A, 200, 1919. — <sup>4)</sup> Ratner, Phil. Mag. 40, 795, 1920.

Röntgen'a. Поверхность катода будет находиться тогда под постоянными ударами положительно заряженных частиц. Можно ожидать, что их масса будет изменяться от легчайшего атома до самой тяжелой молекулы, способной существовать в разрядной трубке, а их энергия — от неопределенно малой величины до максимума, выражаемого зарядом, который они несут, умноженным на разность потенциалов, приложенную к электродам. Последняя практически та же самая, что и падение потенциала вдоль темного пространства. Если катод будет просверлен, лучи пройдут через отверстие и образуют пучек неоднородных как по массе, так и по скорости частиц, который может быть подвергнут исследованию и анализу.

#### **17. Методы обнаружения положительных лучей.** —

Свечение, получающееся вследствие прохождения лучей через разреженный газ, привело к открытию положительных лучей, но оно не пригодно для точных определений. Для наблюдения на глаз можно использовать сцинтилляцию, т. е. действие лучей на экран, покрытый порошкообразным виллемитом, который дает слабо зеленое свечение, при попадании на него  $\alpha$ -частиц. Когда приходится долго наблюдать, то экран заменяют фотографической пластинкой. Чувствительность пластинки к положительным лучам не находится в каком-либо отношении к ее чувствительности к свету, так что лучшие результаты были получены от сравнительно мало чувствительных пластинок, называемых «полутонными» («Half-tone»). Действительная интенсивность лучей с различными массами не может быть сравнена при помощи экранов или фотографических пластинок, кроме как в случае изотопов того же самого элемента; она может быть надежно определена собиранием лучей в цилиндр Фарадея и измерением их общего электрического заряда.

**18. Метод „парабол“ сэра J. J. Thomson'a.** — Метод, которым сэр J. J. Thomson произвел такое полное исследование свойств положительных лучей, и который до сего времени остается лучшим и дает самые полные указания, состоит по существу в том, что лучи направляют по очень узкой трубке, и по выходе из нее анализируют полученный тонкий пучек лучей при помощи электрического и магнитного полей.

Конструкция одного из употребляемых аппаратов представлена на рис. 3. Разряд, при котором получают лучи, происходит в большом сосуде *A*, похожем на обыкновенную

трубку Рентгена, емкостью около  $1\frac{1}{2}$  литров. Катод *B* помещается в горле этого сосуда; конец его сделан из алюминия и такой формы, что в сосуд выдается его передняя полусферическая часть, имеющая в середине воронкообразное отверстие. Это отверстие, назначенное для прохождения лучей, имеет своим продолжением в высшей степени аккуратно просверленную трубку, обыкновенно из латуни, около 7 см. длины, вделанную в толстую железную трубку, образующую продолжение катода. Чем уже отверстие в этой трубке, тем точнее полученные результаты, и, хотя трубки можно делать даже с просветом в одну десятую миллиметра, интенсивность

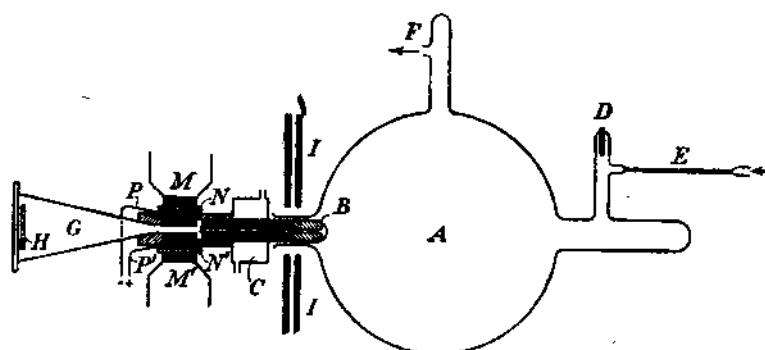


Рис. 3. Аппарат для положительных лучей

пучка лучей падает обратно пропорционально четвертой степени диаметра, и практически предел скоро достигается. Во время разряда катод охлаждается при помощи окружающего трубку и наполненного водой цилиндра *C*.

Анодом является алюминиевый стержень *D*, который обыкновенно помещается для удобства в боковой трубке. Постоянный приток газа, служащего для исследования, направляется по стеклянной капиллярной трубке *E* и, пройдя по аппарату выкачивается в *F* ртутным насосом Gaede. Изменяя скорость выкачивания и давление в газометре, сообщаемом с *E*, давление в разрядной трубке может быть доведено до любой желаемой величины и поддержано в течение значительного промежутка времени. Давление обыкновенно приноровлено к разрядному потенциалу — от 30.000 до 50.000 вольт. В продолжение разряда все условия, необходимые для образо-



вания положительных лучей, имеются в  $A$ . Под влиянием огромного падения потенциала лучи приобретают большую скорость в то время, когда они летят к катоду, а те, которые направляются по оси его узким пучком, проходят через отверстие в катоде.

Этот пучек подвергают анализу, заставляя его пройти между пластинками из мягкого железа  $P, P'$ , помещенными между полюсами  $M, M'$  сильного электромагнита.  $P$  и  $P'$  образуют полюса магнита, но они электрически изолированы от него тонкими листами слюды  $N, N'$  и, таким образом, им может быть сообщена любая разность потенциалов посредством проводов, показанных на диаграмме. Вслед за тем лучи входят в камеру с крайним разрежением  $G$  и, наконец, попадают на флуоресцирующий экран или фотографическую пластинку  $H$ . Для того, чтобы магнитное поле не влияло на разряд в  $A$ , щиты из мягкого железа  $I, I_1$  расположены между магнитом и сосудом.

Если нет поля между  $P, P'$ , пучек лучей попадет на экран в точку, лежащую на оси узкого отверстия в катоде и называемую «неотклоненным пятном». Если электрическое поле напряжения  $X$  приложено к пластинкам, частица с массой  $m$ , зарядом  $e$ , движущаяся со скоростью  $v$ , будет отклонена в плоскости чертежа и больше уже не попадет на экран в месте «неотклоненного пятна», а на расстоянии  $x$  от него. Простой расчет показывает, что угол отклонения будет невелик  $x = k (Xe/mv^2)$ . Таким же образом, если электрического поля не будет, а магнитное поле напряжения  $H$  будет приложено к  $P$  и  $P'$ , частица будет отклонена под прямым углом к плоскости чертежа и попадет на экран на расстоянии  $y$  от неотклоненного пятна, причем  $y = k' (He/mv)$ , а  $k$  и  $k'$  — константы, зависящие только от размеров и формы употребляемого аппарата. Если теперь мы возьмем оси координат  $OX$  и  $OY$  вдоль линий электрического и магнитного отклонений и «неотклоненное пятно», как начало координат, в то время как оба поля приложены одновременно, частица попадет на экран в точке  $(x, y)$ , где  $y/x$  измеряет скорость, а  $y^2/x$  измеряет  $\frac{m}{e}$ , т. е. отношение массы к заряду. Заряд  $e$  может быть или электронным зарядом  $4,77 \cdot 10^{-10}$  C.G.S., или целым кратным этой величины. Таким образом, если мы имеем пучек положительных лучей постоянной массы, но с различ-

ными скоростями,  $y^2/x$  будет постоянным, и след ударов частиц об экран будет представлять из себя параболу  $pp'$ , (рис. 4). Если другие лучи, имеющие большую массу  $m'$ , но тот же самый заряд, введены в пучек, они обнаружат себя другой параболой  $qq'$ , имеющей меньшее магнитное смещение. Если какая-либо прямая линия  $p, q, n$  будет проведена параллельно магнитной оси  $OY$ , пересекая две параболы и электрическую ось  $OX$  в точках  $p, q, n$ , сразу же можно заметить, что  $m'/m = \frac{(pn)^2}{(qn)^2}$ . Из этого следует, что массы двух или более частиц могут быть сравниваемы непосредственным измерением длин, отношение которых совершенно не зависит от формы аппарата и экспериментальных условий.

Это и представляет из себя основной принцип, на котором построен метод. На фотографической пластинке мы должны знать, по крайней мере, относительно одной параболы, какому атому или какой молекуле безусловно известной массы она соответствует. Все остальные могут быть тогда измерены и сравнены с этой одной, и массы, соответствующие им, отсюда высчитаны.

Зная напряжение электрического и магнитного полей, не трудно определить, какому атому или молекуле соответствует данная парабола, а для большей уверенности абсолютное значение  $m/e$  для водородного атома было определено

и найдено совпадающим со значениями, полученными другими методами. На практике, так как  $OX$  есть воображаемая линия и ее на фотографии не имеется, для того, чтобы сделать измерения более точными и удобными, во второй половине экспозиции направление магнитного поля меняют на противоположное, и тогда появляются две новые параболы  $rr'$  и  $ss'$ , относящиеся соответственно к массам  $m$  и  $m'$ ; массы могут быть теперь сравнены при помощи уравнения  $m'/m = (pr)^2/(qs)^2$ , причем  $p, q, r, s$  есть какая-либо прямая линия, пересекающая кривые приблизительно параллельно магнитной оси. Измерения этих длин не зависят от положения точки  $O$  и оси  $OX$  и, если кривые достаточно резки, могут быть произведены со значительной точностью.

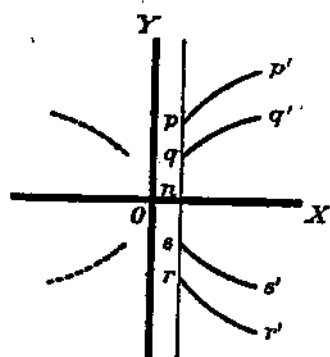
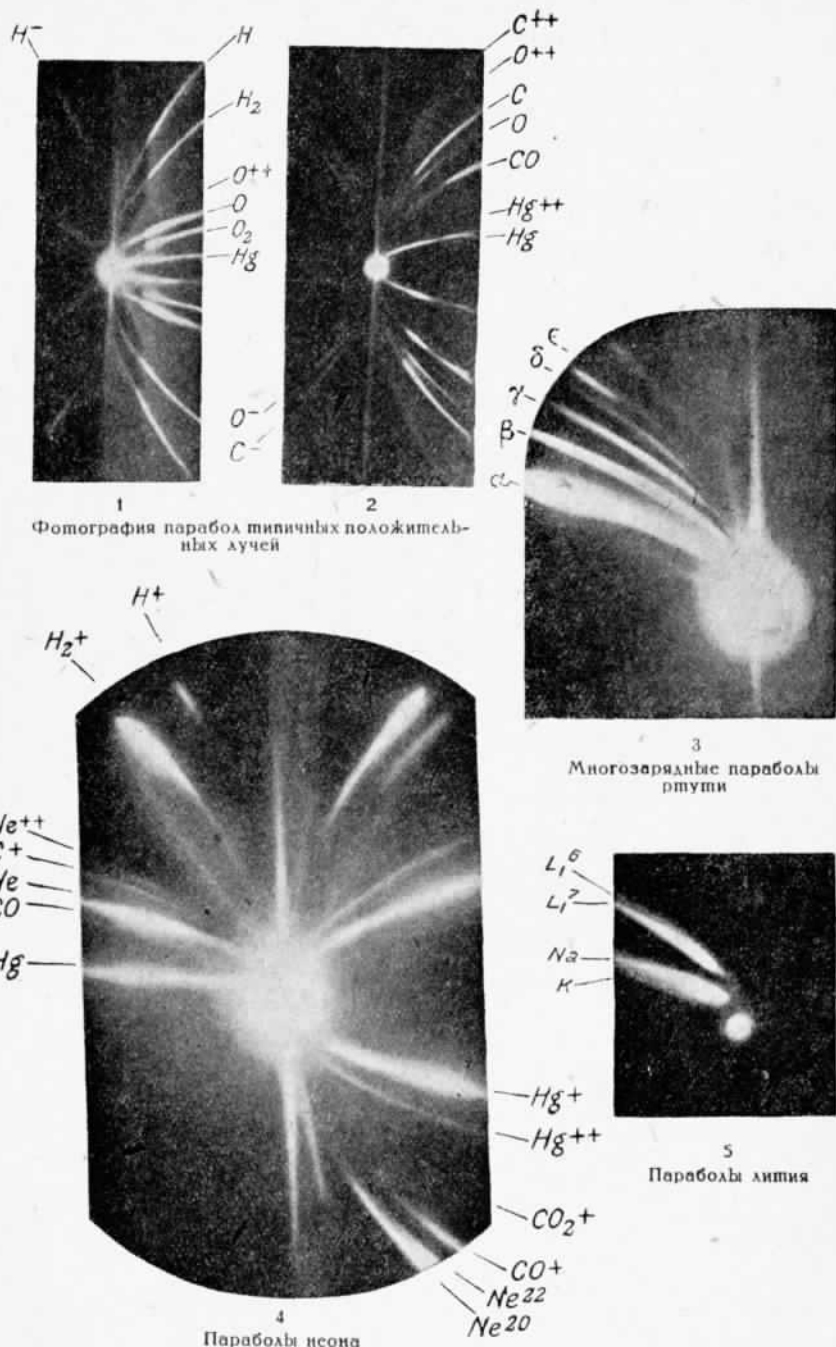


Рис. 4. Параболы положительных лучей



Фототипия I. Массовые спектры

Некоторые из фотографий, полученных этим методом анализа, воспроизведены на фот. I. Тот факт, что линии представляют из себя определенные резкие параболы, а не расплывчатые пятна, был первым экспериментальным доказательством того, что атомы одного и того же элемента имеют почти одинаковые массы.

Было указано, что электрическое смещение пропорционально энергии частицы. Если энергия прямо пропорциональна разности потенциалов, через которую проходит частица, летя к катоду, а не зависит от ее массы, распределение интенсивности по длине парабол будет приблизительно одинаковым. Так как имеется определенный максимум энергии, соответствующий полному падению потенциала вдоль разрядной трубки, то получим соответствующее минимальное смещение на пластинке, так что все нормальные параболы будут резко кончатся в точках  $p$ ,  $q$  и т. д., находящихся на равных расстояниях от магнитной оси  $OY$ . Так как ионизация имеет свой максимум в катодном свечении, параболы в этих точках или вблизи их являются наиболее яркими. Распространение кривых в другом направлении означает образование ионов в точках, лежащих ближе к катоду, которые, таким образом, двигаются под влиянием меньшего потенциала.

**19. Вторичные лучи.** Так как давление в камере, как бы мало оно ни было, никогда не будет таким, чтобы его можно было оставить без внимания, частицы будут сталкиваться между собой и, таким образом, получать или терять электроны, проходя через отклоняющее поле. В результате получаются, как назвал их сэр J. J. Thomson, «вторичные лучи» <sup>1)</sup>, которые бывают различными. Некоторые появляются на пластинке в виде общего тумана, другие в виде прямых лучей, идущих как бы из неотклоненного пятна, что можно легко заметить на снимках, воспроизведенных на фот. I. Вторичные лучи могут давать параболы, похожие на параболы от первичных лучей, производимых частицами, которые сохранили свой заряд при прохождении через оба поля, а потому их очень легко спутать с первичными параболом, если не принять специальных предосторожностей.

**20. Отрицательно заряженные лучи.** Так как в катодном отверстии происходит интенсивная ионизация, заряженные частицы могут легко столкнуться, проходя через него,

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, p. 32.

и захватить электрон. Обладающая одним зарядом частица, захватившая электрон, станет, разумеется, нейтральным лучом, который не будет отклонен полями, а ударится об экран в центральном пятне. Если же частица подвергнется второму столкновению и захватит опять электрон, она станет отрицательно заряженным лучом. Лучи этого рода будут испытывать отклонение в обоих полях в противоположном направлении по сравнению с нормальным и образуют параболы подобного же вида, но расположенные в противоположных квадрантах, как это обозначено на чертеже пунктирными линиями. Такие отрицательные параболы всегда менее интенсивны, чем соответствующие нормальные, и обыкновенно связаны с атомами электроотрицательных элементов, как, например, углерод, хлор и т. д.

Отрицательные параболы  $H$ ,  $C$  и  $O$  можно видеть на фот. I (1 и 2).

**21. Лучи с кратными зарядами.** Если в продолжение ионизации атом потерял более одного электрона, получившийся в результате положительный луч будет иметь двойной или кратный заряд. В случае частицы с двойным зарядом могут получиться два различных эффекта. Во-первых, если она сохранит свой двойной заряд, проходя через анализирующие поля, ее поведение будет неразлично от поведения нормального луча, обладающего половиной ее массы. Таким образом, эффективная масса имеющего два заряда кислородного атома, обозначаемого <sup>1)</sup>  $O^{++}$ , будет 8. Параболы, соответствующие  $C^{++}$  и  $O^{++}$  можно видеть на фот. I (2). Во-вторых, частица может сохранить свой удвоенный заряд во время полного падения потенциала при разряде, но захватить один электрон в катодном канале. В этом случае получится луч с нормальным отношением массы к заряду, но с удвоенной нормальной энергией, так что нормальный конец параболы будет продлен по направлению к оси  $OU$  до половины расстояния этой оси от линии  $pq$ . Такие удлинения можно видеть на ярких параболах, соответствующих углероду и кислороду на фот. I.

Большая часть элементов способна терять два электрона, некоторые, как криптон, три и более, в то время как ртуть может терять до восьми электронов. Действие атомов ртути с кратными зарядами прекрасно иллюстрировано

<sup>1)</sup> В нормальном луче с одним зарядом знак + опускается для удобства.

на табл. I (3). Парабола  $\alpha$ , соответствующая частицам с нормальным единственным зарядом, удлиняется почти до самого центра, лежащая же выше серия парабол с уменьшающейся постепенно интенсивностью соответствует атомам, которые потеряли два, три или более зарядов.

**22. Метод Dempster'a для анализа положительных лучей.** Из сказанного на стр. 31 ясно, что, если все частицы проходят через то же самое падение потенциала и, таким образом, обладают одинаковой энергией, одного магнитного поля будет достаточно для выполнения их анализа по отношению к массе. Метод анализа, основанный на этой идее, был придуман Dempster'ом в физической лаборатории Ryerson'a в Chicago <sup>1)</sup>.

Метод этот в своей сущности идентичен с методом, употреблявшимся Klassen'ом в его определении отношения  $e/m$  для электронов <sup>2)</sup>.

Заряженные частицы из какого либо источника проходят через определенную разность потенциалов. Узкий пучок, выделяемый при помощи щели, искривляется полукругом при помощи сильного магнитного поля; затем лучи проходят через вторую щель и падают на пластинку, соединенную с электрометром. Разность потенциалов  $P$ , магнитное поле  $H$  и радиус кривизны  $r$  определяют отношение заряда к массе частицы по формуле  $\frac{e}{m} = \frac{2P}{H^2 r^2}$ .

Аппарат состоит из стеклянной трубки  $G$  (рис. 5), где положительные частицы проходят через определенную разность потенциалов, и анализирующей камеры  $A$ , в которой производится сильное магнитное поле между двумя полукруглыми железными пластинками в 2,8 см. толщины и 13 см. диа-

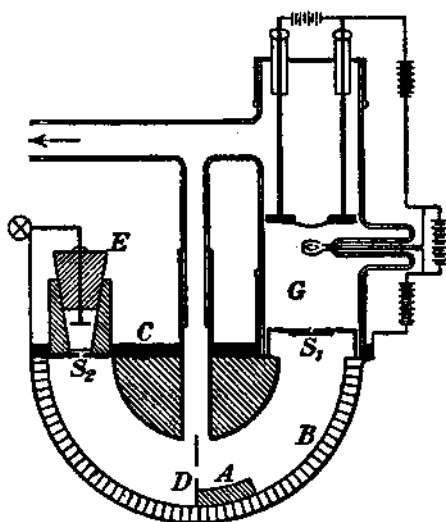


Рис. 5. Прибор Dempster'a

<sup>1)</sup> Dempster, Phys. Rev. 11, 316, 1918. — <sup>2)</sup> Classen, Jahrb. d. Hamburg Wiss. Anst., Beiheft, 1907.

---

метром. Железные пластинки впаяны в половину тяжелой латунной трубки, так чтобы осталось между пластинами проход в 4 см. шириной. Латунная пластинка *C* закрывает этот проход, оставляя три отверстия, в которые впаяны короткие латунные трубки. Стеклянная трубка *G* присоединяется к первому отверстию, а трубка для откачки — ко второму. Провод, ведущий к электрометру проходит к пластинке, на которую падают лучи, через эбонитовую втулку *E*, закрывающую третье отверстие. Два отверстия для лучей имеют хорошо подогнанные щели  $S_1$  и  $S_2$ , а затем имеется экран *D*, вставленный в анализирующую камеру, чтобы помешать отраженным лучам пройти во вторую щель. Все это помещено между полюсами сильного электромагнита.

Ускоряющий потенциал *P* получается посредством большой батареи и поддерживается от 500 до 1750 вольт. Самый опыт заключается в поддержании постоянного магнитного поля и получении кривой зависимости ионного тока, измеряемого электрометром, от потенциала. Максимумы кривой соответствовали определенным значениям  $m/e$ , измеренным по потенциалу, а их высоты — относительным количествам частиц, составлявших пучек.

Этот метод ограничен в своем приложении тем обстоятельством, что ионы могут образовываться со скоростью, незначительной по сравнению с сообщаемой ускоряющим потенциалом. Первые результаты были получены от ионов, получающихся накаливанием солей на платиновой полоске, или бомбардировкой их электронами.

Было показано, что ионы, получавшиеся из накаливаемого фосфорнокислого алюминия, состояли большей частью из атомов натрия и калия с массами соответственно 23 и 39. В первом аппарате возможная точность доходила до 1%. Последние успешные приложения этого метода Dempster<sup>1)</sup>ом к анализу магния и лития будут описаны в дальнейшем<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> См. стр. 87.

## ГЛАВА IV

### Неон

**23. Анализ положительных лучей неона.** — Замечательным является то обстоятельство, что как первые сведения о возможности существования изотопов были получены от редчайших на земной поверхности веществ — радиоактивных элементов и их продуктов, так и первые результаты, показавшие возможность существования изотопов среди обыкновенных элементов, были обнаружены при исследовании неона — газа, которого в очищенном состоянии имелось вероятно менее одного грамма.

Неон является одним из неактивных составляющих атмосферы, в которой его находится около 0,00123 % по объему. Впервые он был получен в чистом виде Ramsay'ем и Travers'ом в 1898 г. и был определен, как одноатомный элемент гелиевой группы. Его плотность была с большой тщательностью измерена Watson'ом <sup>1)</sup> и найдена в полном соответствии с атомным весом 20.200 ( $0 = 16$ ), так что он является легчайшим элементом, атомный вес которого безошибочно отличается от целого числа.

Летом 1912 года был сконструирован в лаборатории имени Кавендиша аппарат для положительных лучей, который был значительно усовершенствован по сравнению с предыдущими <sup>2)</sup>. В этом аппарате параболы, соответствующие массам, отличающимся на 10 %, могут быть легко различимы. Многие газы были подвергнуты анализу; но никаких имевших значение результатов не было получено до тех пор, пока в ноябре того года не был исследован образец легких компонентов воздуха.

<sup>1)</sup> Watson, J. C. S. Trans. 1, 810, 1910. — <sup>2)</sup> J. J. Thomson, Rays of positive Electricity, p. 20.



---

Для описания полученных результатов лучше всего будет взять выдержку из доклада сэра J. J. Thomson'a в Королевском Институте 17-го января 1913 г.

«Я перехожу теперь к фотографии легких компонентов; здесь мы находим линии гелия, неона (очень сильные), аргона, а (кроме того) линию, соответствующую атомному весу 22, которая не может быть отождествлена с линией какого либо известного газа. В первое время я думал, что эта линия, т.-к. ее атомный вес равен половине веса  $\text{CO}_2$ , соответствует молекуле углекислоты с двойным зарядом, слабая же линия атомного веса 44 на некоторых фотографиях могла быть обнаружена. Заставляя газ медленно проходить через трубки, погруженные в жидкий воздух, можно было достигнуть совершенного исчезновения линии 44, в то время как яркость линии 22 оставалась нетронутой.

«Природа этой линии представляет много интереса; мы не знаем газообразного соединения, вспоминая все известные элементы, которое бы имело этот молекулярный вес. Затем, если мы просмотрим периодическую систему Менделеева, там не имеется места для нового элемента с таким атомным весом. Тот факт, что эта линия ярка в том случае, когда линия неона чрезвычайно ярка, и незаметна в том случае, когда линия неона сравнительно слаба, заставляет предполагать, что это может быть соединением неона и водорода, —  $\text{NeH}_2$  — хотя прямой очевидности соединения этих инертных газов до сих пор еще не найдено. Имеются две фотографии разряда через гелий, на которых есть сильная линия — 6 —, которая может быть отнесена к соединению  $\text{HeH}_2$ , но так как я не мог впоследствии получить опять эти линии, я не желаю придавать большого значения этому пункту. Если мы будем истолковывать закон Менделеева более широко, можно предположить существование рядом с неоном группы двух или более элементов, со схожими свойствами, так же, как в другой части таблицы мы имеем группу железа, никеля и кобальта. Из относительной интенсивности линии — 22 — и линии неона, мы можем заключить, что количество газа, дающего линию — 22 — представляет только небольшую долю количества неона».

Другие образцы газа, содержавшего неон, все давали подобные же результаты. К счастью оказалось возможным исследовать некоторое количество чистого неона; этот образец, который был применен автором и Watson'ом для некоторых ис-

следований по темному пространству Crookes'a<sup>1)</sup>, представляя из себя часть того, при помощи которого был определен атомный вес. Этот образец также давал две отдельные параболы с такой же относительной интенсивностью, как и другие. Один из снимков неона воспроизведен на фот. 1 (4).

Последний результат доказывал, что даже в случае самой тщательной очистки не имеется заметного изменения отношения интенсивности между линиями, и с первого взгляда, казалось, являлся аргументом для того объяснения, что эта линия соответствует  $NeH_2$ , но дальнейшее изучение парабол только придавало больше веса химическим возражениям против существования такого соединения. Другое предположение было новым и революционным, — именно, что неон может существовать в двух формах, и что отношение между ними было точно такое же, какое существовало, как это было описано Soddy некоторое время спустя, между химически неопределимыми радиоэлементами.

Эти соображения заставили автора предпринять исследование состава газа двумя путями: во первых, путем разделения, во вторых, исследованием при помощи положительных лучей<sup>2)</sup>.

**24. Аппарат для определения плотности.** — Так как неон химически неактивен, наиболее удовлетворительным доказательством частичного отделения его компонента будет изменение плотности.

Необходимо было, таким образом, придумать прибор для определения плотности точно, быстро и с минимальным количеством газа. Все эти желаемые условия были осуществлены в специально сконструированных простых кварцевых микровесах, показанных на рис. 6<sup>3)</sup>.

Принцип, на котором устроен прибор, состоит в том, что если запаянный кварцевый сосуд, из которого выкачан воздух, уравновешен со сплошным куском кварца, система будет уравновешена и будет находиться в точно определенном положении, когда она окружена газом с абсолютно определенной плотностью; если плотность несколько выше — кварцевый сосуд поднимется, если ниже — опустится. Таким образом мы можем сравнивать плотности известных и неизвестных газов, вводя

<sup>1)</sup> Aston and Watson, Proc. Roy. Soc., 86 A, 1912. — <sup>2)</sup> Необходимый для этой работы неон был предоставлен М. Georges Claude'ом из Парижа. — <sup>3)</sup> Aston Proc. Roy. Soc., 89 A, 440, 1914.

их последовательно под колпак весов и определяя давления, при которых система находится в совершенном равновесии.

Подвижная часть весов сделана целиком из плавленного кварца (показана черным). Он качается на единственном ноже, которым кончается кварцевый стержень толщиной около 0,5 мм. К стержню, на высоте нескольких миллиметров над острием, припаяны два других, приблизительно той же толщины, образующих плечи коромысла. К концу одного припаян запаянный

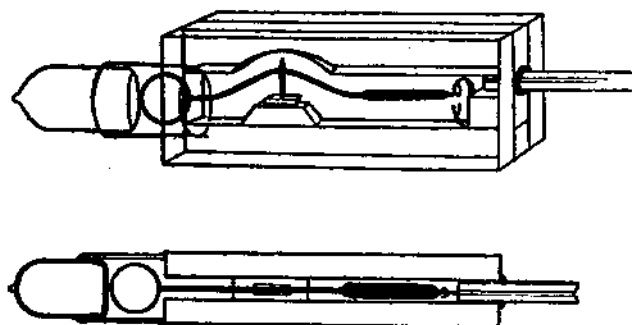


Рис. 6. Микровесы

и эвакуированный кварцевый сосудик емкостью около 0,3 куб. см., а к другому — противовес, сделанный из куска кварцевого стержня около 2 мм. толщины. Коромысло своим ножеобразным острием опирается на горизонтальную кварцевую пластинку и помещается в полстый стеклянный могущий герметически закрываться ящик, пригнанный к весам на столько, на сколько возможно, чтобы сделать объем его минимальным. Ящик через показанную на чертеже капиллярную трубку связан с газовой пипеткой и насосом для введения и удаления газа, а также со ртутным манометром простой формы. Коромысло было так сконструировано, что находилось в равновесии в воздухе, приблизительно при 85 мм. давления. В процессе выверки прибора, конец противовеса был вытянут, а эта тонкая вытянутая часть кончалась небольшим шариком, который и служил указателем коромысла. Чувствительность весов была около  $10^{-6}$  мг., что связано с возможностью легко устанавливать по манометру одну двадцатую миллиметра давления.

**25. Метод применения весов для определения плотности.** — Необходимый объем газа, известный из предь-

дущих опытов, вводится в ящик весов, а ртутный уровень манометра медленно поднимается (вследствие увеличения давления в ящике), пока кварцевый сосуд не поднимется, а шарик на конце противовеса не появится в поле зрения микроскопа. Затем давление тщательно устанавливают таким образом, чтобы шарик находился на некотором определенном нулевом положении и не обнаруживал никаких движений; тогда определяют давление. Затем газ выкачивают и то же самое производят с газом известной плотности, напр., с чистым кислородом. Отношение плотностей в точности обратно пропорционально отношению давлений, а так как последние низки, то молекулярный вес дается непосредственно, не требуя никаких поправок.

Трудности, обусловленные колебаниями температур, имеющей такое большое значение при определении плотности обычными способами, здесь исключаются, ибо количество употребляемого газа настолько мало (около 0.0005 гр.), что когда оно помещается внутри массивных стен ящика весов, термическое равновесие наступает моментально. Весь процесс определения плотности газа может быть выполнен в десять минут. Только около половины кубического сантиметра газа необходимо для этой операции (точность 0,1%).

**26. Опыты разделения путем перегонки.** — Первая попытка разделения была сделана при помощи многократной фракционировки через древесный уголь, охлаждаемый жидким воздухом,

Употреблявшийся аппарат виден на рис. 7; ход работы был следующий:

Газ впускался в *a* через одну из маленьких трубочек *a*, *b*, *c*, *d* с углем, охлаждаемых жидким воздухом. После того как пройдет необходимое время, первая фракция выкачивается понижением уровня ртути в газометре *A* при открытом соединительном кране между ним и *a*. Спустя некоторое время кран поворачивают, поднимают уровень ртути в *A*, и газ вгоняется в трубочку *b*. Затем уровень ртути понижают и в *A*, и в *B*; первый получает вторую фракцию из *a*, а второй получает первую фракцию из *b*. Все это основано на том принципе, что, если упругость пара газов приблизительно одинакова, газ в *A* будет иметь тот же состав, как и оставшийся в *b*, и они могут быть смешаны. Это делается поднятием уровня ртути, которое не только прогоняет газ из *A* в *b*, но и также лег-

чайшую фракцию из *B* в *c*, где он опять фракционируется, причем каждый процесс прогоняет нижекипящий газ вперед и задерживает вышекипящий. Аппарат может содержать любое число этих фракционирующих единиц — трубочку с древесным углем и газометр, — а вся система может быть сделана циклической соединением трубочки одного конца с газометром другого конца. Аппарат, содержащий четыре таких единицы, был пущен в ход, и после четырех операций жидкий воздух был удален от *a* и его

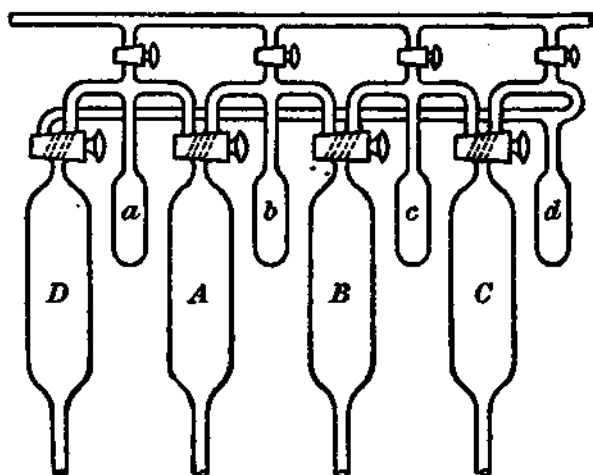


Рис. 7. Аппарат для фракционирования

содержимое было полностью выкачано насосом Антропова, как первая доля тяжелейшей фракции; таким же образом содержимое *D* было выкачано, как легчайшая фракция. После этого трубка *a* была опять погружена в жидкий воздух, и процесс продолжался далее.

После того как две трети газа были собраны таким же образом, как легкая и тяжелая фракция, все остальное было выкачано, как средняя фракция. Процесс был повторен по очереди с легкой и тяжелой фракциями, а средние соединялись по вышеуказанному правилу.

При указанном способе, который позволяет производить за раз несколько операций, небольшое количество гелия, содержавшееся в первоначальном газе, было отделено в чрезвычайно короткое время, после чего неон был подвергнут продолжительной фракционировке в течение трех недель. Газ прошел

почти через 3.000 фракционировок и был разделен на семь главных фракций; их плотности были определены посредством кварцевых микровесов, начиная с легчайшей; величины давлений, дававших то же самое нулевое положение коромысла, как и кислород при 76,35 мм., были следующие:

| (1)    | (2)    | (3)    | (4)    | (5)    | (6)    | (7)    |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 121,05 | 120,95 | 121,05 | 120,90 | 121,00 | 121,05 | 121,05 |

Средняя величина, 121,00, дает молекулярный вес 20,19, который тождествен в пределах погрешностей опытов с общепринятым 20,200, определенным Watson'ом. Очевидно, что не было достигнуто никакого заметного разделения.

Фотографии положительных лучей были сделаны для двух крайних фракций, и на них не было заметного изменения в относительной интенсивности двух парабол, хотя они были, однако, очень хороши для целей измерения, и тщательное сравнение их положения с положением линий  $CO$  и  $CO_2$  показало с вероятностью, доходящею до достоверности, что атомный вес легчайшего газа не более 20,20.

Ободренные этим результатом, мы решили сделать дальнейшую попытку разделения методом дробной диффузии.

**27. Опыты разделения газов диффузией.** — Первый употреблявшийся аппарат был почти такой же, какой описан у Ramsay'я и Collie в их работе по диффузии аргона и гелия <sup>1)</sup>. Диффузия производилась при низком давлении, а перегородка была сделана из двух соединенных последовательно коротких отрезков глиняной трубки. Метод работы был такой же, как это описано Travers'ом <sup>2)</sup>. Около 100 см<sup>3</sup> неона было разделено сначала на семь и позднее на восемь фракций. Полная серия фракционировок была повторена пятнадцать раз, после чего две крайние фракции были очищены пропусканием через древесный уголь, и их плотности были измерены. Это дало разницу в  $1/20\%$  — очень обнадеживающий результат. Более того, легкая фракция показала отсутствие заметного количества гелия, даже когда была подвергнута анализу методом положительных лучей, который для этой цели является более чувствительным, чем спектроскоп.

Снова был повторен чрезвычайно трудный процесс, и фракционировка была произведена еще двадцать один раз, после чего

<sup>1)</sup> Ramsay and Collie, Proc. Roy. Soc. 60 A, 206, 1896. — <sup>2)</sup> Travers, A. Study of Gases, p. 289.

вся легчайшая фракция целиком была потеряна вследствие несчастной случайности. Это тем более печально, что две крайние фракции систематически увеличивались с намерением фракционировать каждую отдельно.

Несмотря на эту неудачу фракционировка тяжелейших 20 см<sup>3</sup> продолжалась. Эта часть была разделена на пять фракций и фракционировалась десять раз. Следующая легчайшая фракция взамен утерянной была взята, разделена на пять частей и фракционировалась двенадцать раз. Эти упомянутые операции были наконец закончены, и две крайние фракции, в 2—3 см<sup>3</sup> каждая, были очищены через древесный уголь с возможной осторожностью.

Окончательные плотности, которые дальнейшее очищение не могло изменить, были 20,15 и 20,28 (кислород = 32). Это изменение в плотности не велико, но оно слишком значительно, чтобы его можно было приписать экспериментальной ошибке или наличию примесей. При современных научных представлениях не остается никакого сомнения в том, что частичное разделение действительно было достигнуто. Степень разделения приблизительно такова, какая ожидается из теоретических расчетов разделения диффузией, данных на стр. 133. Спектроскопическое исследование этих двух фракций не показало заметной разницы между ними.

Эти результаты были доложены собранию Британской Ассоциации в 1913 г., и в то же время обсуждались результаты, доставленные фотографиями положительных лучей. Здесь имели значение при обстоятельствах: характер линий, положение и интенсивность. Тщательное изучение фотографий показало, с надлежащим допущением для разницы в интенсивности, что две параболы имели идентичные характеристики. Обе были удлинены по направлению к вертикальной оси, показывая этим, что частицы, давшие их, были способны нести более одного заряда <sup>1)</sup>. До того времени еще не было найдено случаев, чтобы молекулы несли кратный заряд, а только — атомы. Таким образом, необходимо было заключить, что обе линии относятся к простому веществу.

Измерения положения парабол по отношению к параболам СО и других наблюдаемых в разрядной трубке веществ дали согласные результаты, определившие, что легчайший из двух компонентов соответствовал атомному весу меньшему 20,2,

<sup>1)</sup> См. стр. 35.

но точность еще не была достаточной, чтобы сделать его определенным. Относительная интенсивность была оценена тремя независимыми наблюдателями, как приблизительно 10 к 1. Неизменность отношения интенсивностей была ценным подтверждением против возможности, что линия — 22 — является следствием присутствия других газов в разрядной трубке.

**28. Вторая попытка разделения диффузией.**— Для того, чтобы вести дальше опыты с диффузией, был придуман аппарат, производивший диффузию автоматически, чтобы избежать чрезмерной ручной работы.

Аппарат работал на принципе качания и заключал 300 см<sup>3</sup> неона за один раз. Аппарат был пущен в ход в 1914 г., но так как в результате успех в достижении поставленной цели не достигнут, нет надобности в детальном описании его. Достаточно сказать, что, хотя он выполнил механическую операцию диффузии много тысяч раз удовлетворительным образом, достигнутое разделение было чрезвычайно ничтожно — приблизительно половина того, что было получено ранее. Этот, принесший разочарование результат был несомненно следствием ошибки — решения вести диффузию при атмосферном давлении, ибо при этих условиях «смешение» (перед диффузией) происходит очень плохо <sup>1)</sup>.

Когда работа была прервана войной, можно было сказать, что, хотя присутствие двух изотопов в неоне и подтверждалось несколькими разного рода доводами, ни один из них нельзя было считать абсолютно убедительным.

**29. Анализ неона массовым спектрографом** („Mass-spectrograph“).— В то время, когда работа была в 1919 г. возобновлена, существование изотопов среди радиоактивных продуктов было поставлено вне всякого сомнения исследованиями атомного веса свинца <sup>2)</sup> и сделалось общепризнанным. Этот факт автоматически увеличил значение доказательств комплексной природы неона и указал на необходимость ее определенного подтверждения. Было установлено, что разделение может быть в лучшем случае только частичным, и что наиболее удовлетворительное доказательство будет доставлено измерением атомного веса методом положительных лучей. Этот метод должен быть настолько точен, чтобы бесспорно доказать, что принятый атомный вес лежит между действительными атомными весами его компонентов, но не совпадает ни с одним из них.

<sup>1)</sup> См. стр. 133. — <sup>2)</sup> См. стр. 20.



---

---

Тогда был выработан новый метод анализа положительных лучей, который будет описан в следующей главе. Этот метод оказался достаточно точным для своей цели, и результаты, полученные для неона, подробно приведенные на стр. 171, показали без сомнения, что этот газ представляет из себя смесь двух изотопов соответственно с атомными весами 20,00 и 22,00.

---

## ГЛАВА V

### „Массовый спектрограф“

**30. Точность метода парабол.** Способ параболы в анализе положительными лучами, описанный в главе III, хотя и является почти идеальным для общего исследования масс и скоростей, вызывает возражения против своей точности, так как много лучей теряется вследствие столкновения в узком катодном канале, среднее давление в котором должно быть по крайней мере половиной того, что в разрядной трубке; очень узкие катодные отверстия загрязняются, вследствие разрушения (металла) лучами; общая энергия, необходимая для фотографирования, падает обратно пропорционально четвертой степени диаметра катодного отверстия.

Первые два возражения могут быть устранены, как это будет описано ниже, заменой латунной или медной трубки — трубкой с узким каналом, сделанной из алюминия, металла, который, кажется, не претерпевает большого разрушения, и эвакуирования пространства внутри этого канала посредством вспомогательной трубки с древесным углем или насосом. Падение интенсивности парабол при попытке сделать их тоньше является очень серьезным препятствием, так как точность и разрешающая способность зависят от отношения их ширины к общему магнитному отклонению; если мы увеличим последнее, соответственно должно быть увеличено и электрическое отклонение, — тогда параболы вытягиваются, в результате чего опять таки происходит потеря интенсивности.

Внешний вид оставляемого на пластинке следа при употреблении длинной круглой трубки будет таким же, как и при действии света, проходящего через круглое отверстие того же диаметра от ровно освещенного диска, т.-е. мы будем иметь полумесяц. Подобным же образом парабола, производи-

---

мая бесконечным числом оставляемых на пластинке следов, не будет особенно пригодна для точных измерений, так как она не имеет определенных краев.

**31. Методы увеличения интенсивности пятна.** Концентрация положительных лучей вдоль оси разрядной трубки очень заметна, но совершенно очевидно, что интенсивная часть потока занимает значительный угол. Это указывает на возможность увеличения интенсивности при помощи способа, которым отбирались бы лучи, направленные на определенное место на пластинке, в каком бы направлении они ни шли. Например, узкий промежуток между двумя коаксиальными равноугольными конусами позволил бы сконцентрировать лучи в вершине конуса. Размеры отпечатка, оставляемого в этом случае, были бы приблизительно такими же, как и при употреблении цилиндрического отверстия для каналовых лучей с диаметром, равным ширине щели между конусами. Увеличение интенсивности было бы в этом случае значительным; но этот метод не легко приложить на практике, и в случае отклонения под большими углами необходимо применять фототрафические пластинки с искривленной поверхностью.

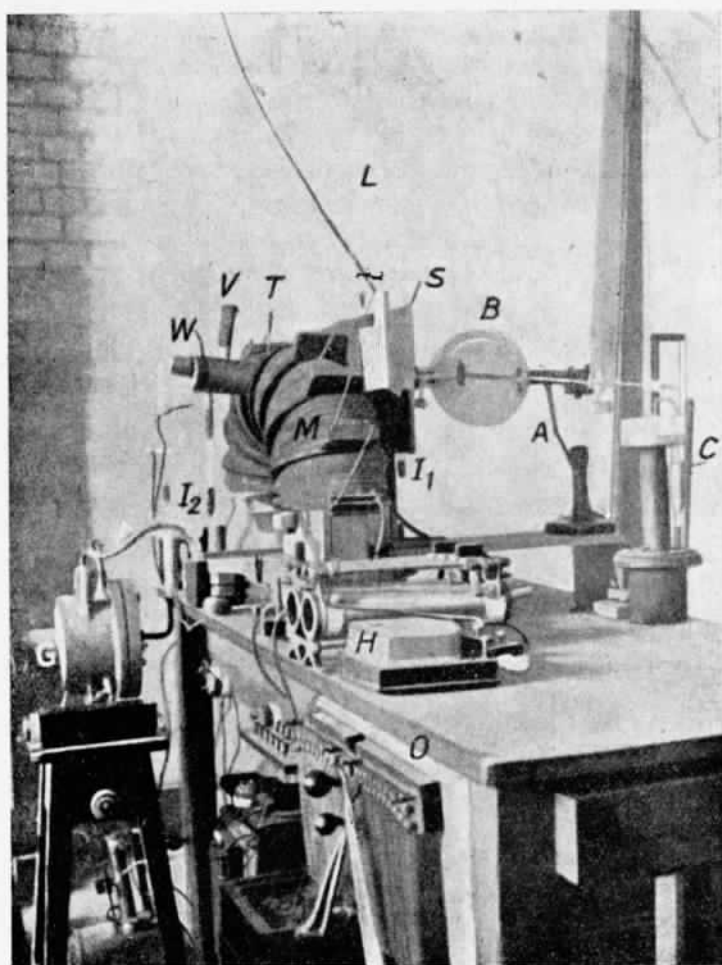
Простейший способ увеличения интенсивности пятна, не увеличивая его размеров, по крайней мере, в одном направлении, состоит в употреблении двух параллельных прямых щелей. В случае метода парабол этот способ может быть применен только в таком специальном случае, как разделение двух тесно соприкасающихся друг с другом парабол, так как параболы будут резки только в точках, где они параллельны щели.

Такая система щелей уничтожает трудности, связанные с вышеуказанными полушениями, по крайней мере, до тех пор, пока измерения производятся под прямым углом к воображаемой оси прибора.

**32. Возможности „фокусирования“.** Пучки заряженных частиц, которые однородны в электрическом (постоянное  $\frac{mv^2}{e}$ ) или магнитном (постоянное  $\frac{mv}{e}$ ) отношении, могут быть сфокусированы, как лучи света специальными методами <sup>1)</sup>. Метод Dempster'a, описанный в предыдущей главе, представляет из себя способ магнитного фокусирования. Но лучи, по-

---

<sup>1)</sup> Aston, Phil. Mag., 38, 709. 1919.



Фот. II. Фотография «массового спектрографа», установленного в лаборатории имени Cavendish'a в 1919 г.

*B*—разрядная трубка. *A*—анод, соединенный с полюсом высокого напряжения индукционной катушки под столом. *C*—резервуар, содержащий анализируемый газ. *I<sub>1</sub> I<sub>2</sub>*—трубка с жидким воздухом и углем для разрежения системы щелей и камеры. *S*—пластинки из мягкого железа для защиты разряда от рассеянного магнитного поля. *L*—провода от батареи высокого напряжения к пластинкам, создающим электрическое поле. *M*—электромагнит Du Bois. *T*—микро-лампочка для получения фиксированной точки на фотографии. *V*—непрозрачное, держащее вакуум приспособление для передвижения фотографической пластинки. *W*—камера, имеющая с левой стороны непрозрачную крышку. *H*—амперметр для измерения тока магнита. *O*—контрольные сопротивления в цепи магнита. *G*—ртутный насос Gaede, соединенный с камерой и разрядной трубкой стеклянными трубками и кранами

лученные в обыкновенной разрядной трубке, неоднородны как в отношении  $mv^2$ , так и в отношении  $mv$ , так что необходим такой метод, которым были бы сфокусированы все лучи постоянной массы, хотя бы их скорости и различались заметным образом.

**33. Принцип „массового спектрографа“.** Эта цель достигнута устройством прибора, изображенного на рис. 8. Точный математический анализ разработан в настоящее время Р. Н. Fowler'ом <sup>1)</sup>, и здесь я намереваюсь дать для простоты только приближенные описание и расчет.

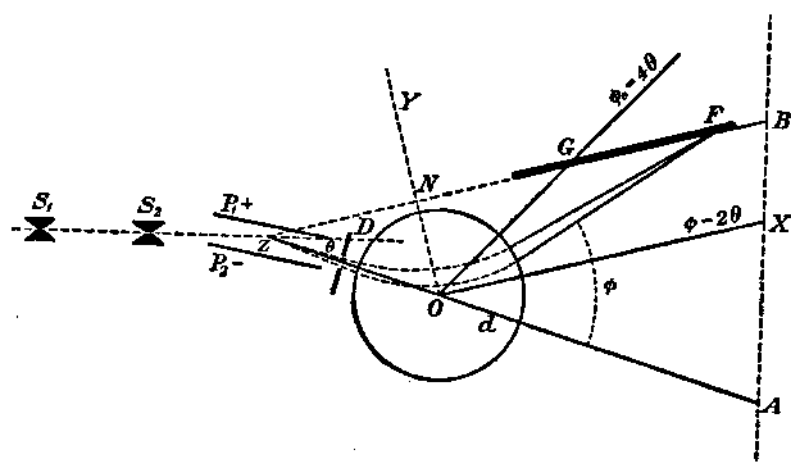


Рис. 8. Схема «массового спектрографа».

Лучи, пройдя заднюю поверхность катода, проходят через две очень узких параллельных щели специальной конструкции  $S_1 S_2$ . Получающийся в результате этого тонкий лентообразный луч распягивается в электрический спектр посредством параллельных пластинок  $P_1 P_2$ . После выхода из электрического поля  $P_1 P_2$  лучи можно считать, в первом приближении, выходящими из мнимого источника  $Z$ , находящегося на половине пути через электрическое поле по линии  $S_1 S_2$ . Группа этих лучей отбирается посредством диафрагмы  $D$  и направляется между параллельными полюсами магнита. Для простоты полюса приняты за круглые, поле между ними за однородное и так направленное, чтобы изогнуть лучи в направлении, противополо-

<sup>1)</sup> Aston and Fowler, Phil. Mag., 1922.

ложном тому, в котором изогнуло его предыдущее электрическое поле.

Если  $\theta$  и  $\varphi$  суть углы (взятые алгебраически), на которые пучек лучей, проходящий через диафрагму, отклоняется, проходя через поля силы  $X$  и  $H$ , тогда

$$\theta v^2 = lX \frac{e}{m} \dots (1), \text{ и } \varphi v = LH \frac{e}{m} \dots (2),$$

где  $l, L$  — суть длины путей лучей в полях. Уравнение (1) справедливо только для малых углов, но достаточно точно на практике. Из этого следует, что в пределах небольшого изменения угла  $\theta$  отбираемых диафрагмой лучей,  $\theta v$  и  $\varphi v$  — постоянны для всех лучей данного  $\frac{e}{m}$ , откуда:

$$\frac{\delta \theta}{\theta} + \frac{2\delta v}{v} = 0, \text{ и } \frac{\delta \varphi}{\varphi} + \frac{\delta v}{v} = 0,$$

так что  $\frac{\delta \theta}{\theta} = \frac{2\delta \varphi}{\varphi},$

когда скорость меняется в группе лучей данного  $\frac{e}{m}$ .

Для того, чтобы показать возможно простейшим образом, как это отношение может быть употреблено для фокусирования, предположим, что углы (преувеличенные на рисунке) малы и что магнитное поле действует, как сконцентрированное в центре  $O$  полюсов. Если расстояние  $ZO = b$ , группа выделенных диафрагмой лучей будет растянута в точке  $O$  на ширину  $b\delta\theta$ , а на большем расстоянии  $r$  ширина будет

$$b\delta\theta + r(\delta\theta + \delta\varphi) \text{ или } \delta\theta \left[ b + r \left( 1 + \frac{\varphi}{2\theta} \right) \right] \dots (3)$$

Так как электрическое и магнитное отклонения происходят в противоположных направлениях,  $\theta$  — отрицательный угол. Можно обозначить  $\theta = -\theta'$ . Тогда, если  $\varphi > 2\theta'$ , выражение (3) будет превращаться в нуль при значении  $r$ , даваемом уравнением

$$r(\varphi - 2\theta') = b \cdot 2\theta'.$$

Это уравнение оказывается практически правильным для больших круглых полюсных наконечников.

По отношению к осям  $OX, OY$  фокусы будут в точках  $r \cos(\varphi - 2\theta'), r \sin(\varphi - 2\theta')$ , или  $r, b \cdot 2\theta'$ ; так что в первом приближении, независимо от полей, при определенном положе-

нии диафрагмы, все фокусы будут лежать на прямой линии  $ZF$ , проведенной через  $Z$  параллельно  $OX$ . Для целей вычисления  $G$  — изображение  $Z$  на  $OY$  — очень удобная точка, так как здесь  $\varphi$  равен  $40'$ . Ясно, что фотографическая пластинка, обозначенная на рисунке толстой линией, будет находиться в фокусе для значений  $\frac{e}{m}$  на протяжении достаточно большом для точного сравнения масс.

**34. Оптическая аналогия.** Уяснение принципа устройства аппарата можно облегчить предположением, что мы имеем пучек белого света, и электрическое и магнитное поля суть стеклянные призмы, отклоняющие свет в противоположных направлениях. Система щелей действует, как коллиматор. Если стекло первой призмы имеет коэффициент рассеяния в два раза больший, чем у второй, неоднородность лучей света вызовет расхождение пучка, идентичное с тем, которое вызывается неоднородностью (по отношению к скорости) в случае положительных лучей. Ясно, что, если сделаем угол преломления второй призмы более, чем в два раза больший, чем у первой призмы, в  $F$  появится ахроматическое изображение.

Так как в нашем приборе имеется тесная аналогия с обыкновенным спектрографом и получается «спектр», зависящий только от массы, он и был назван «массовым спектрографом», а производимый им спектр — «массовым спектром». Он обладает одним значительным преимуществом перед оптическим спектрографом, так как, хотя мы и никоим образом не можем изменить отношение рассеяний, мы можем сделать преломление таким, какое нам угодно, изменяя  $X$  и  $H$ , и таким образом получить желаемую длину спектра на фотографической пластинке.

**35. Разрядная трубка.** Рисунок 9 представляет из себя грубую схему устройства массового спектрографа при употреблении его для анализа положительных лучей, получаемых обыкновенным методом в разрядной трубке. Разрядная трубка  $B$  представляет из себя обыкновенную рентгеновскую трубку 20 см. диаметром. Анод  $A$  сделан из алюминиевой проволоки 3 мм. толщины и окружен концентрически изолированной алюминиевой трубкой 7 мм. ширины для защиты стеклянных стенок, как в трубке Lodge'a.

Алюминиевый катод  $C$ , 2,5 см. ширины, имеет вогнутую форму с радиусом кривизны около 8 см. и помещается в горле

трубки — такая форма и положение были приняты после короткого предварительного исследования<sup>1)</sup>. Для того, чтобы защитить противоположный конец трубки, который был бы немедленно расплавлен под действием очень концентрированного пучка катодных лучей, был помещен кварцевый шарик *D*, диаметром около 12 мм., как указано на рисунке. Употребление кварца в качестве антикатада имеет то большое преимущество, что позволяет свести до минимума образование нежелательных рентгеновых лучей. Катод отведен к земле.

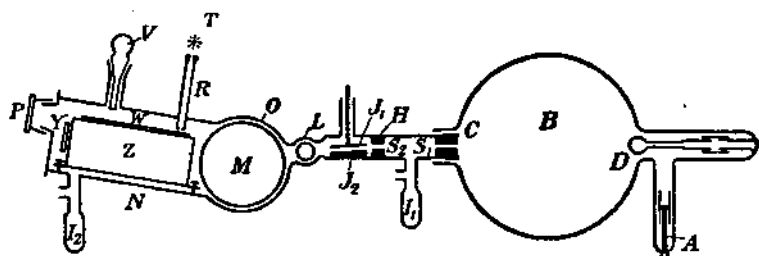


Рис. 9. Массовый спектрограф

Разряд производится посредством большой индукционной катушки, приводимой в действие ртутным прерывателем; от 100 до 150 ватт проходят через первичную обмотку, трубке же подается от 0,5 до 1 миллиампера при потенциалах от 20.000 до 50.000 вольт. Вследствие специальной формы и положения электродов, особенно же анода, трубка действует превосходно, являясь сама и выпрямителем.

Установка катода видна из рисунка 10, который показывает часть аппарата в его деталях.

Горло трубки коротко обрезано и прикреплено при помощи сургуча к плоскому латунному ободку *E*, который является началом кольцеобразного промежутка между широкой внешней трубкой *F* и внутренней трубкой, несущей катод. Концентрическое положение трубки обеспечивается тремя маленькими латунными ушками, не показанными на чертеже. Сургучное соединение предохраняется от расплавления циркуляцией холодной воды по медной трубке *G*, показанной на чертеже в разрезе.

Анализируемый газ впускается в кольцеобразный промежуток и, таким образом, в разрядную трубку при помощи соединенной с *F* боковой трубки *Q*, обозначенной пунктиром.

<sup>1)</sup> Aston, Proc. Camb. Phil. Soc., 19, 317. 1919.



Разрежение производится ртутным насосом Gaede через подобную же трубку на противоположной стороне. Назначение этого устройства заключается в том, что пространство позади катода является единственной частью разрядной трубки, где газ не находится под действием чрезвычайно высокого потенциала. Если место входа или выхода газа находится где-нибудь перед катодом, то, если не принять специальных предосторожностей, разряд часто происходит через насос или через газовый резервуар. Такие специальные предосторожности раньше делались посредством добавочных катодов в канале трубки,

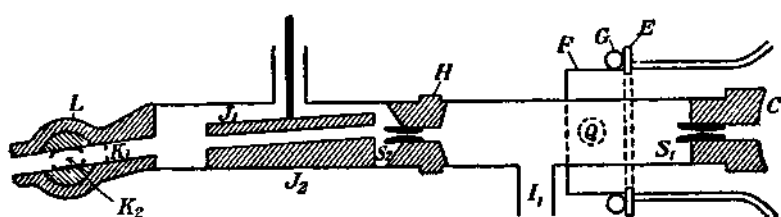


Рис. 10. Установка катода массового спектрографа

но настоящее устройство, несмотря на то, что газ достигает разрядной трубки только путем диффузии, является вполне удовлетворительным, обладая еще тем преимуществом, что дает возможность разобрать трубку, сломав только одно сургучное соединение.

**36. Система щелей.** Очень узкие щели, употребляемые в этом аппарате, были сделаны сравнительно легко следующим способом: в цилиндре из чистого алюминия около 10 мм. длины и 5 мм. диаметром было тщательно просверлено отверстие в 1 мм. диаметром. Получившаяся толстостенная трубка затем полируется и подвергается ковке на наковальне, пока круглое отверстие не станет щелью около 0,3 мм. шириной. Продолжая этот прием, можно получить щель сколь угодно узкую, дающую максимум сопротивления прохождению газа, но ее большая глубина чрезвычайно затрудняет подгонку пары.

Раскованная трубка помещается затем между V-образными кусками стали и подвергается дальнейшей расковке между этими V-образными стальными кусками по своей середине, пока не достигнута желаемая ширина щели. Практика показала, что наилучшим способом является здесь проковка до тех

пор, пока не придут в соприкосновение стенки трубки, и затем в раскрывании щели до желаемой ширины посредством сильных ударов по трубке, в направлении, перпендикулярном к предыдущим. С небольшой осторожностью можно сделать щели с правильными параллельными сторонами почти с любой степенью ширины, при чем ширина в 0,01 мм. легко достижима. После этой обработки кусок алюминия в силу неправильности формы не годен для аккуратной шлифовки; тогда отверстие заполняют твердым парафином, чтобы туда не попали небольшие частицы металла и т. п., которые не могли бы быть удалены оттуда вследствие формы отверстия, и подтачивают с наружи на конус до тех пор, пока кусок в точности не подойдет к установке. Парафин легко удаляется нагреванием и растворением. Центр катода имеет отверстие 3 мм. диаметром, задняя сторона которого выточена на конус для совпадения с одной из образцовых щелей  $S_1$ . Задняя сторона катода вделана герметически в латунную трубку 2 см. диаметром, другой конец которой имеет латунную втулку  $H$ , которая также имеет конусовидное отверстие, куда входит вторая щель  $S_2$ . Обе щели, которые приблизительно имеют 0,05 мм. ширины при 2 мм. длины, могут быть установлены точно параллельно при помощи их дифракционных изображений. Пространство между щелями, находящимися на расстоянии около 10 см. одна от другой, поддерживается разреженным до крайней степени при помощи трубки с древесным углем  $J_1$ . При таком устройстве не только потеря лучей через столкновение и нейтрализацию сводится до минимума, но и всякий заметный ток газа из разрядной трубки в камеру уничтожается совершенно.

**37. Электрическое поле.** Растягивание неоднородной ленты лучей, созданной щелями, в электрический спектр происходит между двумя параллельными плоскими латунными поверхностями  $J_1, J_2$ , 5 см. длины, поддерживаемых на расстоянии 2,8 мм. одна от другой, при помощи стеклянных вставок, при чем вся система укреплена неподвижно в латунной трубке в указанном положении. Нижняя поверхность, выточенная из сплошного цилиндра, пригнана к трубке и соединена с нею и с землею. Верхняя поверхность представляет из себя толстую латунную пластинку, которой можно сообщать желаемый потенциал 200—500 вольт посредством батареи маленьких аккумуляторов. Для того, чтобы сдвинуть пластинки насколько

возможно ближе одна к другой, они наклонены на половину угла среднего наклона луча той части спектра, которая выделяется диафрагмами. Диафрагм имеется две: одна,  $K_1$  — продолговатое отверстие в полированной латунной пластинке, — помещена перед второй двигающейся диафрагмой  $K_2$ , которая вделана в отверстие тщательно укрепленного крана  $L$ . Назначение первой диафрагмы состоит в том, чтобы не дать возможности лучам ударяться о смазанную салом поверхность втулки крана, когда последняя повернута. Перемена ширины диафрагмы производится двумя квадратными отверстиями, проходящими одно за другим при повороте крана, причем то, что они лежат в разных плоскостях, не имеет значения. Когда кран полностью открыт, как это изображено на рис. 10, ширина проходящего пучка лучей является максимальной, и она может быть уменьшена до желаемой величины поворачиванием втулки, становясь нулевой раньше, чем саловая поверхность подвергнется действию лучей. Помимо этого кран служит для того, чтобы отделять камеру от разрядной трубки, так что последняя не наполняется воздухом всякий раз, когда первая открывается для перемены пластинки.

**38. Магнитное поле.** Пройдя через диафрагмы, лучи проходят между полюсными наконечниками  $M$ , магнита Du Bois, имеющего 2500 оборотов. Концы этих наконечников — круглые, 8 см. диаметром, поддерживаются на расстоянии 3 мм. один от другого при помощи латунных вставок. Цилиндрические полюсные наконечники впаяны в латунную трубку  $O$ , которая составляет часть камеры  $N$ . Когда последняя установлена, в своем положении, полюсные наконечники укрепляются при помощи винтов на плечах магнита, и, таким образом, получается сооружение с большим весом и прочностью, так что оно является превосходным основанием для всего аппарата. Ток для магнита получается от специальной батареи больших аккумуляторов. Если на пластинках потенциал электрического поля 300 вольт, водородные линии появляются при токе около 0,2 ампера, а при увеличении тока до 5 ампер, что дает практически насыщение, появляются линии ртути с одним зарядом. Разряд защищен от рассеянного поля магнита обычными пластинками из мягкого железа.

**39. Камера.** Самый корпус камеры  $N$  сделан из толстой латунной трубки 6,4 см. диаметром, приделанной к поперечной

трубке *O*, содержащей полюсные наконечники. Конструкция держателя пластинок обозначена в боковом изображении на рис. 9 и в прямом — на рис. 11. Лучи после отклонения в магнитном поле проходят между двумя вертикальными заземленными латунными пластинками *Z, Z*, расстояние между которыми около 3 мм. и, наконец, достигают фотографической пластинки через узкую щель 2 мм. ширины, 11,8 см. длины, прорезанную в горизонтальной металлической пластинке *X, X*. Три латунные пластинки, образующие *T* — образную фигуру, пригнаны, друг к другу и приведены в надлежащее положение тремя винтами на каждом конце; один из верхних с правой стороны на рис. 11 — опущен.

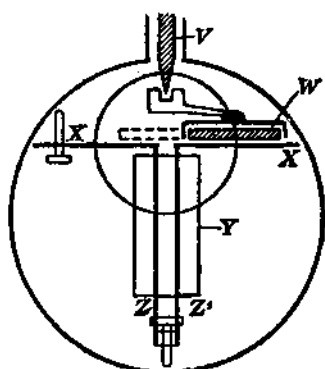


Рис. 11. Держатель пластинок камеры

Пластины *Z, Z* служат для защиты лучей полностью от всякого случайного электрического поля, даже того, которое возбуждается самой фотографической пластинкой, заряжающейся на протяжении нескольких миллиметров в точках удара частиц.

Фотографическая пластинка *W*, представляющая из себя полоску в 2 см. ширины, отрезанную от пластинки  $5 \times 4$ , поддерживается на своих концах двумя узкими поперечными пластинками, которые поднимают ее слегка над пластинкой *X, X*. Обыкновенно она лежит справа от щели, как показано на рисунке, а для экспозиции передвигается параллельно самой себе

сверху щели, посредством особого рода двойных щипцов, снабженных проволоочными клещами, которые схватывают концы пластинки, как указано. Этим механизмом, который не показан в деталях, управляют посредством стержня *V*, действующего через стеклянный шлиф. *Y* — маленький вишнево-красный экран.

Для установки держателя пластинок таким образом, чтобы чувствительная поверхность была возможно ближе к плоскости фокуса, служила серия экспозиций ярких водородных линий с различными магнитными полями на большой пластинке, помещенной в пустой камере с небольшим наклоном к вертикали. В этих случаях действительные следы действия лучей могли быть видны, и могло быть определено место точек максимума концентрации. Окончательная установка была сделана при помощи

опытов и была чрезвычайно упоминательной, т. к. необходимо было впускать воздух и вставлять новую пластинку после каждого небольшого изменения в положении нивелирующих винтов.

**40. Производство опыта.** После того, как пластинка была высушена в течение ночи в высоком вакууме, весь аппарат выкачивался насколько возможно насосом с открытым краном  $L$ .  $I_1$  и  $I_2$  затем отделяются от насоса кранами и погружаются в жидкий воздух на час или около того. Затем электрическое поле, которое может меняться от 200 до 500 вольт, возбуждается, и через магнит пускается небольшой ток, достаточный для того, чтобы яркое пятно от молекул водорода показалось на виллемитовом экране  $Y$ , где его можно наблюдать через стеклянную пластинку на задней стороне крышки  $P$ . В то же время ток газа, насос и индукционная катушка начинают действовать так, чтобы привести разрядную трубку в желаемое состояние.

Когда все это установится,  $J_1$  — отводят к земле, чтобы помешать лучам достигнуть камеры, когда пластинка двигается над щелью к своему первому положению, что можно наблюдать через  $P$  при помощи лампы с недействующим на пластинку светом. Ток в обмотке магнита доводится до желаемой величины и устанавливается диафрагма, ток в катушке на мгновение прерывается, когда  $J_1$  сообщается желаемый потенциал, и экспозиция начинается. В продолжении этого, а лучше всего и в начале и в конце, свет от лампы  $T$  пускается на несколько секунд по трубке  $R$  (рис. 9), концы которой имеют два маленьких круглых отверстия. Нижнее отверстие находится очень близко к пластинке, так что образуется точка или резкое круглое пятно, от которого и могут быть произведены измерения линий.

Экспозиция может продолжаться от 20 секунд, в случае водородных линий, до 30 минут и более, при чем 15 минут бывает обыкновенно достаточно. Как только экспозиция закончена, вышеуказанная процедура повторяется, и пластинка передвигается во второе положение. Таким путем можно получить шесть спектров на одной пластинке, после чего  $L$  закрывается,  $I_2$  — отогревается, и воздух впускается в камеру. Крышка  $P$ , которая пришлифована, теперь может быть удалена, а пластинка схвачена и вынута при помощи специальных щипцов. Свежая пластинка затем немедленно вставляется,  $P$  помещается на свое место, и воздух в камере опять вы-

качивается, в каком состоянии все это и оставляется до следующего опыта.

**41. Форма спектральных линий.** — Вследствие формы употребляемых щелей, пятно, получающееся на фотографической поверхности, когда неотклоненные лучи проходят через такую систему щелей и падают нормально к пластинке, имеет приблизительно вид, как показано на рис. 12 (а). Когда они падают на пластинку под углом, изображение будет растянуто в одном направлении, как *b* (рис. 12). Это и было бы действительной формой изображения, если бы отклонения средних и крайних лучей (т. е. лучей, образующих центр и края пучка) были одинаковы. Это справедливо для магнитного поля, т. к.

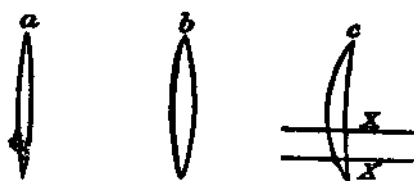


Рис. 12. Форма спектральных линий.

каждый луч пересекает то же самое число линий сил; но это не так в случае электрического отклонения. Отчасти вследствие того, что пластинки  $J_1 J_2$  — прямоугольные, а отчасти вследствие рассеянного поля между заряженной пластинкой  $J_1$  и заземленной трубкой, в которой она установ-

лена, крайние лучи, проходящие диагонально, будут отклонены более, чем средние лучи, и пятно примет форму, изображенную на рис. 12 (с). Выпуклая сторона будет в направлении магнитного отклонения, т. к. оно противоположно отклонению, которое произвело изгиб. Изображение на пластинке будет составлять часть этой фигуры, падающую через узкую щель в  $X, X'$ ; а так как аппарат не в точности симметричен, то получающееся изображение будет частью этой фигуры, лежащей между линиями  $X, X'$  на рис. 12 (с).

**42. Распределение массового спектра по фотографической пластинке.** — Для того, чтобы изучить положение фокуса  $F$  (рис. 8) на пластинке, соответствующее различным значениям эффективной массы  $m$  при постоянных  $X$  и  $H$ , предположим, что достигнуто совершенное фокусирование и возьмем один средний луч. Если  $R$  — радиус кривизны пути луча с эффективной массой  $m$  в магнитном поле и  $d$  — радиус поля, то  $\tan \frac{1}{2} \varphi = \frac{d}{R}$ . Но  $X$  и  $\theta$  — постоянны, следовательно, и  $mv^2$  должно быть постоянным, так что радиус кривизны в магнитном поле будет меняться, как  $\sqrt{m}$ . Мы можем следовательно написать:

$$\operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi = \sqrt{\left( \frac{m_0}{m} \right)} \dots \dots \dots (4),$$

где  $m_0$  — постоянная, которую можно считать за массу, отклоняемую при условиях опыта под прямым углом в магнитном поле.

Затем, если  $ON$  — длине перпендикуляра, опущенного из центра магнитного поля на  $ZF$ , мы обозначим через  $p$  (постоянное), тогда

$$NF = p \operatorname{cotg} (\varphi - 2\theta) \dots \dots \dots (5)$$

Соединяя (4) и (5) мы получим выражение для  $\frac{NF}{p}$  через  $m_0$  и  $m$ . Это выражение сложное<sup>1)</sup>, но можно показать, что его дифференциал будет равен нулю, когда  $\operatorname{tang} \frac{1}{2} \varphi = \operatorname{tang} 2\theta$ . Таким образом, мы будем иметь на массовой шкале линии приблизительно при  $\varphi = 4\theta$ .

Это линейное соотношение было замечено экспериментально в самом начале, и хотя в то время оно не было объяснено, но очень помогло в смысле легкости и точности определений  $m$ .

То, что действительно измеряется — это расстояние между сделанным при помощи лампочки пятном на фотোগрафической пластинке, называемым фиксированной точкой<sup>2)</sup>, и фокусным изображением  $F$ . Назовем это расстояние  $D$ .  $D$  и  $NF$  различаются на постоянную  $k$  — около 5,4 см. в этом аппарате, — так что отношение между  $D$  и  $m$  имеет вид —  $D = f\left(\frac{m}{m_0}\right)$ , где  $f$  есть функция, в которой все коэффициенты  $p$ ,  $k$  и  $\operatorname{tang} 2\theta$  — геометрические константы, а поле влияет только на  $m_0$ . Из этого непосредственно следует, что, пока аппарат в порядке, — если  $D$  и  $D_2$  суть расстояния от фиксированной точки до двух каких либо точек на пластинке и  $m_1$  и  $m_2$  — соответствующие массы для данных значений  $D_1$  и  $D_2$ , — отношение  $\frac{m_1}{m_2}$  будет одним и тем же на всякой фотографии.

**43. Практический метод определения эффективной массы частицы из положения ее линии на фотографии.** — Вышеописанное математическое исследование представляет интерес, так как объясняет полученные результаты, но действительное определение масс из массовых спектров

<sup>1)</sup> Loc. cit. — <sup>2)</sup> См. стр. 58.

есть чисто эмпирический процесс, состоящий в сравнении положений линий, соответствующих неизвестным массам, с положением известных линий. Единственное предположение, данное в конце предыдущего параграфа, может быть проверено опытом при помощи таких методов, как описано на стр. 61, или даже еще более основательно в специальном случае отношения  $\frac{2}{1}$  при помощи известных массовых отношений, как  $O_2|O$ ,  $O|O^{++}$  и  $C|C^{++}$ .

В начале работы, для сравнения со всеми остальными, служили линии, даваемые частицами элементов и соединений, относительные массы которых были известны с точностью такого порядка, к какому мы стремились. Порядок опыта был следующий. Серия спектров была, предположим, снята со смеси  $CO_2$  и  $CH_4$  в разрядной трубке. Применение в предыдущих опытах параболического метода анализа, привело к ожиданию, что будут замечены линии 6— $C^{++}$ , 8— $O^{++}$ , 12— $C$ , 16— $O$ , 28— $CO$ , 32— $O_2$ , 44— $CO_2$ , а также будет серия углеводородных линий между 12 и 16,  $CH$ ,  $CH_2$  и  $CH_3$ , которые можно считать за известные. Спектр выбирается таким, чтобы содержать сколь возможно больше известных линий, и их массы  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ , соответственно расстояниям линий от фиксированной точки, наносятся на кривую. Это наша первая „калибровочная кривая“ — по необходимости не совсем точная, вследствие промежутков между точками. Затем снимается второй спектр, в котором те же самые линии появляются в другом месте, т. е. изменением магнитного поля мы можем переместить их куда нам угодно, и измеряется новый ряд расстояний от фиксированной точки.

Эти расстояния переводятся теперь на массы (более уже не целые)  $m_1'$ ,  $m_2'$ ,  $m_3'$  — посредством предыдущей кривой.

Предположим, что кривая вполне точна и что соблюдается такой закон:  $\frac{m_1'}{m_1} = \frac{m_2'}{m_2} = \frac{m_3'}{m_3} = r$ , где  $r$  — мера изменения в  $m_0$ , как указано в вышеизложенной математической теории. На практике найденные отношения оказались совпадающими с этими, так что среднее значение  $r$  является вполне надежным. Известные массы, умноженные на эту величину, теперь дадут новый ряд точек на первоначальной кривой. Продолжая этот процесс, все значительные промежутки между точками на кривой могут быть заполнены и точность ее деления может быть доведена до желаемой степени.



---

Полученная таким образом калибровочная кривая дает возможность, если нам известно, какой массе соответствует хотя бы одна линия, определить массы, соответствующие всем остальным линиям на пластинке, а так как в каждом спектре имеется несколько известных, так называемых, контрольных линий, определение можно сделать с большой точностью. На практике все эти определения оказались вполне надежными, пока геометрические константы аппарата остаются неизменными.

Вследствие линейного отношения при  $\varphi = 45^\circ$ , действительная кривая является почти прямой для значительной части ее длины. Это позволяет принять, в случае надобности, следующий метод. Принимается линейная зависимость и составляется таблица поправок посредством контрольных линий, и эти поправки, как полученные из наблюдаемых смещений, дают в точности линейное соотношение с массой. Вычерчивается кривая поправок (очевидно параболическая), из которой определенная поправка для всякого смещения может быть получена, и масса, соответствующая этому смещению, вычислена по простой пропорции.

В связи с употреблением контрольных линий можно подумать, что трудно узнать, которая из линий на пластинке соответствует известной массе, т. к. все они похожи одна на другую. Небольшое размышление покажет, что эта же трудность появляется и в случае стандартных линий спектра железа и в случае звезд на небе, однако, ни для спектроскописта, ни для астронома не представляет ни малейшей трудности это определение, т. к. неправильность в нем поведет в большинстве случаев к ошибке такой большой, что немедленно привлечет внимание. Это сравнение может быть не совсем правильно для линий массовых спектров, т. к. они до некоторой степени изменяют свою относительную интенсивность, но в обыкновенных случаях, как углеводороды и ртуть, это отождествление линий после небольшой практики является таким же легким делом, как разыскание Полярной звезды или  $D$ -линий в спектре натрия.

**44. Сравнение масс методом „совпадения“.** — Метод определения масс частиц из положения их линий, описанный в предыдущем параграфе — прост и непосредствен. Он также имеет то большое преимущество, что не требует точного знания численных величин электрического и магнит-

ного полей. Необходимо только, чтобы эти поля были постоянны в продолжении экспозиции, и даже, если это постоянство и не вполне совершенно, изменение в положении одинаково коснется как известных, так и неизвестных линий, и таким образом, не введет серьезной ошибки в полученные результаты. Однако, есть другой метод сравнения масс, который не требует знания, ни теоретического, ни эмпирического, отношения между эффективной массой и измеренным смещением. Этот метод не зависит от калибровочной кривой, и таким образом, является ценным подтверждением результатов, полученных при ее употреблении. Он основывается на следующих рассуждениях:—

Предположим, что мы желаем сравнить неизвестную массу  $m'$  с известной массой  $m$ . Массовый спектр берется при таких полях  $X$  и  $H$ , чтобы масса  $m$  давала линию в определенном месте на пластинке. Силу полей меняют до тех пор, пока линия, образуемая неизвестной массой  $m'$ , не придет на то самое место на пластинке, которое прежде занимало линией, соответствующей  $m$ . Следы действия лучей в этих двух случаях должны быть идентичными, поэтому, если  $X'$ ,  $H'$  суть новые значения полей, из уравнений (1) и (2)<sup>1)</sup> следует, что

$$\frac{m'}{m} = \frac{X}{X'} \cdot \left(\frac{H'}{H}\right)^2.$$

Теперь необходимо только измерить одно из полей, если мы держим другое постоянным, а поэтому  $H$ , которое не может быть точно измерено или воспроизведено, поддерживается постоянным, а  $X$ —измеряется. Для последней цели необходимо только измерить потенциалы, приложенные к пластинкам  $P_1$ ,  $P_2$ , что может быть сделано легко и с большой точностью.

В качестве примера можно указать на то, что положение, занимаемое линией углерода (12) с потенциалом на пластинках в 320 вольт, будет в точности совпадать с положением линии кислорода (16) с потенциалом в 240 вольт при постоянном магнитном поле. Все эти совпадения получены, в пределах ошибки опыта, независимо от места на пластинке.

Методы, основанные на измерении изменения поля  $X$  при постоянном  $H$ , практически имеют некоторые недостатки. Первый и наиболее очевидный состоит в том, что всякое небольшое изменение в напряжении магнитного поля между двумя

<sup>1)</sup> См. стр. 50.

экспозициями поведет к определенной ошибке, которая вавое больше процентного изменения в напряжении поля, так как в уравнение входит квадрат последнего. Второе возражение относится к интенсивности. Если сравнить метод «парабол» с массовым спектрографом, можно заметить, что последний фокусирует в одну точку все лучи, которые в первом методе образуют небольшую часть дуги параболы. Длина отрезка дуги определяется углом проходящего электрического спектра, т.-е. шириной диафрагмы. Его положение на параболе можно изменять по желанию, потому что, как это видно из рис. 4, стр. 32, чем больше мы сделаем  $X$ , т.-е. чем больше энергия отбираемого пучка лучей при постоянном  $\theta$ , тем ближе элемент дуги будет к оси  $OY$ , и его расстояние от этой оси будет обратно пропорционально  $X$ . Также сколько бы парабол мы ни рассматривали и сколько бы мы их ни перемещали изменением  $H$ , пока  $X$  — постоянно, соответствующие элементы парабол будут лежать на линии, параллельной  $OY$ . Как это уже было указано <sup>1)</sup>, интенсивность нормальных парабол имеет максимум около вершины параболы  $p$ , где энергия соответствует полному падению потенциала вдоль разрядной трубки и уменьшается в некоторых случаях даже очень быстро в точках, более удаленных от начала. Для того, чтобы получить наибольшую интенсивность в фокусированном пятне, мы должны, следовательно, выбрать  $X$  таким, чтобы выбранный элемент параболы находился около ее вершины. На практике это делается непосредственным наблюдением, на виллемитовом экране, очень яркой линии, даваемой молекулой водорода при различных потенциалах, прилагаемых к пластинкам. Определенное таким образом значение  $X$  должно быть наилучшим и для всех других нормальных линий, так что в обыкновенном методе калибровочной кривой, когда  $X$  поддерживается постоянным, возможно создать условия, при которых все нормальные линии массового спектра будут обладать наибольшей яркостью, в какое бы место пластинки они ни были перенесены изменением магнитного поля.

В методе совпадения из этого очень благоприятного обстоятельства нельзя извлечь пользы, так как при постоянном  $H$  выбранные элементы парабол будут лежать на линии,

<sup>1)</sup> Стр. 33.

---

параллельной ОХ. Мы можем получить оптимум только для более легкой из двух сравниваемых масс. Для более же тяжелой выбранные элементы будут находиться на большом расстоянии от начала параболы и, таким образом, будут обладать меньшей интенсивностью. Неравенство в яркости, вследствие этого эффекта, будет тем больше, чем больше отношение измеряемых масс; оно может быть до некоторой степени исправлено смягчением разрядной трубки при фотографировании частиц с большей массой.

Несмотря на эти недостатки, принцип, лежащий в основе метода совпадения, вероятно наиболее подходит для измерения массовых отношений с наивысшей точностью. Тот факт, что путь лучей один и тот же, для обеих масс, исключает все ошибки, относящиеся к неоднородности полей, и результаты не зависят от каких-либо предположений об отношении самих контрольных линий.

Это единственный метод, приложимый в настоящее время к случаю элементов с массами, сильно различающимися от масс контрольных линий, а модификация его, называемая методом «включения», была успешно приложена к определению масс гелия и водорода <sup>1)</sup>.

**45. Измерения линий.** Точное определение расстояния линий от фиксированной точки представляет из себя физическую задачу, имеющую значительный интерес. Само изображение вызывается фокусировкой лучей, край которых будет резким в месте максимального магнитного смещения (левая сторона пластинок), так что можно ожидать сохранения его резкости, употребляя большую диафрагму, в то время, как другой край будет бледнеть постепенно. Этим путем очень яркие линии будут расширены с правой стороны (аналогично сферическому астигматизму в обыкновенных линиях), но с левой стороны расширение будет следствием только обыкновенного явления ореола.

Относительное значение этих двух видов расширения может быть измерено снятием фотографий с очень маленькой диафрагмой, так как тогда первое будет исключено, а второе может быть оценено сравнением линий различной интенсивности. Найдено, что для обыкновенных отверстий диафрагмы эффект ореола гораздо меньше; это также может быть све-

---

<sup>1)</sup> См. стр. 73.

дено к минимуму употреблением линий приблизительно равной интенсивности, так что наиболее надежные измерения положения линий получены из измерения их левых краев. Это хорошо видно на «включенных» линиях водорода  $\alpha$  и  $\gamma$ , табл. III. В измерениях левой стороны трех линий ( $\alpha$ ) оказалось, что эти линии в действительности вполне симметричны, хотя на глаз этого не видно, вследствие астигматического расширения средней линии, вызванного применением открытой диафрагмы и слишком долгой экспозиции. В ( $\gamma$ ) диафрагма была почти закрыта и экспозиция была лучше подобрана, так что оба края линий резки и их ширина практически одинакова.

Наиболее точные измерения были сделаны при помощи компаратора. Спектр был расположен, насколько возможно точно, параллельно оси прибора, и расстояния между левыми краями линий и фиксированной точкой отсчитывались на стандартной шкале Zeiss'a. Для слабых линий необходимо было употреблять в микроскопе слабый окуляр, а в случае самых слабых линий, наилучшие результаты были получены наложением миллиметровой шкалы на пластинку и измерением расстояния от фиксированной точки до оптического центра линий невооруженным глазом.

**46. Разрешающая сила и точность определения масс.** Беря ширину щелей в  $\frac{1}{25}$  мм. и принимая во внимание размеры настоящего аппарата, можно теоретически показать, что в области  $\varphi = 40$  линии, различающиеся немного менее, чем на 1%, могут быть разделены. На практике в действительности был получен лучший результат, так как прибор способен разделять линии ксенона, которые различаются на  $\frac{1}{130}$ ; это происходит, вероятно, потому, что часть линии, падающая на полосу пластинки, подвергается экспозиции, относится к более узким краям щелей.

Численное соотношение между массой и положением в этой части спектра соответствует смещению в 1,39 мм. для изменения в массе на 1%, так что даже невооруженным глазом точность 1 на 1.000 может быть достигнута.

Хотя по теории и достаточно знать массу только одной линии, чтобы определить при помощи калибровочной кривой массы всех остальных, на практике стараются включить неизвестную линию между известными и, принимают результаты

---

сравнительных измерений только тогда, когда линии очень близки друг к другу. При этих условиях достижима точность до  $\frac{1}{1.000}$ , в благоприятных случаях ее можно даже превзойти.

**47. Порядок описания результатов опыта и номенклатура.** В следующих главах, при описании результатов, полученных с массовым спектрографом, порядок элементов дан, когда возможно, тот, в каком производились опыты. Есть практическая причина для такого порядка, так как в большинстве случаев было невозможно устроить один употреблявшийся элемент раньше, чем следующий был введен. Разрежение и промывка имели мало заметный результат, так как газы казались окклюдированными на поверхности разрядной трубки и исчезали только постепенно при последующем разряде.

Проблема номенклатуры изотопов встала серьезно с тех пор, когда была обнаружена очень сложная природа тяжелых элементов. Было решено принять немного грубую, но определенную и удобную систему обозначения, употребляя химические символы сложных элементов с индексом, соответствующим их массам, напр.,  $Ne^{23}$ ,  $Rb^{87}$ . Целесообразность применения такой системы заключается в том, что, как это доказано, изотопы сложных элементов имеют массы, выражаемые целыми числами.

**48. Линии первого, второго и высших порядков.** На стр. 34 было показано, что частицы, имеющие два заряда, дают параболу, соответствующую эффективной массе, равной половине нормальной массы. Таким же образом частица с тремя зарядами будет иметь эффективную массу, равную одной трети и т. д. Эти кажущиеся массы будут заметны на массовом спектре, как линии, соответствующие простой дроби от действительной массы, произведшей их. В этом случае удобно позаимствовать номенклатуру оптики и назвать линии, даваемые частицами с одним, двумя и многими зарядами — соответственно линиями первого, второго и высших порядков. Так, например, молекула кислорода дает линию первого порядка с массой в 32, а атомные линии первого и второго порядков с массами в 16 и 8.

Эмпирическое правило, что молекулы дают только линии первого порядка <sup>1)</sup> очень полезно, помогая различать атомы и соединения молекул с той же кажущейся массой. Некоторые из данных ниже результатов <sup>2)</sup>, однако, показывают, что

---

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, p. 54. — <sup>2)</sup> См. стр. 80.

---

иногда это правило не соблюдается, так что вывод, сделанный из него, не может считаться абсолютно верным.

**49. Отрицательные массовые спектры.** Было упомянуто, что положительные лучи могут получить отрицательный заряд благодаря захвату электронов при столкновениях в узком катодном канале аппарата Thomson'a, и, таким образом, образовывать параболы в квадрантах, противоположных тем, в которых находятся нормальные параболы. Система щелей массового спектрографа специально назначена для исключения таких столкновений, насколько возможно путем разрежения пространства между щелями. Если прекратить разрежение этого промежутка и, изменить нормальное направление электрического и магнитного полей на обратное, — возможно с небольшим ущербом для резкости линий фотопрографировать массовый спектр отрицательно заряженных частиц. Такие отрицательно заряженные частицы образуются только у элементов или соединений, обладающих заметными электроотрицательными свойствами. Очень немного сделано в этой интересной области, но некоторая двусмысленность в истолковании результатов, даваемых хлором, удовлетворительно освещается при ее помощи.

---

## ГЛАВА VI

### Анализ элементов

**50. Порядок описания результатов.** В этой главе и в следующей даны экспериментальные результаты, полученные от большого числа элементов, которые подвергались анализу для определения их состава. Эта глава рассматривает те элементы, которые, благодаря их летучести или способности образовывать летучие соединения, могут быть изучены обыкновенным методом разрядной трубки. Анализ, даваемый во всех этих случаях, получен при помощи массового спектрографа.

В главе VII будут даны результаты, полученные при анализе тех элементов — металлов — положительные лучи которых могут быть получены специальными методами. Здесь анализы были осуществлены несколькими различными методами.

Последовательность элементов в этих двух главах такова, в какой были получены результаты, за исключением никкеля, который включен в первую группу, хотя его массовый спектр был получен после спектра других металлов.

**51. Кислород (Ат. вес 16.00) и углерод (Ат. вес 12).** На массовом спектре все измерения относительны и, таким образом, всякий известный элемент может быть взят за стандарт. Естественно, что таким стандартом выбирается кислород. Его молекула и атомы с одним и двумя зарядами дают линии соответственно массам 32, 16 и 8. Чрезвычайно точные целые отношения между атомными весами кислорода и углерода являются сильным подтверждением того, что оба они «простые» элементы и до сих пор не было обнаружено ничего, противоречащего этому предположению. Непосредственное сравнение C — линии (12) и CO — линии (28) с вышеуказанными стандартами показало, что правило целых чисел и аддитивный закон справедливы в пределах точности измерений, т. е. одной части на тысячу; и это дает стандарты  $C^{++}$  (6), C (12), CO (28) и  $CO_2$  (44). Многие из этих линий могут быть замечены на спектре, воспроизведенном на табл. III. Соединения углерода



и водорода дают две ценных и легко различимых группы контрольных линий. Первая группа, которая может быть названа  $C_1$ , содержит пять линий: — 12 —  $C$ , 13 —  $CH$ , 14 —  $CH_2$ , 15 —  $CH_3$ , 16 —  $CH_4$  (или  $O$ ). Это ясно видно на спектре V, табл. III. Когда присутствует водяной пар, а, особенно, когда свежая разрядная трубка употребляется в первый раз, спектр сопровождается линиями 17 —  $OH$ , 18 —  $OH_2$  и иногда линией 19 — возможно соответствующей  $OH_3$ , но всегда очень слабой. Вторая углеводородная или  $C_2$  — группа содержит семь линий: — 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, среди них очень сильную и ценную линию 28 —  $CO$  или  $C_2H_4$ . Эта группа очень хорошо видна на спектре I и II, табл. III. Можно ожидать, что все вышеупомянутые линии будут обнаружены на спектрах, полученных методом обыкновенной разрядной трубки, т. к.  $CO$  или  $CO_2$  обыкновенно прибавляются к исследуемым газам или парам, что содействует плавному течению разряда.

Углеводороды выделяются из сургуча и смазывающего вещества, применяемого в шлифах аппарата.

**52. Неон (Ат. вес 20,20).** Как только было найдено, что аппарат работает удовлетворительно и было получено достаточное количество массовых спектров, содержащих контрольные линии, неон был введен в разрядную трубку. Наилучшие результаты были получены от смеси окиси углерода и неона, содержащей около 20% последнего газа.

Две линии первого порядка и две второго — соответствовавшие неону — все оказались годными и хорошо размещенными для измерений на полученном массовом спектре.

Следующие цифры все взяты из оригинальных работ <sup>1)</sup>; они представляют из себя результаты измерений, сделанных на двух различных пластинках при употреблении шести различных спектров.

Таблица I

| Первый порядок |           | Второй порядок |           |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| 20,00          | 22,00     | 9,98           | 11,00     |
| 19,95          | 22,01     | 10,02          | 10,99     |
| 19,97 (5)      | 22,00 (5) | 10,00          | 10,99 (5) |

<sup>1)</sup> Aston, Phil. Mag., 39, 454, 1920.

Таблица II

| Первый порядок |           | Второй порядок |       |
|----------------|-----------|----------------|-------|
| 20,00          | 21,90     | 10,01          | 11,06 |
| 19,98          | 22,10     | 9,98           | 10,98 |
| 20,00          | 22,03     | 9,98           | 11,01 |
| 19,90          | 21,98     | —              | —     |
| 19,97          | 22,00 (5) | 9,99           | 11,01 |

Употреблявшийся при этом метод измерения положения линий в соединении с явлением фотопрографического ореола <sup>1)</sup> давал уменьшенные значения для масс, соответствующих очень ярким линиям. Это заметно из определения интенсивной линии—20—дававшей слишком низкое значение для массы. Приведенные выше цифры можно принять за доказательство того, что неон является смесью двух изотопов с атомными весами 20.00 и 22.00 ( $0=16$ ) с точностью приблизительно до одной десятой процента <sup>2)</sup>.

Линии неона двух первых порядков показаны на спектре I табл. III, но, конечно, об их относительной интенсивности нельзя судить по такой полутонной репродукции.

На подлинных негативах интенсивности находятся в хорошем согласии с ожидаемым отношением 9 к 1, что необходимо для соответствия с принятым атомным весом 20,20.

**53. Возможность третьего изотопа неона.** На некоторых из полученных чистейших спектрах в присутствии неона имеется слабый намек на линию, соответствующую массе 21. Это чрезвычайно слабая линия и сначала предполагали, что она означает присутствие третьего изотопа. Теперь считается более вероятным, что эта линия относится к ненормальному гидриду, типа описанного в § 94.

**54. Хлор (Ат. вес 35,46).** Спектры, указывавшие, что этот элемент является смесью двух изотопов, были впервые получены при употреблении хлористого водорода, но так как употребление его было неудобно, вследствие действия на ртуть, он был заменен фосгеном ( $\text{COCl}_2$ ). Спектры II, III и IV

<sup>1)</sup> См. стр. 65.

<sup>2)</sup> Aston, Nature, Nov. 27, 1919; Phil. Mag. 39, 454, 1920.

табл. III воспроизведены с одной из пластинок, снятой, при этом газе. Спектр I воспроизведен для сравнения, он показывает состояние трубки до введения тудя хлористых соединений. Видно, что хлор характеризуется присутствием четырех очень определенных линий в прежде не занятом промежутке направо от  $O_2$  (32). Измерения показали, что эти линии соответствуют в точности массам 35, 36, 37 и 38. На спектре II, табл. III, снятом при слабом магнитном поле, видны слабые линии — 17,5 — и — 18,5 —. Они появляются только тогда, когда введен хлор и, очевидно, являются линиями второго порядка, соответствующими массам 35 и 37. Следовательно хлор есть смесь изотопов, и два из них имеют массы 35 и 37. Подтверждение того, что  $Cl^{35}$  и  $Cl^{37}$  являются главными, если не единственными изотопами, дается сильными линиями 63 и 65 (Спектр. IV, табл. III) соответствующими  $COCl^{35}$  и  $COCl^{37}$ . Линии 36 и 38 естественно приписывают хлористому водороду, соответствующему  $Cl^{35}$  и  $Cl^{37}$  1). Что это предположение правильно, было определено доказано около года тому назад, когда были получены массовые спектры отрицательно заряженных лучей хлора, способом, описанным на стр. 67. На отрицательном массовом спектре, полученном таким способом, можно было заметить только две линии хлора — 35 и 37. Способность образовывать отрицательно заряженные ионы есть чисто химическая характеристика; то, что изотопы одного и того же элемента коренным образом различаются в ней, является совершенно невероятным. Таким образом, можно определенно считать, что линии 36 и 38 не относятся к изотопам хлора.

На многих из полученных спектров хлористых соединений можно заметить очень слабую линию, соответствующую массе 39.

Эту линию можно считать, как произведенную возможным третьим изотопом (который тогда будет изобаром калия). Никакого решения по этому вопросу не было получено из отрицательных массовых спектров, так как они слишком слабы, чтобы можно было заметить линию 39, если бы даже она и присутствовала. Тщательное сравнение интенсивности этой линии и линий 35 и 37 на большом числе пластинок показало заметную вариацию, что говорит скорее против присутствия третьего изотопа. Однако, для освещения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

1) Aston, Nature, Dec. 18, 1919; Phil. Mag, 39, 611, 1920.

**55. Аргон (Ат. вес 39,88 Ramsay, 39,91 Leduc).** — Через трубку была пропущена смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а затем прибавлено около 20% аргона. Главный изотоп элемента можно было сразу заметить по очень сильной линии — 40 — (Спектр VI, табл. III), воспроизведенной во втором и в третьем порядке в 20 и 13.33 (спектр V). Линия третьего порядка очень удобна для измерения, и из нее масса однозаряженного атома найдена равной  $40.00 \pm 0.02$ . Сначала думали, что это единственный компонент, но впоследствии была замечена слабая линия с массой 36, при чем следующие спектры показали, что ее интенсивность находится в определенном отношении с линией 40. Линии с кратными зарядами не дали ничего определенного, вследствие возможного присутствия  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}$ , но вышеуказанное отношение интенсивностей и отсутствие этой линии на спектре до введения аргона дают указания на то, что это действительно изотоп.

Все сомнения по этому вопросу уничтожаются результатами, полученными во время последней работы с криптоном и ксеноном. Аргон всегда присутствовал в большей или меньшей степени в этих опытах и неизменное отношение интенсивности линии 36 к интенсивности сильнейшей линии 40 является вполне удовлетворительным подтверждением первоначального заключения. Присутствия 3% этого легкого изотопа достаточно для понижения атомного веса с 40 до 39,9.

**56. Азот (Ат. вес 14,01).** — Этот элемент не имеет каких либо характерных отличий: его атом не может быть опущен на нашем аппарате от  $\text{CH}_2$ , а его молекула от  $\text{CO}$ . Его линия второго порядка при тщательных измерениях оказалась в точности равной 7, так что очевидно, что это простой элемент, чего и можно было ожидать из его химического атомного веса.

**57. Водород (Ат. вес 1.008) и гелий (Ат. вес 3,99).** В связи с анализом положительных лучей элемент водород представляет особый интерес с многих точек зрения. Его неизменное присутствие в лучах, полученных методом обыкновенной разрядной трубки, независимо от природы употребляемого газа, само по себе является удивительным фактом, даже когда делаются должные допущения о его аномальной силе действия на экраны и пластинки.

Легкость, с которой его яркие линии, особенно молекулярная, могут быть образованы и наблюдаемы — поразительна

и оказалась очень важной для развития и техники массового спектрографа. На выгоду видимого присутствия линии  $H_2$  уже было указано <sup>1)</sup> и это было с успехом применено в исследованиях щелочных металлов, где эти линии служили для указания, когда получены подходящие условия экспозиции <sup>2)</sup>.

Водородный атом (есть легчайшая из наблюдаемых когда либо частиц, несущая положительный заряд, что хорошо согласуется с общепринятой мыслью, что истинный номер Moseley'я этого элемента есть 1. Это означает, что нейтральный атом водорода содержит только один электрон и, следовательно, потеряв его, может приобрести один положительный заряд. Образованная таким образом частица с одним зарядом есть «протон» или первичный атом положительного электричества.

С другой стороны, гелий может потерять два электрона и получить двойной заряд и, на самом деле, его атомы оказываются дважды заряженными, когда их выбрасывают ядра радиоактивных элементов, в виде  $\alpha$  лучей. Тем не менее, несмотря на все попытки получить линию гелия второго порядка — для прямого сравнения с молекулой водорода — ни малейшего намека на это не было замечено на массовых спектрах, хотя не представляет никакой трудности получить его линии первого порядка желаемой интенсивности.

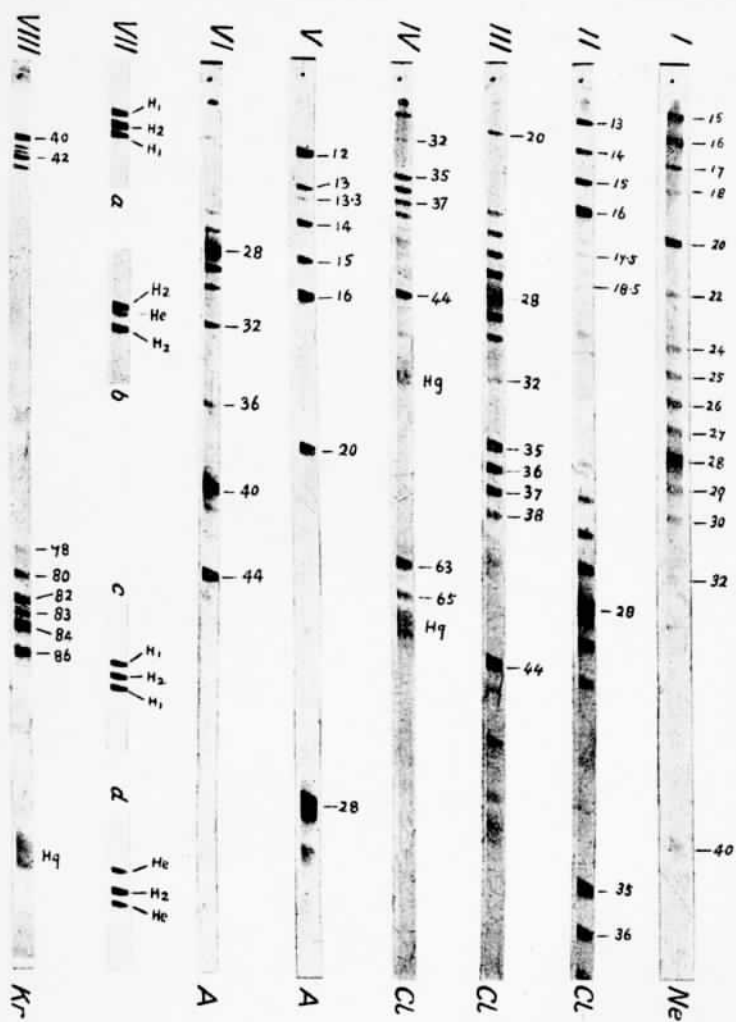
Объяснение этому можно, вероятно, найти в очень высоком ионизационном потенциале — около 80 вольт <sup>3)</sup> — соответствующем отрыванию обоих электронов. Если двухзаряженные атомы гелия образуются в разрядной трубке — а мы имеем основание считать это возможным — вероятность их прохождения через систему щелей и отклоняющие поля без захватывания одного электрона практически ничтожна. Это еще подкрепляется тем фактом, что гелий не поглощается углем и жидким воздухом, так что, когда он присутствует, давление в аппарате имеет стремление подняться до нежелательной степени.

**58. Определения масс атомов водорода и гелия методом „включения“ <sup>4)</sup>.** Определение масс, так далеко удаленных, как эти, от обыкновенных контрольных линий, является особенно трудным, но так как ожидалось, что линии приблизительно будут соответствовать членам геометрической про-

<sup>1)</sup> См. § 39. — <sup>2)</sup> См. § 77. — <sup>3)</sup> Frank and Knipping, Phys. Zeit., 20, 481, 1919; Ver. Deut. Phys. Ges, 20, 181, 1919; и Horton and Davies, Proc. Roy. Soc. 95A, 408, 1919; Phil. Mag. 39, 592, 1920. — <sup>4)</sup> Aston, Phil. Mag. 39, 621, 1920.

грессии — 1, 2, 4, 8, и т. д., высшие члены которой известны, был принят специальный метод, которым отношение двух к одному может быть измерено с достаточной точностью. Были выбраны две батареи аккумуляторов, каждая из которых почти точно имела одинаковую разность потенциалов — около 250 вольт. Потенциалы были сделаны в точности равными посредством вспомогательного аккумулятора и шунта, и при помощи нулевого инструмента это равенство было установлено с точностью до  $\frac{1}{1000}$ . Если экспозиции делать с такими потенциалами, приложенными к пластинкам конденсатора, сначала параллельно, а затем последовательно, при постоянном магнитном поле, все массы, имеющие в точности отношение двух к одному, будут приведены к совпадению на пластинке <sup>1)</sup>. Эти совпадения не могут быть фотопрографически обнаружены на том же самом спектре; но если мы сначала прибавим, а затем убавим немного потенциал — будут получены две линии, между которыми будет включена третья. Например, употребляя газ, содержащий водород и гелий, при постоянном токе в магните в 0,2 ампера, были сделаны три экспозиции с электрическими полями в 250, 500 + 12 и 500 — 12 вольт соответственно. Линия водородной молекулы оказалась симметрически заключенной между парой атомных линий (табл. III, спектр VII, *a* и *c*), показывая в пределах экспериментальной ошибки, что масса молекулы точно вдвое больше массы атома. Когда, после подходящего увеличения магнитного поля, то же самое было сделано с линиями гелия и водородной молекулы, фигура уже не была более симметричной (спектр VII *b*), а также она не была симметричной, когда линия водородной молекулы была включена между двумя линиями гелия (*d*). Оба результата безошибочным образом показывают на то, что масса *He* меньше двойной массы водородной молекулы *H<sub>2</sub>*. Тем же путем *He* был сравнен с *O<sup>++</sup>* и *H<sub>3</sub>* <sup>2)</sup>. Метод разобран на стр. 61. Величины, полученные при его помощи, могут быть подтверждены обыкновенным путем сравнением *He* с *C<sup>++</sup>* и *H<sub>3</sub>* с *He*, эти пары достаточно близки одна к другой для этой цели. Следующая таблица дает значения величин, полученных из наиболее надежных снимков: —

<sup>1)</sup> См. стр. 61. — <sup>2)</sup> См. стр. 75.



Фом. III. Массовые спектры

| Линия                    | Метод                 | Взятая для<br>сравнения масса | Определенная<br>масса          |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| He . . . . .             | { включения<br>прямой | $O^{++} = 8$<br>$C^{++} = 6$  | 3,994 — 3,996<br>4,005 — 4,010 |
| H <sub>2</sub> . . . . . | { включения<br>прямой | $C^{++} = 6$<br>He = 4        | 3,025 — 3,027<br>3,021 — 3,030 |
| H <sub>2</sub> . . . . . | включения             | He = 4                        | 2,012 — 2,018                  |

Из этих чисел можно определенно заключить, что водород простой элемент, и что его атомный вес, определенный с таким согласием и точностью химическими методами, есть действительная масса его атома.

Этот результат ведет к важным теоретическим следствиям, которые будут обсуждены в дальнейшем <sup>1)</sup>.

**59. Трехатомный водород H<sub>3</sub>.** — Присутствие параболы, соответствующей массе 3, было впервые замечено и исследовано J. J. Thomson'ом <sup>2)</sup>. Он пришел к заключению, что эта линия действительно соответствует трехатомному водороду. Простейший способ получения этого вещества состоит в действии катодных лучей на KOH и выкачивании произведенных этим путем газов. Трехатомный водород, употреблявшийся для вышеописанных измерений, был получен этим способом.

Измеренная масса доказывает определенным образом, что частица, соответствующая линии, есть молекула из трех водородных атомов, что независимо было установлено почти в то же самое время химическим путем Wendt'ом и Landauer'ом <sup>3)</sup>.

**60. Криптон (Ат. вес 82,92) и ксенон (Ат. вес 130,2).** — Результаты, полученные для этих элементов, были особенно интересны. Первым пригодным источником этих газов были остатки двух небольших образчиков газа после испарения жидкого воздуха. Оба содержали азот, кислород, аргон и криптон, но ксенон был обнаружен спектроскопически только в одном, и его процентное содержание было крайне ничтожно. Криптон характеризуется замечательной группой из пяти сильных линий с массами — 80, 82, 83, 84, 86 и слабой шестой линией — 78.

<sup>1)</sup> См. § 96. — <sup>2)</sup> J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, p. 116, 1913. —

<sup>3)</sup> Wendt and Landauer, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 930, 1920.



Эта группа изотопов великолепно воспроизводится с тем же самым относительным значением интенсивности во втором и слабее даже в третьем порядке. Группы линий с кратными зарядами дают наиболее надежные значения для массы, так как второй порядок может быть сравнен с  $Ar$  (40), а третий с  $CO$  или  $N_2$  (28) с большой точностью. Необходимо заметить, что один член каждой группы покрывается какой-либо из контрольных линий, но не один и тот же. Одно- и двухзарядные группы изотопов криптона могут быть замечены с правой и с левой стороны спектра VIII, табл. III. Надобно сказать, что криптон первый из исследованных элементов, вне всякого сомнения имеет изотопы, различающиеся только на одну единицу веса.

На пластинках криптона, снятых при сильном магнитном поле, могли быть обнаружены слабые, но несомненные следы линий в области 130. Содержавший ксенон образец газа был подвергнут фракционировке при помощи жидкого воздуха, и последней фракции — несколько кубических миллиметров — было вполне достаточно для воспроизведения линий ксенона безошибочным образом. Пять линий можно различить, но вследствие трудностей точного измерения предварительные значения, впервые опубликованные, на одну единицу ниже настоящих.

Позднее, в марте 1921 г., был получен образец газа, который содержал большое количество ксенона, хотя он ни в коем случае не был свободен от криптона. Этот образец давал великолепные массовые спектры, которые не только служили для исправления величин, данных для пяти открытых ранее изотопов, но также и намечалась возможность существования еще двух изотопов.

Абсолютное положение группы на массовой шкале было удовлетворительно зафиксировано посредством линии второго порядка сильнейшего члена, которая к счастью лежала вне группы линий третьего порядка. Это дало постоянное и точное значение, соответствующее 64,5. Пять сильных линий ксенона соответствовали, следовательно, массам 129, 131, 132, 134 и 136. С левой стороны от первой на многих пластинках видны следы слабого компонента 128. Также и потемнение между линиями 129 и 131 кажется большим, чем это можно ожидать от обыкновенного явления ореола, и подтверждает возможность существования седьмого изотопа 130. Относительная интенсивность линий криптона и ксенона хорошо видна на рис. 17, стр. 115.

**61. Ртуть (Ат. вес 200,6).** Так как этот элемент находится и в аппарате для впуска газа и в насосе Gaede, то очень трудно исключить его совершенно из разряда. К счастью, это не необходимо и не желательно в большинстве случаев, так как ртуть дает ценную контрольную линию и по некоторым неизвестным причинам ее присутствие определенно благоприятствует спокойному разряду в трубке.

Ртуть аномальна по своей способности образовывать с большим количеством зарядов частицы. Изучение ее замечательных парабол<sup>1)</sup> дало сэру J. J. Thomson'у возможность показать, что атом ртути может иметь до восьми зарядов, т.-е. терять восемь электронов. Имеются основания предполагать, что он теряет все восемь электронов сразу, а затем захватывает их опять по одному, давая серию парабол  $200/1$ ,  $200/2$ ,  $200/3$  и т. д. Самая яркая линия — первая, соответствующая атомам, которые захватили все электроны, кроме одного; остальные прогрессивно слабее.

Вследствие большой разрешающей способности марсового спектрографа, можно было сразу заметить, что ртуть это сложный элемент. Ее линии первого, второго, третьего и высших порядков появляются, как серии характерных групп около положения, соответствующего массам 200, 100,  $66\frac{2}{3}$ , и т. д. Некоторые из них могут быть легко различены на воспроизведенных спектрах. Группы второго, третьего и четвертого порядка хорошо видны на спектре VIII, табл. IV. Тщательное изучение группы показывает, что она состоит из сильной линии 202, слабой 204 и сильной группы 197—200, которая не может быть разложена в настоящем аппарате, но которая, по всей вероятности, включает в себе четыре компонента, соответствующие всем целым числам в этом промежутке.

**62. Бор (Ат. вес 10,90). Фтор (Ат. вес 19,00). Кремний (Ат. вес 28,3).** Очень удобно говорить об этих трех элементах вместе. Атомные веса бора и фтора были недавно определены Smith'ом и Van Haagen'ом<sup>2)</sup> с вышеуказанным результатом. Относительно атомного веса кремния существует расхождение во мнениях. Значение по международной таблице указано выше, но Baxter, Weatherell и Holmes считают его около 28,1<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> См. табл. I (3). — <sup>2)</sup> Smith and Van Haagen, Carnegie Inst. Washington Publ. № 267. 1918. — <sup>3)</sup> Baxter, Weatherell and Holmes, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 1194. 1920.

После неудачи с получением линий бора от не совсем чистого водородистого бора, был приготовлен трехфтористый бор из борной кислоты и борнофтористого калия, который дал хорошие результаты. Следуя установившейся практике, он был смешан со значительным количеством  $\text{CO}_2$  перед введением в разрядную трубку. Был сразу получен очень сложный и интересный спектр и было замечено, что этот газ обладает необыкновенным свойством воспроизводить спектры газов, употреблявшихся перед этим в аппарате. Так, например, характерные линии первого и второго порядка криптона были ясно видны, хотя трубка была вымыта и употреблялась много раз после его измерения. Эта способность освобождать газы, которые вошли внутрь стекла разрядной трубки, является без сомнения следствием химического действия фтора, освобождающегося в течение разряда, на кварцевый антикатод и стеклянные стенки. После действия трубки в течение некоторого времени разъедание антикатада было действительно ясно видно, в виде белого налета в наиболее нагреваемой части.

После того, как было получено несколько серий удачных спектров, процент трехфтористого бора во впускаемом газе был увеличен насколько возможно, пока разрядом стало невозможно управлять и трубка не перестала работать. Перед тем, как это случилось, удалось, однако, получить два очень ценных спектра, которые подтвердили изотопическую природу бора. Они воспроизведены один рядом с другим, как они были сняты (спектры I и II) на табл. IV. Линии 10 и 11 без сомнения обе — линии бора первого порядка. Гипотеза, что это могут быть линии неона, освобожденного вышеупомянутым путем, — неприменима в виду их относительной интенсивности и отсутствия сильной линии неона первого порядка. Если бы это и были линии неона, нельзя было бы объяснить хорошо заметные линии 5 и 5,5, которые ни разу еще не были до сих пор получены и которые поэтому являются линиями бора второго порядка. Этот элемент, следовательно, имеет, по крайней мере, два изотопа — 10 и 11. Относительная фотোগрафическая интенсивность линий 5 и 5,5 не находится в согласии с атомным весом, принимаемым 10,9, и это разногласие может быть объяснено присутствием третьего изотопа с весом 12, который может быть замаскирован углеродом, так как еще до сего времени не удалось найти способ исключения углерода из раз-

ряда. Но спектр IV, табл. IV противоречит этому предположению, так как, как это будет показано далее, линия 49, главным образом, если не целиком, соответствует  $B^{11}F_2$ , следовательно, должна быть и линия 50 для  $B^{12}F_2$ . Линия 49 очень сильна, но на месте линии 50 слабые следы могут быть приписаны линии ргупти четвертого порядка. Все это ясно свидетельствует против присутствия третьего изотопа бора.

Чрезвычайно точные значения атомного веса фтора подтверждают возможность того, что этот элемент простой. Это заключение выводится из наличия сильной линии 19,00 с линией второго порядка 9,50. Сопровождающая линия 20, очень слабая на спектре II табл. IV есть без сомнения  $HF$ . Так как нет ничего этому противоречащего, фтор принят за простой элемент с атомным весом 19.

Приняв эти значения для бора и фтора мы можем приложить их к спектру III и IV табл. IV, снятых с трехфтористого бора. Рассмотрим сначала группу трех очень сильных линий 47, 48 и 49. Можно ожидать, что последние две соответствуют  $B^{10}F_2$  и  $B^{11}F_2$ , но так как у нас нет доказательства существования бора с весом 9 или фтора с весом 18, линии 47 нельзя считать соответствующей соединению этих элементов. Но линия 47 появляется только тогда, когда введен  $BF_3$  и, таким образом, должна соответствовать фтористому кремнию, образуемому действием фтора на стеклянные стенки и кварцевый антикатод.

Для того, чтобы это проверить,  $BF_3$  был удален и замещен четырехфтористым кремнием, который был приготовлен действием серной кислоты на фтористый кальций и кварц обычным путем. Это в сильной степени сократило линии 48 и 49, и таким образом, они должны быть приписаны соединениям бора. В то же самое время линия 47 оставалась очень сильной и, очевидно, соответствовала соединению  $Si^{28}F$ , так что кремний имеет преобладающий компонент с весом 28. Эти заключения были в дальнейшем подтверждены присутствием очень сильных линий 66— $Si^{28}F_2$  и 85— $Si^{28}F_3$ .

Атомный вес кремния, установленный химически, показывает, что он не может состоять из одного только компонента. Линии 29, 48, 67 и 86 все указывают на кремний с атомным весом 29. Окончательное доказательство этого дано на спектре V табл. IV, где видны его линии второго порядка, несомненно соответствующие весу 14, 50. Единственное иное объясне-

ние природы этой линии, как линии второго порядка  $B^{10}F$ , исключается тем фактом, что на спектре нет следов линии 10.

Возможность существования кремния с атомным весом 30 находится под большим сомнением. Его присутствие подтверждается линиями 30, 49, 68 и 87, но возможность водородных соединений делает его существование мало вероятным и никаких доказательств мы не можем получить из линии второго порядка 15, т. к. она обыкновенно присутствует и соответствует  $CH_3$ . С другой стороны, если мы примем средний атомный вес за 28,3, относительная интенсивность линий, соответствующих  $Si^{28}$  и  $Si^{29}$ , указывает на возможное присутствие изотопа с большей массой. Эти предположения, при полном отсутствии определенных возражений против них, дают возможность принимать существование  $Si^{30}$ .

**63. Молекулярные линии второго порядка.** — Исследование сэра J. J. Thomson'a многозарядных положительных лучей показало определенным образом, что молекулы, имеющие более одного заряда, чрезвычайно редки<sup>1)</sup>, т. к. не было замечено ни одного случая, который не мог бы быть объяснен другим путем. До опытов с фтористыми соединениями тоже самое можно было сказать и о результатах, полученных при помощи массового спектрографа. Это отсутствие многозарядных молекулярных линий, было использовано, как подтверждение атомного происхождения сомнительных линий, хотя для этого нет никаких теоретических оснований.

Спектры, полученные с  $BF_3$ , имеют линии, для которых нет другого объяснения, кроме двухзарядных молекул. Две наиболее резкие из этих линий можно видеть на табл. IV, спектр III и крайней левой части спектра IV. Они соответствуют массам 23,50 и 24,50, при чем первая — очень сильная линия. Если бы не было линий низшего порядка, им соответствовавших, правило целых чисел могло бы очутиться под вопросом; но все сомнения устраняются тем фактом, что линии 47 и 49 — две из сильнейших на пластинке. Сравнение нескольких спектров, на которых имеются эти линии, показывает определенное отношение интенсивности, которое практически подтверждает заключение, что первая пара линий действительно является линиями второго порядка, соответствующими линиям первого порядка второй пары.

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, Rays of Positive electricity. p. 54.

Линии 47 и 49 никоим образом не могут относиться к элементам — они должны соответствовать соединениям фтора с бором  $B^{11}F_2$  или кремнием  $Si^{28}F$ , или обоим. Дальнейшее доказательство способности фтористых соединений нести два заряда дается линией 33,50, которая без сомнения линия второго порядка, соответствующая 67, т. е.  $B^{10}F_3$  или  $Si^{29}F_2$ . По имеющимся до сего времени результатам, фтор является единственным элементом, способным образовывать двухзарядные молекулы в достаточном количестве для получения линий второго порядка значительной интенсивности.

**64. Бром (Ат. вес 79,92).** — Результаты, полученные с этим элементом, определены и легки для истолкования. Его химический атомный вес весьма мало отклоняется от целого числа 80. Так что было неожиданностью, когда был получен его массовый спектр, показавший, что он состоит из смеси двух изотопов в практически равной пропорции. Для опытов употреблялся бромистый метил и некоторые результаты воспроизведены на табл. IV, спектр VI. Характерная группа состоит из четырех линий — 79, 80, 81 и 82. Линии 79 и 81 — приблизительно равной интенсивности — более сильные, и, очевидно, соответствуют изотопам брома. Эти результаты подтверждаются линиями второго порядка — 39,5 и 40,5 слишком слабыми для воспроизведения на фотографии, но легко заметными и измеримыми на самом негативе. Слабейшая пара линий 80 и 82 — суть ожидаемые линии двух соответствующих бромистоводородных кислот.

**65. Сера (Ат. вес 32,06).** — Спектры VII и VIII табл. IV отвечают эффекту от прибавления двуокиси серы к газу в разрядной трубке. Над каждым есть сравнительный спектр, снятый как раз перед впуском газа на той же самой пластинке и с теми же самыми полями. Очень заметное усиление линии 32 и 44 без сомнения соответствует  $S$  и  $CS$ . Появились новые линии 33  $SH$ , 34  $SH_2$ , 60  $COS$ , 64  $SO_2$  или  $S_2$  и 76  $CS_2$ . Необходимо заметить, что линии 32, 60 и 76 сопровождаются слабой линией на одну единицу выше и несколько более сильной линией на две единицы выше. В первом случае это определено, а в остальных вероятно, что эти линии, по крайней мере отчасти, вызываются водородными соединениями. Если высший изотоп серы и существует, что можно предполагать по ее химическому атомному весу, то кажется маловероятным, чтобы он обладал массой 33, т. к. он должен был бы присутствовать

в количестве 6% и давалъ линию 35 с интенсивностью равной одной тринадцатой интенсивности линии 34 (нормальный  $H_2S$ ). Такой линии не видно. Более вероятно присутствие серы атомного веса 34 в количестве 3%, но у нас нет достаточных оснований для того, чтобы это утверждать.

**66. Фосфор (Ат. вес 31,04). — Мышьяк (Ат. вес 74,96).** — Газы фосфин  $PH_3$  и арсин  $AsH_3$  употреблялись для опытов с этими элементами, и результаты были схожи один с другим. Массовый спектр каждого газа характеризовался группой из четырех линий. Первая и сильнейшая соответствовала самому элементу, вторая — более слабая — моногидриду, третья, — еще более слабая, дигидриду, а четвертая, очень сильная, — тригидриду. Спектр  $AsH_3$  показан на табл. IV, спектр IX; спектр фосфора похож на него, но его линии слабы и, следовательно, непригодны для воспроизведения. Оба элемента оказываются не имеющими изотопов и не дающими видимых линий второго порядка.

**67. Селен (Ат. вес 79,2). — Теллур (Ат. вес 127,5).** — Соединения употреблявшиеся в опытах с этим элементом, были селенистый водород, приготовленный пропусканием струи водорода через кипящий селен, и теллуристый метил. В обоих случаях была полная неудача. На одном спектре была чрезвычайно слабая линия 79, но не было никаких надежных данных, чтобы ее можно было приписать изотопу селена. В случае теллура никаких следов линий в области 127 не было обнаружено. Эту неудачу в случае теллура можно приписать его аномальному положению в периодической таблице; в случае селена следующим причинам: если принятый атомный вес даже приблизительно правилен, этот элемент должен иметь один изотоп, по крайней мере, с атомным весом большим, чем 78. Но числа 79, 80, 81, 82, 83, 84 уже заполнены изотопами брома и криптона, т. е. очень вероятно, что один из изотопов селена имеет атомный вес, идентичный с весом элемента, имеющего другой атомный номер, т. е. он представляет изобар. Последние, как известно, существуют среди радиоактивных элементов, но ни один еще не был до сих пор открыт, при исследовании массовых спектров.

**68. Иод (Ат. вес 126,92).** — Опыты с этим элементом к счастью были вполне определенными. Был взят иодистый метил, и его пары вводились, смешанные с  $CO_2$  и  $CH_4$ . Он давал одну сильную линию 127, удовлетворительно подтверждавшуюся другой единственной линией 142, соответствовавшей  $CH_3I$ .

Форм. IV. Массовые спектры





Это вполне определенно доказывает, что иод простой элемент, что является скорее неожиданным результатом, т. к. все спекулятивные теории эволюции элементов, van den Broek'a и других предсказывают сложную природу иода.

**69. Сурьма (Ат. вес 120,2).** — Был взят сурьмянистый водород  $SbH_3$ . Он был приготовлен растворением сплава сурьмы с магнием в разведенной кислоте. В противоположность соответствующему соединению мышьяка, он дал совершенно отрицательный результат; нельзя было заметить никакой линии в области, ожидавшейся из атомного веса. Эту неудачу можно, вероятно, приписать чрезвычайно непостоянной природе сурьмянистых соединений.

**70. Олово (Ат. вес 118,7).** — Для исследований этого элемента было употреблено четыреххлористое олово. Пары этого соединения действуют на жиры пасты, служившей для смазывания кранов в аппарате, что делает эти опыты чрезвычайно трудными. Результаты были отрицательными за исключением одного случая. Когда на самом деле производилась вторая попытка получить линии селена из селенистого водорода, то перед этим было введено большое количество паров  $SnCl_4$ , и линии хлора были настолько интенсивны, что некоторые «ожившие» соединения хлора были главным фактором в разряде. По какой то неизвестной причине разрядная трубка работала исключительно хорошо. На одном из полученных тогда спектров, спектре II, группа линий с четными массами 116, 118, 120, 122, 124 (сопровождаемые линией иода 127) могут быть видима, и некоторые из них, вероятно, соответствуют изотопам олова. Это предположение отчасти подтверждается появлением более слабой группы линий с нечетными массами 155, 157 и т. д., которые могут быть изотопами однохлористого олова. Но опыт повторить не удалось, так что его нельзя считать вполне надежным.

**71. Никкель (Ат. вес 58,68).** Никкель рано привлек внимание в истории анализа положительных лучей, как один из элементов, атомный вес которого не следует порядку периодической таблицы; он должен был бы быть тяжелее, а не легче кобальта (58,97). Его возможно испытать в обыкновенной разрядной трубке, так как он образует легко испаряющееся карбонильное соединение  $Ni(CO)_4$ . К сожалению оно очень быстро разлагается при электрическом разряде, так что в первых опытах, сэра J. J. Thomson'a, стенки разрядной

---

трубки покрывались черным налетом металла и было невозможно установить постоянство разряда на значительное время, и никаких определенных парабол, которые соответствовали бы этому элементу, не было получено.

Недавно <sup>1)</sup>, при употреблении аномально высокой интенсивности тока в разряде, оказалось возможным до некоторой степени превзойти эти трудности и получить удовлетворительный массовый спектр от смеси никкель-карбонила и двуокиси углерода. Спектр состоял из двух линий, сильной — 58 и слабой — 60. Они очень удобно размещены между группами линии ртути третьего и четвертого порядка, с которыми они могут быть сравнены с точностью до одной десятой процента. Полученные значения были также проверены сравнением с линией 44 -  $\text{CO}_2$  и оказались целыми числами в пределах вышеуказанной ошибки. Никкель, следовательно, состоит, по крайней мере, из двух изотопов. Интенсивности линий относятся приблизительно, как 2:1, и это согласуется с принятым атомным весом. Необходимо заметить, что, если бы более тяжелый изотоп преобладал, атомный вес элемента оказался бы нормально помещенным в периодической таблице.

---

<sup>1)</sup> Nature, June 23, 1921, p. 520.

## ГЛАВА VII

### Анализ элементов

(Продолжение).

**72. Положительные лучи металлов.** Положительные лучи большей части металлов не могут быть получены обычным методом разрядной трубки, т. к. они имеют, вообще, чрезвычайно малую упругость пара и не способны образовывать устойчивые летучие соединения. Замечательное исключение из этого правила представляет ртуть, и ее лучи весьма легко получить.

Положительно заряженные лучи, состоявшие, повидимому из атомов щелочных металлов, наблюдались впервые Gehrcke и Reichenheim'ом <sup>1)</sup>. Они получали их двумя различными методами: первый, который может быть назван методом «накаленного анода», заключался в том, что в качестве анода разрядной трубки употреблялась платиновая полоска, покрытая солью металла и накаливаемая электрическим током от особой батареи. Вторым способ, при помощи которого они выполнили большую часть своей замечательной работы с анодными лучами, заключался в употреблении *сложного анода* специальной конструкции, который работал без особого подогревания.

**73. Анализ магния (ат. вес 24,32), выполненный Dempster'ом.** Опыты Dempster'a, произведенные с положительными лучами по методу «накаленного анода», были уже отмечены выше <sup>2)</sup>. Позднее <sup>3)</sup> он опубликовал о весьма важном открытии трех изотопов магния, а затем и описание экспериментальных деталей <sup>4)</sup>. Лучи магния были получены от куска металла, который накаливался электрическим током посредством проволоочной спирали и в то же время бомбардировался

<sup>1)</sup> Gehrcke und Reichenheim *Verh. d. Phys. Gesell.*, 8, 559, 1906; 9, 76, 200, 376, 1907; 10, 217, 1908. — <sup>2)</sup> Смп. 35. — <sup>3)</sup> Dempster, *Science*, Dec. 10, 1920. — <sup>4)</sup> Dempster, *Pron. Nat. Ac. Lei.* 7, 45, 1921.

электронами от вентильного катода. Сперва удалялись окклюдированные газы, а затем накаляющий ток усиливался, пока металл не начинал слегка испаряться и пока не появлялись линии магния. Следующее описание анализа и полученные кривые взяты непосредственно из работы Dempster'a.

Заряженные атомы различного веса последовательно направлялись на регистрирующий электрод, при чем магнитное поле поддерживалось постоянным и изменялся потенциал, сообщаящий лучам ускорение, при этом величина потенциала обратно пропорциональна массе частиц. Таким образом, если один атомный вес известен, остальные могут быть найдены.

Вследствие конечной ширины щелей, каждый элемент дает кривую на шкале атомных весов, возрастающую теоретически по линейному закону до максимума и затем так же падающую. Ширина на половине максимального значения равна  $m \frac{2S}{d}$ , где  $m$  — атомный вес,  $S$  — ширина щели и  $d$  — диаметр круга, по которому двигаются лучи. При условии хорошего вакуума, эта теоретическая резкость получается на практике. Для щелей в 1 мм. ширина кривых должна соответствовать половине единицы на шкале атомных весов. Предварительное измерение при определении размеров аппарата и магнитного поля было достаточно, чтобы расположить элементы между 20 и 30 в пределах одной единицы и отождествить сильные лучи азота (возможно окиси углерода) молекулярного веса 28, которые выделяются, когда металл нагревается впервые.

«Одна серия опытов протекала следующим образом. После слабого накаливания магния и откачки до тех пор, пока манометр Мак-Леода не переставал показывать давление, присутствовали только молекулы азота. Накаливающий ток тогда постепенно усиливался, для испарения магния. При 0,7 ампера присутствовала только линия 28, при токе в 0,75 ампера очевидно вспыхнула дуга, так как ток между катодом и анодом внезапно увеличился в пять раз. Электронный ток был уменьшен до первоначального значения охлаждением катода, и лучи были измерены. Было найдено, что появились при новые сильные линии. Новые линии, принадлежавшие несомненно магнию, были сравнены с линиями азота, еще слабо заметными, и оказалось, что им соответствуют атомные веса 24, 25 и 26.

Наблюдения иллюстрированы на рис. 13, который, дает силу тока или число частиц для разных атомных весов. Линия азота имела максимум при 817 вольтаж, и абсциссы атомных весов суть  $28 \times 817$ , деленное на соответствующий вольтаж. Ординаты линии 28 умножены на 10, чтобы сделать их сравнимыми с другими тремя линиями. Пунктирное продолжение до

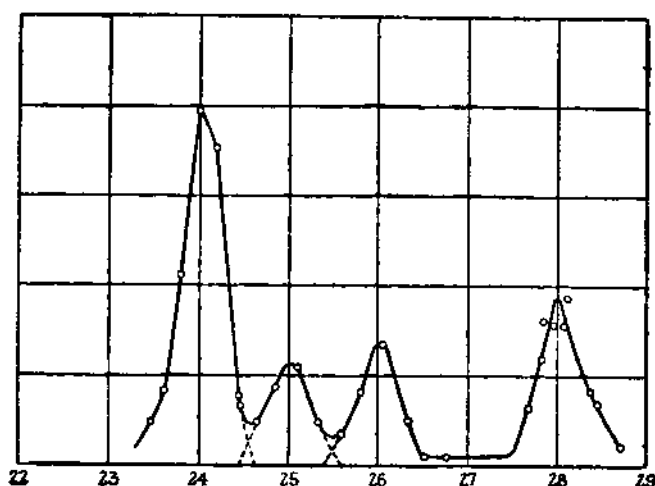


Рис. 13.

оси указывает на легкое перекрытие линий. Мы заключаем, что магний состоит из трех изотопов с атомными весами 24, 25 и 26.

«Последующие кривые, полученные с более постоянными условиями разряда, более пригодны, чем кривые на рис. 13, для измерения относительной интенсивности компонент. На рис. 13 заметно падение интенсивности как раз, около 24, если идти при измерениях от высоких атомных весов к низким. Эта кривая представляет интерес, так как благодаря присутствию слабой линии 28 она служит для точного определения весов, которые в противном случае могли бы быть ошибочны в долях единицы.

«Рис. 14 представляет одну из нескольких позднейших кривых, полученных при более постоянных условиях. Все они имеют одинаковый вид в очень близких пределах. Компоненты 25 и 26 присутствуют почти в одинаковых количествах; при некоторых измерениях 25 составляло, около девяти десятых интен-

сивности 26. Компонент 24 приблизительно в 6 раз сильнее 26. Отношение 1:1:6 дает средний атомный вес 24,375, что находится в таком точном согласии с принятым атомным весом магния, какого можно было ожидать при употреблении широких щелей в этих опытах».

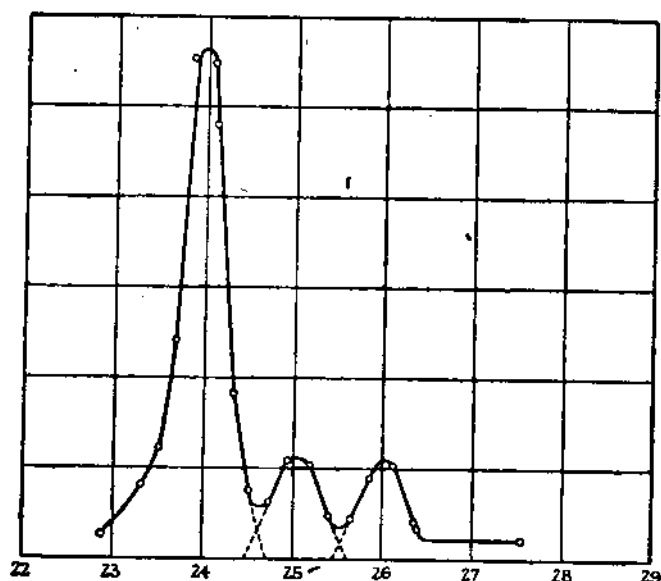


Рис. 14

**74. Массовые спектры щелочных металлов.** Чтобы анализировать металлы этой группы, автор пользовался для получения положительных лучей измененным способом накаливаемого анода Geiger и Reichenheim'a. После того, как были преодолены первоначальные технические затруднения, метод этот дал удовлетворительные результаты <sup>1)</sup>.

Прибор для получения лучей был очень прост и может быть легко понят из рисунка (рис. 15). Накаленный анод *A* — полоска из платиновой фольги 0,03 мм. толщины, около 2 мм. ширины при 7 мм. длины, прикреплен к двум толстым платиновым проводам, впаянным в стекло у *C*. Он накалялся до требуемой температуры током от большого аккумулятора, присоединенного через реостат, как показано. Так как анод по

<sup>1)</sup> Aston. Phil. Mag., 42, 436. 1921.

необходимости представляет из себя полюс высокого потенциала разрядной трубки, предназначенной для получения положительных лучей, нагревательное устройство должно было быть очень тщательно изолировано. Анод был укреплен на шлифе, как показано, так что он легко мог быть удален и заменен. Разрядная трубка была цилиндрической формы около 4 см. в диаметре и монтирована концентрически с осью сквозного катода *K*. Боковая трубка, припаянная у *B*, могла охлаждаться жидким воздухом; при некоторых опытах она наполнялась древесным углем.

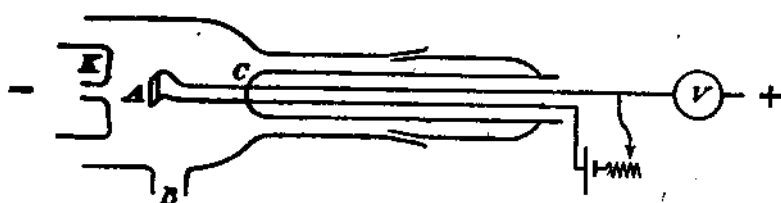


Рис. 15. Разрядная трубка с накаливаемым анодом

Анод был расположен непосредственно против отверстия в катоде на расстоянии около 1 см. от него. Платиновая полоска была загнута на одном конце в виде буквы *U*, и в образовавшуюся канавку могли помещаться соли. Разряд поддерживался при помощи большой катушки, которая употреблялась в предыдущей работе с массовыми спектрами, и выпрямителя *V*.

**75. Опыты с анализом по методу парабол.** В предварительных опытах анализа лучей применялся метод «парабол» J. J. Thomson'a, так как он дал определенную общую картину, и лишь, когда были выработаны подходящие условия и техника, применялся массовый спектрограф.

Обычно разрядная трубка откачивалась до возможно низкого давления, значительно меньшего, чем это необходимо для прекращения разряда с холодным анодом, а затем анод накаливался, пока не начинался разряд. Последний обычно получался при темно-красном калении; посредством весьма тщательной регулировки температуры и тока в первичной обмотке было возможно, при благоприятных условиях, поддерживать совершенно постоянный ток от 1 до 2 миллиампер при потенциале около 20.000 вольт.

---

Очевидно установка эта напоминает рентгеновскую трубку Кулиджа с обращенными полюсами, и можно было надеяться, что она допускает такую же совершенную регулировку; но это ожидание оправдалось только весьма приблизительно. Механизм разряда чрезвычайно темн, так как интенсивность пока, несомненно, гораздо больше той, которую можно было ожидать от обычного термоионного выделения положительных ионов из накаливаемого анода <sup>1)</sup>. В трубке было очень мало видимого свечения, рентгеновское излучение было слабо и, хотя легкое облачко напиевого света появлялось почти всегда против накаленного до красна анода, давление было слишком мало для появления видимых анодных лучей; однако, место их удара о катод было заметно, благодаря сверканию на его поверхности.

Наблюдение над этим явлением привело к заключению, что большая часть лучей появляется не с поверхности самой соли, но с поверхности накаленной платины, а также, что некоторые участки последней гораздо активнее других и дают пучки лучей. Направление этих пучков, повидимому, зависело от расположения полоски и практически было недоступно контролю. Перемещать излучающий пункт в нужное положение посредством вращения шлифа было невозможно, так как яркость парабол никогда не была достаточна для наблюдения на виллемитовом экране. В добавление к этим трудностям соль исчезала весьма быстро, иногда в несколько минут. В результате экспозиции были весьма ограничены в продолжительности, и даже в наиболее благоприятных случаях результаты редко обладали удовлетворительной интенсивностью.

Предварительные опыты были поставлены с фосфорнокислым натрием, и вскоре были получены утешительные результаты. На всех удачных снимках появлялась одна единственная парабола, что показывает, что хотя этим методом неудобно пользоваться вследствие массы недостатков — он имеет большое преимущество для отождествления изотопов, так как дает положительные лучи металлов и не дает никаких других. Эта характерная особенность, повидимому, обусловлена применением очень малого давления, а также, возможно, положением самого анода, который мешает лучам, возник-

---

<sup>1)</sup> Richardson, the Emission of Electricity from Hot Bodies, p. 234 et seq., Longmans, 1916.



шим в отдаленных частях трубки, проникнув в отверстие катода по направлению оси трубки.

Такое избирательное действие связано с двумя важными следствиями. Во-первых, оно устраняет неясность в обычном массовом спектре, благодаря присутствию лучей с кратными зарядами или водорода и других побочных продуктов; во-вторых, он не допускает возможности пользоваться кислородной линией, как стандартом для сравнения. Как только было с несомненностью установлено, что натрий—простой элемент (его химический атомный вес чрезвычайно точно совпадает с целым числом на кислородной шкале, что дает веское подтверждение, только что сделанному выводу) он был принят за стандарт с атомным весом 23.

**76. Литий (Ат. в. 6,94).** Наиболее успешный опыт по методу парабол был проделан со смесью фосфорнокислых солей лития и натрия (содержавшей следы солей калия). Благодаря весьма счастливой случайности, весьма интенсивный пучек лучей получился в направлении оси, и были получены три удовлетворительных снимка, до улетучения соли с анода. Один из них воспроизведен на таблице I (5). Интенсивная парабола, соответствующая 7, и слабая, соответствующая 6, ясно указывают, что литий сложный элемент, как и следовало ожидать по его атомному весу 6,94. Этот результат, опубликованный автором и G. P. Thomson'ом в *Nature* от 24 февраля (1921 г.), был независимо подтвержден Dempster'ом <sup>1)</sup>, употреблявшим метод, описанный для магния. Различные фотографии, рассмотренные здесь, дали все приблизительно одинаковое отношение интенсивностей, соответствующее принятому атомному весу так хорошо, как только можно было ожидать. С другой стороны, парабола G. P. Thomson'a (полученные с сложным анодом) и электрические измерения Dempster'a указывают на более близкое к равному отношение интенсивностей, и это отношение повидимому не постоянно.

**77. Натрий (Ат. в. 23,00).** Натрий дал наиболее блестящие результаты, и его единственная линия была получена столь интенсивной, что присутствие другого компонента в количестве даже меньшем 1%, вероятно, могло бы быть обнаружено. Поэтому его можно с уверенностью считать простым элементом.

<sup>1)</sup> Dempster, Science, April 15, 1921.

Анализ по методу парабол совершенно удовлетворителен для таких легких элементов, как литий, но не может быть применен для критического исследования более тяжелых членов группы; поэтому аппарат для получения лучей был заменен уже описанным массовым спектрографом <sup>1)</sup>. Действительно, экспериментальные трудности теперь стали очень велики, так как в добавление к уже указанному не было возможности подобрать наиболее подходящий вольтаж между электростатическими пластинками. В нормальных случаях это достигалось визуальным наблюдением водородных линий, здесь же можно было только угадывать. При таких условиях не удивительно, что фотографии, хотя и достаточные для различения изотопов, дают очень слабые линии и не могут быть поэтому воспроизведены в качестве иллюстрации.

**78. Калий (Ат. вес 39,10).** — В качестве анода была взята смесь сернокислого и бромистого калия и небольшого количества фосфорнокислого натрия, и после ряда безуспешных попыток было получено несколько вполне удовлетворительных спектров, содержащих линии натрия и калия. По сравнению с первым, принятым за стандарт, последний состоял из яркой компоненты 39 и очень слабой 41.

**79. Рубидий (Ат. вес 85,45).** — К небольшому количеству смеси, употреблявшейся в опытах с калием, был прибавлен хлористый рубидий и получены спектры, содержавшие линии калия и рубидия. Рубидий, вполне очевидно, смесь двух элементов. Его компоненты значительно более близки по интенсивности, чем компоненты лития и калия. По сравнению с линией калия 39, его более интенсивная компонента соответствует 85, а слабая 87. Отношение интенсивностей хорошо согласуется с принятым атомным весом 85,45.

**80. Цезий (Ат. вес 132,81).** — Когда употреблялась смесь хлористого рубидия и хлористого цезия, уже была получена с несомненностью линия 133, измеренная относительно двух линий рубидия. Тогда был взят чистый хлористый цезий и была произведена наибольшая возможная экспозиция для отыскания более легкой компоненты, которую следовало ожидать, благодаря дробному атомному весу 132,81. Хотя таким образом интенсивность линии 133 была в достаточной степени увеличена, не было найдено никакой соседней линии. Поэтому,

<sup>1)</sup> Гл. V.

если существует легкий изотоп цезия, он должен отличаться от 133 на несколько единиц — что кажется весьма невероятным — или же он не может существовать в соотношении, достаточном для объяснения дробного атомного веса, полученного химическими средствами.

**81. Бериллий (Ат. вес 9,1).** — G. P. Thomson <sup>1)</sup> недавно исследовал анодные лучи, полученные со сложным анодом, подобным изобретенному Geiger и Reichenheim'ом <sup>2)</sup> и применил их к анализу по методу парабол. После того, как были успешно получены изотопы лития <sup>3)</sup>, он обратился к исследованию элемента бериллия. Наилучшие результаты были получены со смесью бромистого натрия и фтористого бериллия. Получилась единственная интенсивная парабола, соответствующая атомному весу 9 ( $N_a = 23$ ). Принятый химический атомный вес несколько выше, так что было сделано тщательное исследование для различения возможных слабых спутников, соответствующих 10 или 11. Он вывел заключение, что ни один из них не присутствует в ощутимых количествах и что, следовательно, бериллий, по всей вероятности, простой элемент.

**82. Кальций (Ат. вес 40,07) и Стронций (Ат. вес 87,63).** — Thomson получил таким же методом параболы, соответствующие этим элементам. Но сила для разделения, которой он располагал, была слишком мала, чтобы установить их строение. Из положения интенсивной параболы кальция он заключил, что имелись более одного компонента с атомными весами 39, 40, 41; а так как все они, как известно, существуют уже в качестве изотопов или калия, или аргона, то, следовательно, кальций должен быть изобарой одного из этих элементов <sup>4)</sup>.

**83. Таблица элементов и изотопов.** — В следующей таблице собраны результаты, заключающиеся в этой и предшествующей главе. Изотопы сложных элементов приведены в порядке присутствующих количеств. Скобки означают, что цифры только предварительные.

<sup>1)</sup> G. P. Thomson. *Phil Mag.* 42, 857, 1921. — <sup>2)</sup> Стр. 85. — <sup>3)</sup> Стр. 91. — <sup>4)</sup> Стр. 154.

Таблица элементов и изотопов.

| Элементы                                    | Атомный номер | Атомный вес | Минимальное число изотопов | Массы изотопов в порядке интенсивности |
|---------------------------------------------|---------------|-------------|----------------------------|----------------------------------------|
| H . . . . .                                 | 1             | 1,008       | 1                          | 1,008                                  |
| He . . . . .                                | 2             | 4,00        | 1                          | 4                                      |
| Li . . . . .                                | 3             | 6,94        | 2                          | 7,6                                    |
| Be . . . . .                                | 4             | 9,1         | 1                          | 9                                      |
| B . . . . .                                 | 5             | 10,9        | 2                          | 11,10                                  |
| C . . . . .                                 | 6             | 12,00       | 1                          | 12                                     |
| N . . . . .                                 | 7             | 14,01       | 1                          | 14                                     |
| O . . . . .                                 | 8             | 16,00       | 1                          | 16                                     |
| F . . . . .                                 | 9             | 19,00       | 1                          | 19                                     |
| Ne . . . . .                                | 10            | 20,20       | 2                          | 20, 22 (21)                            |
| Na . . . . .                                | 11            | 23,00       | 1                          | 23                                     |
| Mg . . . . .                                | 12            | 24,32       | 3                          | 24, 25, 26                             |
| Si . . . . .                                | 14            | 28,3        | 2                          | 28, 29 (10)                            |
| P . . . . .                                 | 15            | 31,04       | 1                          | 33                                     |
| S . . . . .                                 | 16            | 32,06       | 1                          | 32                                     |
| Cl . . . . .                                | 17            | 35,46       | 2                          | 35, 37 (39)                            |
| A . . . . .                                 | 18            | 39,88       | 2                          | 40, 36                                 |
| K . . . . .                                 | 19            | 39,10       | 2                          | 39, 41                                 |
| Ni . . . . .                                | 28            | 58,68       | 2                          | 58, 60                                 |
| As . . . . .                                | 33            | 74,96       | 1                          | 75                                     |
| Br . . . . .                                | 35            | 79,92       | 2                          | 79, 81                                 |
| Kr . . . . .                                | 36            | 82,92       | 6                          | 84, 86, 82, 83, 80, 78                 |
| Rb . . . . .                                | 37            | 85,45       | 2                          | 85, 87                                 |
| J . . . . .                                 | 53            | 126,92      | 1                          | 127                                    |
| X . . . . .                                 | 54            | 130,2       | 5 (7)                      | 129, 132, 131, 134, 136 (128, 130?)    |
| Cs . . . . .                                | 55            | 132,81      | 1                          | 133                                    |
| Hg . . . . .                                | 80            | 200,6       | (6)                        | (197—200), 202, 204                    |
| Последние результаты Dempster'a (смр. 152). |               |             |                            |                                        |
| Ca . . . . .                                | 20            | 40,07       | (2)                        | (40, 44?)                              |
| Zn . . . . .                                | 30            | 65,37       | (4)                        | (64, 66, 68, 70)                       |

## ГЛАВА VIII

### Электрическая теория материи

**84. Правило целых чисел.** — Самым важным результатом измерений, детально описанных в предшествующих главах, является тот факт, что, за исключением водорода, веса атомов всех измеренных элементов, а следовательно, почти несомненно и всех вообще элементов, суть целые числа в пределах точности опытов, в большей части случаев около одной тысячной. Само собой разумеется, ошибка, выраженная в долях единицы, увеличивается с измеряемым весом, но для легких атомов отклонения от целого числа чрезвычайно малы.

Это позволяет сделать самые значительные упрощения в наших представлениях о массе и устраняет единственное серьезное возражение против унитарной теории материи.

**85. Унитарная теория строения материи.** — С древних времен существовала излюбленная гипотеза, что вся материя в действительности состоит из одной первичной субстанции.

Первая определенная теория строения атомов элементов из атомов первичного элемента (*Protyle, Urstoff* и т. д.) была предложена *Prout*ом в 1815 году. *Гипотеза Prout'a* состояла в том, что атомы элементов представляют из себя различные агрегаты атомов *водорода*. С этой точки зрения очевидно, что все атомные веса должны выражаться целыми числами, если атомный вес водорода принять за единицу. Вследствие грубости имевшихся методов и значительной неточности определений атомного веса, сделанных в то время, было мало данных для опровержения гипотезы, и ее замечательная ясность приобрела ей много приверженцев. Но с течением времени химические методы делали более точными и, становилось все более и более невозможным согласовать экспериментальные результаты с целыми величинами соединительных весов. Наконец, свидетельства против нее стали настолько основательны,

чтобы заставить S. S. Stas'a (1860—1865) заявить: «Я пришел к абсолютному убеждению и полной уверенности, по сколько возможно для человеческого существа достигнуть уверенности в подобного рода вещах, что закон Proust'a есть ни что иное, как иллюзия, чистая спекуляция, определенно противоречащая опыту». Тем не менее идея о первичных атомах, хотя и оставленная временно химиками, как не отвечающая действительности, не исчезала из философских и физических теорий. Herbert Spenser в своей гипотезе о строении материи говорит: «Все материальные вещества делимы на, так называемые, элементарные вещества, состоящие из молекулярных частичек такой же природы, как и первые, но эти молекулярные частички суть сложные образования, состоящие из собраний действительно элементарных атомов, идентичных по природе и различающихся только положением, расположением, движением и т. д., и молекулы или химические атомы образованы из истинных или физических атомов в процессе эволюции при условиях, которые химия не в состоянии была воспроизвести». Открытие электрона, доказательство того, что природа его одинакова из какого бы атома не был он отделен и, что всего важнее, обнаруженная J. J. Thomson'ом и другими возможность, что электричество обладает типичным свойством материй (весом), дали нам ключ к разгадке, из чего в действительности состоят эти первичные атомы. Единственное серьезное препятствие, дробные атомные веса, было теперь устранено, так что ничто не препятствовало нам принять простое и фундаментальное заключение: — Атомы элементов суть агрегаты атомов положительного и отрицательного электричества.

**86. Атом отрицательного электричества или электрон.** Основная единица отрицательного электричества обнаруживается в физических явлениях во многих видах, как-то: катодный луч в электрическом разряде, луч бета при радиоактивном превращении, термион электролампы. Весьма полную монографию о нем недавно опубликовал Millikan <sup>1)</sup>, так что нет нужды описывать здесь его историю и свойства. Достаточно будет только указать немногие из его наиболее важных констант.

Заряд электрона по Millikan'у равен  $4,774 \times 10^{-10}$  E. S. U. Наиболее надежные измерения  $\frac{e}{m}$  для электрона при малой скорости

<sup>1)</sup> *The Electron*, by R. A. Millikan, University of Chicago Press, 1917.

---

дают значения  $5,30 \times 10^{17}$  E. S. U. Таким образом его масса почти точно  $9,00 \times 10^{-28}$  гр., в 1845 раз меньше массы атома водорода или равна 0,00054 на обыкновенной шкале атомных весов (кислород = 16).

### **87. Атом положительного электричества, или протон.**

Наши физические сведения об этом теле далеко не столь полны, как о его двойнике — электроне. Весьма замечательно, что ни при одном из многочисленных положительных лучей, мы не были в состоянии открыть частичку с массой меньше массы атома водорода. Этот непосредственный результат, поддержанный многими менее прямыми доказательствами, приводит логически к заключению, что водородный положительный луч, т.-е. положительно заряженная частица, остающаяся после удаления электрона из нейтрального водородного атома, сама является атомом положительного электричества. Название «протон»<sup>1)</sup> было предложено для него Е. Rutherford'ом на Кардифском собрании Британской Ассоциации в 1920 г. Заряд протона, само собой разумеется, равен и противоположен по знаку заряду электрона. Его масса в свободном состоянии была измерена непосредственно<sup>2)</sup> и практически идентична с массой нейтрального атома водорода  $1,66 \times 10^{-24}$  гр., или 1,007 на кислородной шкале<sup>3)</sup>.

**88. Нуклеарный атом.** Некоторые экспериментальные данные, особенно над рассеянием альфа лучей, привели Е. Rutherford'a в 1911 г.<sup>4)</sup> к формулировке атомной модели, которая привела к наиболее замечательным успехам в физике и химии и принята теперь почти везде в качестве верной в основном принципе. Принцип этот заключается в том, что атом материи состоит из центрального массивного ядра, несущего положительный заряд, которое окружено на относительно больших расстояниях по сравнению с его диаметром «планетарными» электронами. Центральное ядро содержит все положительное электричество атома и, следовательно, практически всю его массу. Вес атома и его радиоактивные свойства связаны с ядром; с другой стороны, его химические особенности и спектр характеризуются его планетарными электронами. Ясно, что в нейтральном атоме положительный заряд ядра должен быть равен сумме отрицательных зарядов планетарных электронов.

---

<sup>1)</sup> С греческого *πρῶτον* первый — первичное вещество. — <sup>2)</sup> Стр. 70.

<sup>3)</sup> Стр. 79. <sup>4)</sup> Rutherford, *Phil. Mag.* 41, 669, 1911 г.

**89. Атомные номера Moseley.** Упомянутые выше опыты с рассеянием указывают, что положительный заряд ядра (выраженный в натуральных единицах  $e$ ) был грубо равен половине атомного веса. Если теперь расположим элементы в порядке атомного веса, начиная с водорода, каждый элемент займет место, номер которого будет равен приблизительно половине его атомного веса. Van den Broek'ом было указано, что этот атомный номер должен быть равен заряду ядра. Через два года после формулировки нуклеарной теории атома, Moseley предпринял исследование изменений, которые имеют место в длине волны рентгеновых лучей, когда различные элементы употребляются, как антиматоды. В результате этой части работы, ныне классической <sup>1)</sup>, было сделано наиболее важное обобщение в истории химии со времени периодического закона Менделеева. Рассматривая величину  $Q$ , связанную с длиной волны, Moseley пишет:

«Непосредственно видно, что  $Q$  возрастает на постоянную величину, когда мы переходим от одного элемента к соседнему, пользуясь химическим порядком элементов в периодической системе. За исключением никкеля и кобальта <sup>2)</sup>, это также порядок атомных весов. Однако, в то время как  $Q$  возрастает равномерно, атомный вес изменяется, повидимому, произвольным образом, так что исключение в его порядке не должно быть удивительным. Мы имеем здесь доказательство, что в атоме наблюдается основная величина, возрастающая на постоянную величину, когда мы переходим от одного атома к соседнему. Этим количеством может быть только заряд центрального положительного ядра, относительно существования которого мы имеем уже определенное доказательство. Rutherford показал из величины рассеяния материей  $\alpha$  частиц, что ядро несет положительный заряд, приблизительно равный заряду  $\frac{A}{2}$  электронов, где  $A$  атомный вес. Barkla из рассеяния материей рентгеновых лучей показал, что число электронов в атоме приблизительно равно  $\frac{A}{2}$ , что для электрически нейтрального атома то же самое. Далее, атомные веса возрастают в среднем приблизительно на 2 единицы, что определенно подтверждает взгляд, что  $N$  возрастает от атома к атому на одну электронную единицу. Мы таким образом пришли опыт-

<sup>1)</sup> Moseley, *Phil. Mag.*, 26, 1031, 1917. — <sup>2)</sup> Ср. Barkla, *Phil. Mag.*, 14, 408, 1907.



ным путем к выводу, что  $N$  то же самое, что и номер места, занимаемого элементом в периодической системе. Этот атомный номер, следовательно, равен для  $H$  1, для  $He$  2, для  $Li$  3, для  $Ca$  20, для  $Zn$  30, и т. д. Эта теория была предложена Броек'ом <sup>1)</sup> и с тех пор использована Боhr'ом. Можно смело предсказать, что в немногих случаях, где порядок атомных весов  $A$  не вяжется с химическим порядком периодической системы, химические особенности определяются  $N$ , тогда как  $A$  само есть, вероятно, сложная функция от  $N$ .

Последующая работа с несомненностью подтвердила высказанные Moseley идеи. Непосредственные опыты показали для некоторых тяжелых элементов, что номер элемента в порядке периодической таблицы действительно совпадает с положительным зарядом ядер его атомов, разумеется, выраженным в естественных единицах  $e$ . Недавняя работа Chadwick'a <sup>2)</sup> не оставляет возможности для сомнения в этом пункте. На другом конце шкалы все известные свойства водорода приводят к заключению, что его атомный номер есть 1; его исключительный атомный вес, как видно будет далее, является серьезным доводом для этого.

Полная таблица элементов с их атомными номерами, атомными весами и изотопами (где они известны) приведена на странице 147.

Из закона атомных номеров Moseley сейчас же следует объяснение эмпирического правила радиоактивных превращений, данного на странице 15. Частица альфа несет два положительных заряда, частица бета — один отрицательный. Поэтому, если атом радиоактивного вещества выбрасывает одну частицу альфа из своего ядра, он естественно понижается на две единицы в атомном номере, т. е. сдвигается назад на два места в периодической таблице, если, с другой стороны, он выбрасывает одну частицу бета, он очевидно передвигается на одно место вперед, так как в результате ядро приобретает один добавочный заряд.

**90. Атом Боhr'a.**—В этой атомной модели предположено, что внешние по отношению к ядру электроны находятся в состоянии непрерывного вращения около него, подобно вращению планет вокруг солнца. Считается, что это вращение происходит по орбитам, устанавливаемым строго «кванто-

1) Van den Broek, *Phys. Zeit.*, 14, 33, 1913.—2) Chadwick, *Phil. Mag.* 40, 734, 1920.

выми условиями». Это последнее требует, что тогда и только тогда излучение имеет место, когда электрон переходит на другую орбиту, и энергия, полученная при изменении орбиты, целиком выделяется в виде излучения частоты  $\nu$ , при чем изменение энергии равно  $h\nu$  — где  $h$  квант или элемент действия Planck'a ( $6,55 \times 10^{-22}$  С. Г. С.)<sup>1)</sup>. Эта теория доступна точному математическому анализу, но, к сожалению, она может быть разработана достаточно точно только для двух простейших случаев, нейтрального атома водорода и атома гелия с одним зарядом. Однако, здесь успех ее наиболее замечателен, так как с помощью ее возможно не только вычислить длины волн линий главной серии водородного спектра с точностью, почти не имеющей прецедентов в физике, но, благодаря применению к вращающемуся электрону поправки по теории относительности на изменение массы со скоростью, Sommerfeld'ом, Epstein'ом и другими<sup>2)</sup> были предсказаны с удивительной точностью тонкая структура линий и влияние электрического и магнитного полей. Bohr недавно указал на возможность распространить свою теорию на тяжелые атомы посредством нового приема, названного им принципом «соответствия» («correspondence»)<sup>3)</sup>.

**91. Атом Lewis Langmuir'a.**—Эта форма модели атома была первоначально предложена для того, чтобы дать некоторое теоретическое основание для многочисленных общих свойств качественного характера элементов и их соединений. В этой модели предполагается, что внешние по отношению к ядру электроны находятся в покое в определенных точках или колеблются около. Первые два электрона образуют пару, следующие восемь стремятся занять положение, соответствующее восьми углам куба или иного правильного многогранника и т. д. Таким образом мы получим ряд поверхностей или оболочек одна внутри другой. Langmuir недавно<sup>4)</sup> свел положения своей теории к следующим трем:—

(1) Электроны в атоме стремятся окружать ядро последовательными слоями, содержащими соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 электрона.

<sup>1)</sup> Bohr, *Phil. Mag.* 36, 1, 476, 857, 1913. — <sup>2)</sup> Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Braunschweig, 1921. — <sup>3)</sup> Bohr, *Nature*, 107, 104, 1921. — <sup>4)</sup> Langmuir, *Brit. Assoc. Edinburgh meeting*, 1921.

(2) Атомы могут соединяться друг с другом в один или более «дуэтов», удерживаемых вместе полными слоями атомов.

(3) Остаточный заряд атома и каждой группы атомов стремится к минимуму.

Эта модель атома не поддается математическому исполнению, но она была чрезвычайно полезна для объяснения общих химических особенностей многих элементов с качественной стороны и для предсказания свойств их соединений.

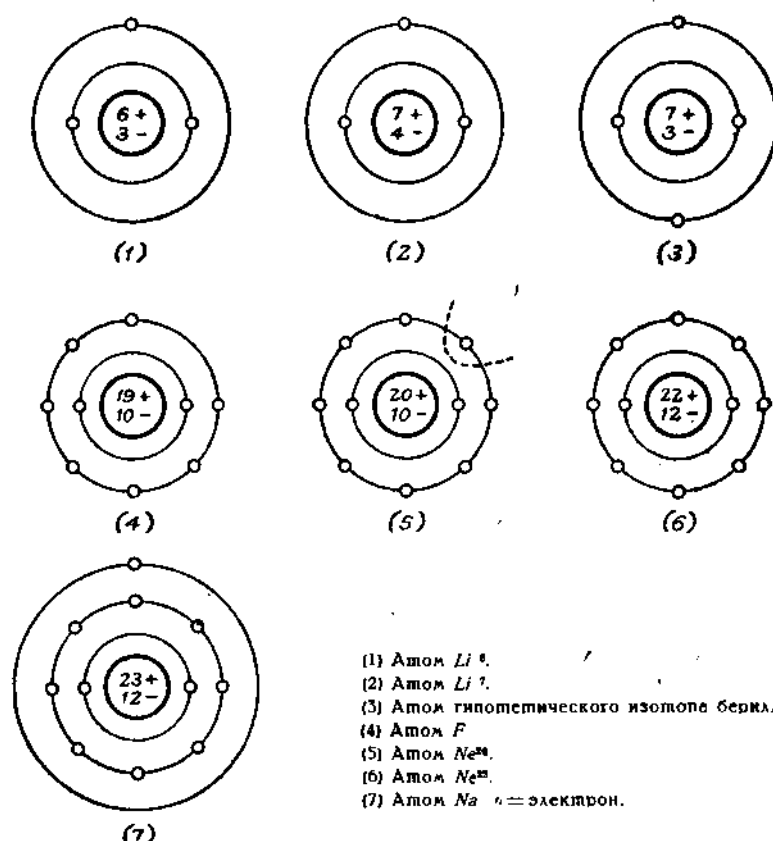
**92. Изображение атомов, изотопов и изобар на диаграммах.** — Прилагаемые диаграммы (рис. 16) имеют целью представить одно из возможных расположений внутри атомов. Маленький черный круг изображает ядро, причем число протонов и электронов, заключенных в нем, обозначено цифрами. Внешние электроны обозначены маленькими белыми кругами.

(1) изображает атом атомного веса 6. Его ядро содержит 6 протонов и 3 электрона, так что его атомный номер 3. Это есть в действительности атом легкого изотопа лития атомного веса 6,  $Li^6$ . Чтобы быть электрически нейтральным, он должен иметь 3 электрона вне ядра. Теперь принципы, лежащие в основе первого постулата Langmuir'a, выведены из периодической таблицы и несомненно правильны. Langmuir объясняет это, говоря, что первые два из этих электронов образуют самое внутреннее кольцо или оболочку из двух. Так как эта оболочка теперь заполнена, все следующие электроны расположатся вне ее и образуют следующую оболочку из восьми, так что мы обозначаем это, помещая третий электрон на кольце большего диаметра.

Теперь предположим, что мы прибавляем один электрон и один протон к этому атому. Если оба войдут в ядро, мы получим конфигурацию, представленную на рис. (2). Заряд ядра не изменился, так что расположение внешних электронов будет точно такое же. Отсюда следует, что все свойства, зависящие от этих электронов, как-то: атомный объем, спектр, химические свойства и т. д., совершенно не изменятся. Но вес этого атома равен 7, так что он является изотопом лития; действительно это и есть атом тяжелого компонента  $Li^7$ .  
(1) и (2) суть изотопы.

Но предположим теперь, что мы прибавляем протон и электрон к (1) так, что только протон входит в ядро, а электрон остается снаружи, как показано на рис. (3). Мы будем иметь

теперь заряд ядра равный 4, и 2 электрона на внешнем кольце. Химические свойства такого атома, если бы он мог существовать, были бы совершенно отличны от свойств лития, но были бы идентичны со свойствами бериллия, изотопом ко-



- (1) Атом  $Li^6$ .  
 (2) Атом  $Li^7$ .  
 (3) Атом гипотетического изотопа бериллия.  
 (4) Атом  $F$ .  
 (5) Атом  $Ne^{20}$ .  
 (6) Атом  $Ne^{22}$ .  
 (7) Атом  $Na$   $n = \text{электрон}$ .

Рис. 16. — Диаграмма, представляющая нуклеарные атомы. Планетарные электроны представлены расположенными на плоских кругах, при чем первый содержит 2, второй 8 и т. д. электронов. Черный круг — ядро, + и — заряды внутри его изображены цифрами. (1) и (2) суть изотопы. (2) и (3) — изобары, (5) и (6) — изотопы.

торого был бы этот атом. Но его масса очевидно равна массе (2), так что (2) и (3) суть изобары.

Таким же образом (4) можно принять за атом фтора, (5) и (6) за атомы двух изотопов неона, а (7) за атом натрия.

**93. Соотношения между изотопами и элементами в одной группе.**— Насколько мы можем судить, химические свойства, по которым элементы разделяются на группы, зависят практически целиком от электронов, самой внешней оболочки, которые поэтому называются валентными электронами. Теперь рассмотрим всю ту часть, названную Langmuir'ом сердцевинной <sup>1)</sup> атома, которая лежит внутри оболочек этих валентных электронов. Движения или конфигурация внешних электронов будут зависеть прежде всего от заряда сердцевины, которую можно рассматривать, как эффективное ядро. Сердцевинны атомов (1) и (7) имеют одинаковый свободный заряд 1, так что элементы, которые они представляют, должны иметь много сходных химических свойств. Они их действительно имеют, будучи оба щелочными металлами. Вообще атомы элементов, принадлежащих к той же химической группе имеют одинаковое число внешних электронов и одинаковый свободный заряд в сердцевине. С этой точки зрения ясно, что сходство изотопов можно рассматривать, как крайний предельный случай схождения, давно известного, между элементами одной химической группы.

**94. Аномальные соединения, образуемые заряженными атомами.**— Тенденция элементов образовывать соединения друг с другом, т.-е. особенность, с которой связана идея валентности, приписывается стремлению атома заполнить свою внешнюю оболочку. Это он может сделать или отделив электроны с этой оболочки и таким образом переместив ближайшую внутреннюю заполненную оболочку во внешнее положение, или захватив электроны от атома другого элемента, так что они заполняют пробелы в его собственной внешней оболочке.

Мы уже указывали на успех, какого достигла эта идея при объяснении валентности и свойств химических соединений. В качестве наглядного примера, подтверждающего настоящие выводы, достаточно будет указать, что литий и натрий (1), (2), (7) очень охотно расстаются с своим единственным валентным электроном и становятся заряженными<sup>2)</sup> положительно, т.-е. являются сильно электроположительными элементами с валентностью  $+1$ , тогда как фтор (4) обладает столь же

<sup>1)</sup> В подлиннике стоит слово *kernel*, т.-е. ядро или зерно. В виду того, что по русски словом ядро принято обозначать английский термин *nucleus*, переводчику пришлось употребить не особенно подходящее слово сердцевину для обозначения этого понятия, более широкого, чем собственно ядро.

сильной тенденцией получить электрон и сделаться заряженным отрицательно, т.-е. сделаться сильно электроотрицательным элементом с валентностью — 1. Оба эти стремления будут удовлетворены, если (4) и (7) соединятся, образуя сложную молекулу  $NaF$ , так как внешний электрон (7) войдет во внешнюю оболочку (4), образуя таким образом две заполненные оболочки по восемь (октетъ Langmuir'a). Мы приписываем стремление атома фтора или какого-нибудь другого галоида образовывать соединения с атомом электроположительного элемента или с атомом водорода тому факту, что он испытывает недостаток в одном электроне в своей внешней оболочке.

Теперь мы можем сообщить положительный заряд атому неона (5) или (6), только выбив один или более электронов из его внешней оболочки. Положим мы удалили один электрон от (5), как показано пунктирной линией. Теперь (5) имеет внешнюю оболочку, подобную (4), и валентность — 1, таким образом мы должны ожидать, что атомы инертных газов, несущие один положительный заряд, должны вести себя с химической точки зрения подобно нейтральным атомам галоидов и должны поэтому обладать способностью, пока они заряжены, образовывать гидриды. Эта весьма важная идея была впервые высказана J. J. Thomson'ом в связи с заряженными атомами хлора <sup>1)</sup> и несомненно дает вполне удовлетворительное объяснение крайне аномальным гидридам инертных газов и соединениям вроде  $OH_3$ , открытым анализом положительных лучей. Линия 41 (спектр VI, табл. III) вероятно, должна быть приписана заряженному гидриду аргона такого типа. Крайне слабые линии 5, в случае гелия, и 21 в случае неона, следует, вероятно, приписать подобным аномальным соединениям ( $HeH$ ) и ( $NeH$ ).

В случае атомов, несущих более одного заряда, можно вообще установить, что каждый положительный заряд, сообщенный атому, увеличивает его отрицательную валентность на единицу.

**95. Отсутствие закона аддитивности по отношению к массе.** — Мы видели, что для скоростей малых по сравнению со скоростью света массы протона и электрона могут быть рассматриваемы, как универсальные константы. Если бы закон аддитивности был вполне применим при суммировании их масс, то ясно, что всякая масса — все равно была бы это масса атома или молекулы, планеты или звезды, или даже

<sup>1)</sup> J. J. Thomson, *Proc. Roy. Soc.* 99 A, 90, 1921.

всей вселенной, — могла бы быть выражена в виде  $NM$ , где  $N$  целое число, а  $M$  масса нейтральной системы 1 протон + 1 электрон (= атом водорода). Простота этой идеи, которая есть перевод гипотезы Proct'a на язык современной физики, чрезвычайно привлекательна; но мы знаем, что она не верна, потому что, хотя открытие изотопов устранило трудность объяснения больших дробей, в атомных весах связанных с такими элементами, как неон и хлор, у нас все еще осталась одна значительно меньшая, но не менее реальная трудность, связанная с самим водородом. Чтобы объяснить это обстоятельство, закон аддитивности должен быть изменен на основании рассуждений, заключающихся в следующем параграфе.

**96. Объяснение дробной массы водородного атома по гипотезе «упаковки» («впрессовывания», „packing“).** — Согласно с общепринятыми взглядами протон и электрон обладают массой, или, что по теории относительности то же самое, весом, благодаря энергии окружающего их электромагнитного поля. Легко показать классическим путем, что если придать им форму шара, то заряд  $e$ , распределенный равномерно по поверхности шара, будет иметь массу  $m$ , если его радиус  $a$  таков, что  $m = \frac{2}{3} \frac{e^2}{a}$ ; таким образом, чтобы дать электрону присущую ему массу, заряд его должен быть сжат в сферу с диаметром около  $3,8 \times 10^{-13}$  см. На таком же основании протон должен быть приблизительно в две тысячи раз меньше и иметь диаметр  $2,06 \times 10^{-16}$  см. Крайние пределы диаметра самих атомов составляют  $1-5 \times 10^{-8}$ , так что, следовательно, структура атома гораздо менее плотна, чем структура нашей солнечной системы.

Далее, можно показать, что, если сблизить в достаточной степени два заряда различного знака, то их поля будут влиять друг на друга так, что масса системы уменьшится. Этот эффект совершенно незаметен для расстояний, сравнимых с диаметром атома, но начинает становиться осязаемым, когда расстояния становятся порядка размера электрона, приведенного выше. Ядро обыкновенного атома (не водорода) содержит и протоны, и электроны, и размеры его весьма малы по сравнению с самим атомом. Размеры его могут быть грубо определены непосредственным опытом в случае тяжелых элементов, и было найдено, что они настолько малы, что даже если принимать во внимание одни электроны, то они должны быть расположены вплотную. Такое ядро будет содержать

---

больше протонов, чем электронов, примерно вавре больше, так что можно принять практически точным следующее положение: — В ядрах нормальных атомов электроны и протоны расположены так тесно, что закон аддитивности масс не имеет места, и масса ядра должна быть меньше, чем сумма масс составляющих его зарядов.

Ядро водородного атома состоит из единственного свободного протона, его планетарный электрон находится слишком далеко для того, чтобы вызвать какой-нибудь эффект, так что ясно, что масса, связанная с атомом водорода, должна быть больше, чем четверть массы атома гелия или одна шестнадцатая массы кислородного атома.

Масса, теряемая, когда четыре свободных протона и два свободных электрона соединяются, чтобы образовать ядро атома гелия (№ 9 стр. 110), равна примерно 0,7% всей величины, и можно вычислить, что, если мы примем приведенное выше значение для диаметра электрона, то протоны должны быть сближены теснее, чем на половину этой величины, чтобы дать столь большое уменьшение массы. Это указывает, что заряды должны быть сближены так тесно, что электроны действительно деформируются.

Правило целых чисел, далее, можно просто заменить положением, что средний эффект упаковки приблизительно постоянная величина для всех атомов, и единицей массы 1, когда  $0 = 16$ , будет (масса уплотненного протона)  $+\frac{1}{2}$  (массы свободного электрона)  $+\frac{1}{2}$  (массы уплотненного электрона).

Правило целых чисел не является математически точным и никогда таким не считалось, так как это требовало бы существования одинакового эффекта упаковки для всех атомов, что чрезвычайно мало вероятно. Почти несомненно, что атомы некоторых элементов, как, напр., азот, весят несколько больше, целого числа (слабая упаковка), тогда как атомы других, как цезия или иода, должны весить несколько меньше (тесная упаковка). Граница точности, достигнутая в измерении массовых спектров, не достаточна, чтобы обнаружить изменение ожидаемого порядка, за исключением случая водорода, где изменение массы исключительно велико.

**97. Строение ядра.** — Характер расположения единиц электричества в ядре атома привлек к себе большее внимание теоретиков, но высказанные по этому поводу соображения



почти исключительно предположительного характера. Так, Harkins <sup>1)</sup> предложил конституционную формулу строения ядер всех элементов. Он пользуется в качестве единиц строения, кроме электронов и протонов, еще  $\alpha$ -частицами (4 протона + 2 электрона) массы 4 и гипотетическими единицами массы 3 с одним положительным зарядом (3 протона + 2 электрона). Вопрос этот в недавнее время был рассмотрен, и модели ядра предложены Rutherford'ом <sup>2)</sup>, E. Gehrcke <sup>3)</sup> и другими.

Факт, что вес ядра гелия почти точно целое число по кислородной шкале — иными словами, что гелий имеет приблизительно нормальную упаковку, — дает значительную долю вероятности тому, что ядра гелия действительно существуют, как таковые, в ядрах нормальных элементов. В подтверждение этой идеи было приведено то обстоятельство, что присутствие ядер гелия внутри ядер радиоактивных атомов определенно доказано выбрасыванием  $\alpha$ -частиц. По мнению автора это примерно то же самое, как если бы сказать, что пистолет содержит дым, так как вполне возможно, что  $\alpha$ -частица, подобно пистолетному дыму, образуется только в момент ее выбрасывания. Brösslera <sup>4)</sup> защищает этот взгляд и полагает, что если бы имело место изменение от более свободной к более плотной упаковке для зарядов, образующих частицу, то освобождалось бы большое количество энергии, совершенно достаточное для отделения ее и сообщения ей энергии  $\alpha$ -луча. Основания для ожидания освобождения этой энергии будут приведены в ближайшем параграфе. Мысль Brösslera, что в ядрах радиоактивных атомов имеются слабо связанные протоны и электроны, и что они, благодаря явлению в роде определенного мгновенного сочетания, могут комбинироваться в  $\alpha$ -частицу, — хорошо согласуется с наиболее рациональной теорией радиоактивного распада, впервые предложенной Lindemann'ом <sup>5)</sup>.

Таким образом, существуют две различные идеи, которые мы можем рассматривать, как рабочие гипотезы. Согласно первой, ядра атомов состоят из ядер гелия или  $\alpha$ -частиц, связанных вместе каким-либо образом так, что эффект их упаковки относительно друг друга мал; а, в случае атомов, имеющих массы не типа 4  $n$ , и из добавочных протонов и электронов. Согласно второй, мы можем предположить только, что

<sup>1)</sup> Harkins, *Phys. Rev.*, 15, 73, 1920 — <sup>2)</sup> Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, 97 A, 374, 1920 — <sup>3)</sup> Gehrcke, *Phys. Zeit.*, 22, 151, 1921. — <sup>4)</sup> Brösslera, *Rev. Chim.*, 1, 42, 74, 1921. — <sup>5)</sup> Lindemann, *Phil. Mag.*, 30 560, 1915.

средняя упаковка всех зарядов в ядре такова, что удовлетворяет правилу целых чисел с достаточной точностью, но что действительное расположение протонов и электронов не должно быть обязательно совершенно подобным расположению в ядре гелия.

Экспериментальные данные дают определенные указания в пользу первого из двух изложенных взглядов.

В своей замечательной работе над разрушением атомов легких элементов ударами быстрых  $\alpha$ -частиц Rutherford и Chadwick <sup>1)</sup> показали, что в результате таких столкновений освобождаются быстрые водородные лучи, т. е. свободные протоны, они получены из атомов бора, азота, фтора, натрия, алюминия и фосфора. Они указывают, что массы атомов всех этих элементов принадлежат к типам  $4n+2$  и  $4n+3$ . Такого эффекта не получалось от атомов типа  $4n$ , так что этот результат свидетельствует, что в них протоны уже связаны вместе в виде ядер гелия.

**98. Космические проявления изменения масс.** — Давно было известно, что химический атомный вес водорода был больше, чем четверть веса гелия, но пока дробные атомные веса были обычным явлением, не было специальной надобности объяснять этот факт, или вывести определенное заключение. Результаты, полученные посредством массового спектрографа <sup>2)</sup>, устраняют всякое сомнение в этом вопросе и безразлично, будет ли это объяснено «упаковкой» или нет, мы можем считать абсолютно верным, что во время процесса превращения водорода в гелий часть массы исчезает. Космическая важность этого заключения очень глубока, и возможности, которые оно открывает для будущего, весьма замечательны; эти возможности больше, чем имевшиеся в распоряжении науки за время всей истории человечества.

Мы знаем из теории относительности Эйнштейна, что масса и энергия эквивалентны <sup>3)</sup>, и что в единицах C. G. S. покоящаяся масса  $m$  может быть выражена, как количество энергии  $mc^2$ , где  $c$  скорость света. Даже в случае самых малых масс эта энергия огромна. Потеря массы при образовании одного ядра гелия из свободных протонов и электронов соответствует энергии, получаемой зарядом  $e$  при прохождении им разности

<sup>1)</sup> Rutherford and Chadwick, *Phil Mag.*, 42, 809, 1921. — <sup>2)</sup> Смп. 75. <sup>3)</sup> Eddington, *Time, Space and Gravitation*, Cambridge, 1920.

потенциалов, около тридцати миллионов вольт. Быстрый  $\alpha$ -луч имеет энергию от трех до четырех миллионов вольт, так что изменение упаковки, на которое указывал Brössler, не должно быть так велико для получения нужной энергии. Если вместо рассмотрения единичных атомов мы будем иметь дело с количествами вещества в обычных условиях опыта, то значения для энергии становятся феноменальными.

Возьмем случай одного грамм-атома водорода, т.е. количество водорода в 9 куб. см. воды. Если он целиком превратится в гелий, то количество освобожденной энергии будет равно:

$$0,0077 \times 9 \times 10^{20} = 6,93 \times 10^{18} \text{ эргов.}$$

Выраженное в единицах тепла это составит  $1,66 \times 10^{11}$  калорий или в единицах работы 200000 киловатт-часов. Мы имеем здесь источник энергии по меньшей мере достаточный для объяснения солнечной теплоты <sup>1)</sup>. В связи с этим Eddington замечает, что если только 10% всего водорода на солнце превратится в гелий, то освободится достаточно энергии для поддержания его настоящего излучения на тысячу миллионов лет.

Если бы исследователь будущего открыл способы освобождения этой энергии в форме, доступной для применения, то человечество имело бы в своем распоряжении силы, превосходящие все мечты научного воображения; но всегда следует иметь в виду известную возможность того, что однажды освобожденная энергия может оказаться совершенно недоступной управлению и своей мощью может демонизировать все окружающие вещества. В таком случае весь водород на земле может превратиться сразу, и известие об успехе эксперимента распространится широко по вселенной, в виде появления новой звезды.

**99. Устойчивые системы протонов и электронов, существование которых известно.** — Исходя из наших основных «единиц», протонов и электронов, можем составить, по крайней мере теоретически, бесконечное множество систем из любого числа тех и других. Интересно рассмотреть системы, действительно встречающиеся на практике, т.е. те, которые достаточно устойчивы, чтобы дать определенные указания о своем существовании. Следующая таблица дает, в порядке масс, первые двадцать четыре из известных

<sup>1)</sup> Eddington, *Brit. Assoc. address*, 1920; Perrin, *Scientia*, Nov., 1921.

комбинаций. Там, где круги, изображающие заряды, касаются друг друга при образовании ядра, упаковка чрезвычайно сильна, там, где они не касаются друг друга, следует представлять, что расстояния между ними в тысячи раз больше. Массы первых двенадцати выведены следующим образом: — наиболее точное значение для химического атомного веса водорода равно 1,0077 ( $0 = 16$ ), и т. к. весьма мало вероятно, чтобы он состоял из изотопов, мы примем это число за массу нейтрального атома водорода. Масса электрона равна 0,00054, и, т. к. эффект упаковки равен нулю, мы приходим к числу 1,0072 для массы протона, что совпадает в пределах ошибки опыта с непосредственно определенной на массовом спектрографе. Наиболее вероятное значение для массы нейтрального атома гелия равно 4,00 (0), мы примем последнюю цифру для простоты. Массы от (13) до (24) известны менее точно.

Устойчивость, где она известна, выражена в вольтах и представляет потенциал, который должен пройти заряд  $e$ , чтобы приобрести достаточно энергии для разрушения данной конфигурации. Это — в случае атомов ионизационный потенциал.

| № диаграммы |  | Атомный № | Состав ядра | Заряд | Масса   | Устойчивость     | ОПИСАНИЕ                                        |
|-------------|--|-----------|-------------|-------|---------|------------------|-------------------------------------------------|
| 1           |  | 0         | 0           | -1    | 0,00054 | —                | Электрон                                        |
| 2           |  | 1         | 1+          | +1    | 1,0072  | —                | Протон или положительно заряженный атом H       |
| 3           |  | 1         | 1+          | 0     | 1,0077  | 14               | Нейтральный атом H                              |
| 4           |  | 1         | 1+          | -1    | 1,0082  | —                | Отрицательно заряженный атом H                  |
| 5           |  | 1         | 1+          | +1    | 2,0149  | —                | Положительно заряженная молекула H <sub>2</sub> |
| 6           |  | 1         | 1+          | 0     | 2,0154  | 4,3              | Нейтральная молекула H <sub>2</sub>             |
| 7           |  | 1         | 1+          | +1    | 3,0226  | малая            | Положительно заряженная H <sub>3</sub>          |
| 8           |  | 1         | 1+          | 0     | 3,0231  | малая            | Нейтральная H <sub>3</sub>                      |
| 9           |  | 2         | 4+2-        | +2    | 3,999   | $>3 \times 10^6$ | Атом гелия с двойным зарядом или $\alpha$ -луч  |

| № аниона |  | Атомный № | Состав ядра | Заряд | Масса   | Устойчивость      | ОПИСАНИЕ                                      |
|----------|--|-----------|-------------|-------|---------|-------------------|-----------------------------------------------|
| 10       |  | 2         | 4+2-        | +1    | 3,999   | 55                | Атом гелия с одним зарядом                    |
| 11       |  | 2         | 4+2-        | 0     | 4,000   | 25                | Нейтральный атом гелия                        |
| 12       |  | 2         | 4+2-        | +1    | 5,007   | —                 | Положительно заряженный HeH                   |
| 13       |  | 3         | 6+3-        | +1    | 6,0     | —                 | Положительно заряженный атом Li <sup>6</sup>  |
| 14       |  | 3         | 6+3-        | 0     | 6,0     | 4,9 <sup>1)</sup> | Нейтральный атом Li <sup>6</sup>              |
| 15       |  | 3         | 7+4-        | +1    | 7,0     | —                 | Положительно заряженный атом Li <sup>7</sup>  |
| 16       |  | 3         | 7+4-        | 0     | 7,0     | 4,9 <sup>1)</sup> | Нейтральный атом Li <sup>7</sup>              |
| 17       |  | 3         | 6+3-        | 0     | 6,0(07) | —                 | Нейтральная молекула Li <sup>6</sup> H        |
| 18       |  | 3         | 7+4-        | 0     | 7,0(07) | —                 | Нейтральная молекула Li <sup>7</sup> H        |
| 19       |  | 4         | 9+5-        | +1    | 9,0     | —                 | Положительно заряженный атом Be               |
| 20       |  | 4         | 9+5-        | 0     | 9,0     | 3,3               | Нейтральный атом Be                           |
| 21       |  | 5         | 10+5-       | +2    | 10,00   | —                 | Атом Be <sup>10</sup> с двойным зарядом       |
| 22       |  | 5         | 10+5-       | +1    | 10,000  | —                 | Положительно заряженный атом Be <sup>10</sup> |
| 23       |  | 5         | 10+5-       | 0     | 10,00   | —                 | Нейтралн. атом Be <sup>10</sup>               |
| 24       |  | 5         | 11+6-       | +2    | 11,00   | —                 | Атом Be <sup>11</sup> с двумя зарядами        |

1) Вычислено из частот излучения.

---

## ГЛАВА IX

### Изотопы и атомные номера

---

**100. Соотношение между химическим атомным весом и атомным номером.** — С открытием изотопов значение химического атомного веса сильно уменьшилось, т. к. он представляет из себя, как теперь выяснено, только статистическое среднее. Значение его, как естественной порядковой константы, связанной с атомом, перешло к атомному номеру, хотя с точки зрения химического анализа химический атомный вес настолько же важен, насколько и раньше.

Возможность аномалий в порядке элементов в периодической системе, где они расположены по атомному весу, становится теперь достаточно ясной. Истинные веса атомов, определенные непосредственно, так переплетаются в порядке целых чисел, и относительные количества компонент в сложных элементах так меняются, что аномалии такого рода непременно должны встречаться и скорее удивительно, что их так мало.

Следующая таблица (рис. 17) представляет массы изотопов трех вполне исследованных теперь групп элементов. Приблизительный, процентный состав компонент обозначен высотой столбиков; белых для щелочных металлов, черных для инертных газов и заштрихованных для галогенов. Аномальный порядок аргона и калия, как ясно видно, зависит от того факта, что в то время, как у аргона присутствует в значительно большей пропорции тяжелый компонент, в калии имеет место обратное явление. Если бы количества тяжелых и легких изотопов были подобны в обоих случаях, атомный вес калия был бы больше, а не меньше атомного веса аргона.

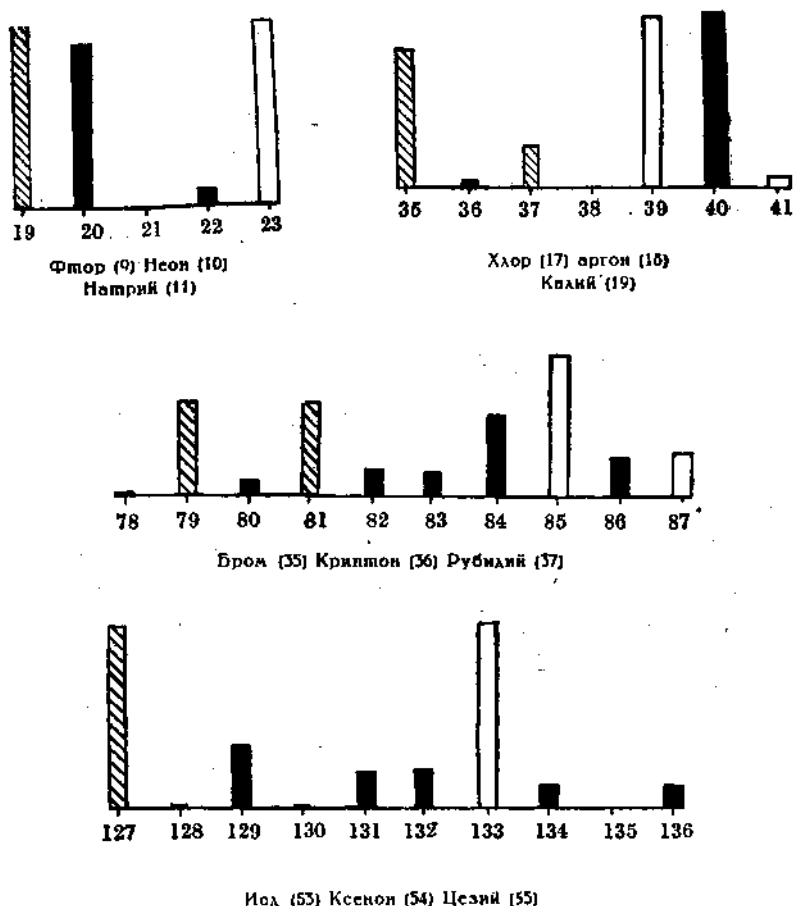


Рис. 17. — Изотопы галогенов, инертных газов и щелочных металлов

**101. Статистические соотношения между элементами и их изотопами.** — Хотя наше знание истинных атомных весов далеко неполно, т. к. из восьмидесяти семи существующих элементов были анализированы только двадцать семь, из которых тринадцать оказались простыми, все-таки уже выясняются интересные соотношения, которые представлены в форме следующих правил:

*В ядре атома никогда не приходится менее одного электрона на каждые два протона.* Неизвестно ни одного исключения из этого закона. Он выражает тот факт, что, если элемент имеет атомный номер  $N$ , то атомный вес его легчайшего изотопа не может быть менее  $2N$ . Как и раньше исключение в случае водорода оставлено без внимания. Истинные

атомные веса, соответствующие точно  $2N$ , известны для большей части легких элементов до  $A^{36}$ . Для более тяжелых элементов разница между весом легчайшего изотопа и значением  $2N$ , возрастает с атомным весом; в случае ртуты она составляет 37 единиц. Соответствующее отклонение средних атомных весов от величины  $2N$ , разумеется, было отмечено, когда представление об атомном номере было установлено.

*Число изотопов одного элемента и границы их атомного веса, повидимому, имеют определенные пределы.* Так как атомный номер зависит только от свободного положительного заряда ядра, нет никакого арифметического основания, почему бы элемент не имел любого числа возможных изотопов. Исследование таблиц результатов, данных в § 83 и в конце книги, показывает, что наибольшее число, определенное с уверенностью, равно 6 в случае криптона. Возможно, что ксенон имеет даже больше изотопов, но большинство сложных элементов имеет только по два. Максимальная разница веса между самым легким и самым тяжелым изотопом того же самого элемента, известная до сих пор, составляет 8 единиц в случаях криптона и ксенона. Наибольшая относительная разница, вычисленная по отношению к более легкому весу, отмечена для лития, где она составляет одну шестую. Она равна около одной десятой в случаях бора, неона, аргона и криптона.

*Число электронов в ядре стремится сделаться четным.* Это правило выражает факт, что в большей части случаев четный атомный номер связан с четным атомным весом, а нечетный — с нечетным. Если мы рассмотрим три группы элементов — галоиды, инертные газы и щелочные металлы, тенденция эта будет отмечена очень сильно. Из галоидов — нечетные атомные номера — все 6 (+17) атомных весов нечетны. Из инертных газов — четные атомные номера — 13 (+2) четных и 3 нечетных. Из щелочных металлов — нечетные атомные номера — 7 нечетных и 1 четный. В немногих известных случаях элементов других групп преобладание, хотя и не столь сильное, еще весьма заметно, и азот единственный элемент, относительно которого известно, что он состоит полностью из атомов, ядра которых содержат нечетное число электронов.

Дальнейшим интересным результатом является *отсутствие изобар*. До сих пор не было найдено ни одной, но вполне возможно, что в случае таких элементов, как кальций и селен,



они могут существовать, т. к. запас целых чисел исчерпан в области их атомных весов посредством других элементов.

Таблица первых 40 целых чисел и соответствующих им истинных атомных весов дана на рис. 18. Пропуски особенно

|   |   |   |    |    |    |    |    |     |    |    |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |  |  |  |   |    |  |
|---|---|---|----|----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|--|--|--|--|---|----|--|
| H |   |   | He |    |    | Li | Li |     |    | Be | B   | B  | C  |    |    | N  |    | O  |    |    |    |    |  |  |  |  |  | F | Ne |  |
| 1 | 2 | 3 | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9   | 10 | 11 | 12  | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |    |    |    |  |  |  |  |  |   |    |  |
|   |   |   | Ne | Na | Mg | Mg | Mg | Al? | Si | Si | Si? | P  | S  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |  |  |  |  |   |    |  |
|   |   |   | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26  | 27 | 28 | 29  | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |  |  |  |  |  |   |    |  |

Рис. 18. Первые 40 целых чисел с указанием соответствующих атомным весам известных элементов.

интересны и повидимому не выказывают подобия регулярности. Совершенно ясно, что необходимо получить значительно больше экспериментальных результатов, прежде чем можно будет сформулировать удовлетворительную теорию наличия каких либо законов.

**102. Преобладание элементов с четным атомным номером.** При изучении нуклеарного строения элементов одним из наиболее интересных вопросов является их относительное распространение в природе. Оно может быть определено посредством прямого химического анализа земной коры и таких внеземных источников, какие имеем в виде метеоритов. Спектроскоп говорит нам, какие элементы присутствуют на звездах, но к несчастью он не может дать более прямого указания на их относительные количества.

В этом вопросе мы можем классифицировать элементы — употребляя биологические термины — или, как *индивидуумы*, или, как *виды*. Мы можем исследовать процентный состав, который даст меру общего числа индивидуальных атомов каждого присутствующего элемента, или же мы должны исследовать число встречающихся различных видов ядер и классифицировать их без отношения к их индивидуальному распространению.

Весьма ценное исследование на основании первой точки зрения опубликовал Harkins <sup>1)</sup>, который рассматривает процентный состав метеоритов и частей земной коры. Он весьма убедительно показывает, что существует гораздо больше атомов элементов с четным атомным номером. Это интерес-

<sup>1)</sup> Harkins, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 39, 856, 1917.

---

ное предпочтение может быть, с достаточной вероятностью, распространено на четный атомный вес, на основании приведенной в предшествующих параграфах статистики, но оно не может быть достоверно, пока строение известных распространенных элементов, как, напр., железа, не будет действительно определено.

Вторая точка зрения может быть исследована при помощи атомных весов радиоактивных изотопов, а также посредством истинных атомных весов, даваемых массовыми спектрами. В обоих случаях оказывается, что преобладают ядерные системы с четным атомным номером. Массовые спектры 13 элементов с четным и 14 элементов с нечетным атомным номером дают 32 изотопа с четным атомным номером и 20 с нечетным. В среднем на элемент с четным атомным номером приходится таким образом 2,5 изотопа, тогда как на элемент с нечетным атомным номером — 1,4.

Рис. 2 показывает, что среди радиоактивных изотопов преимущество еще более значительное — 32 против 10 —, но возможно, что первая цифра включает некоторые атомные системы, абсолютно идентичные, хотя и разного происхождения.

**103. Постоянство химических атомных весов.** Одной из первых трудностей на пути принятия идеи сложного состава такого элемента, как хлор, являлось постоянство его атомного веса. Этот последний определялся многими различными наблюдателями при помощи различных методов, и результаты получались всегда одинаковыми в пределах весьма малой экспериментальной ошибки. Эта трудность может быть обойдена, прежде всего, если мы заметим, что громадное большинство, если не все действительно точные определения, были получены с хлором, который первоначально получался из моря. Море перемешивалось так долго, что было бы абсурдом надеяться найти в нем хлор различного атомного веса. Если бы обыкновенный свинцовый блеск был единственным источником свинца, употреблявшегося для определений атомного веса, приведенных на стр. 20, то не могло бы быть найдено никаких различий. Только исследуя свинец из особых радиоактивных источников, достигли результатов, которые дали столь определенное и ценное подкрепление теории изотопов.

Атомный вес хлора из источников, не связанных с морем, привлекает в настоящее время внимание химиков, хотя есте-

---

ственно крайне трудно быть совершенно уверенным, в том что какой-либо известный источник хлора не был морского происхождения. M-lle Igène Curie <sup>1)</sup> исследовала атомный вес хлора из трех минералов, морское происхождение которых казалось мало вероятным. Значения, полученные для образца содалита (натрий - алюминий - хлоросиликат) из Канады и из образца хлорофосфата кальция из Норвегии, одинаковы с величинами для хлора из морской воды. Значение 35,60 для хлора из образца хлористого натрия из пустынной области центральной Африки было несколько высоко.

Интересно в связи с этим сравнение атомных весов земного и метеорного никкеля, произведенное Baxter'ом и Parsons'ом <sup>2)</sup>. Как среднее из девяти определений с земным материалом, было найдено число 58,70, тогда как при опытах с метеорным никкелем дали 58,68. Стандартная величина, найденная Richards'ом и Cushman'ом, равна 58,68 ( $A_g = 107,88$ ). Разницу, найденную между земным и метеорным никкелем, можно признать лежащей в пределах экспериментальной ошибки, но необходимо сделать дальнейшие сравнения.

Автор полагает, что эти отрицательные результаты имеют причину, вероятно более фундаментальную, чем простое механическое смешение различных изотопов элемента в продолжение истории содержащего их тела, а именно, постоянство соотношения в течение эволюции самих элементов. Взгляд этот будет развит ниже. Случай радиоактивных свинцов совершенно исключительный. Эти вещества непрерывно образовывались на протяжении истории земной коры и также образуются в настоящее время. Хотя обыкновенный свинец может состоять из изотопов — что практически верно — и эти изотопы могут быть идентичны во всех отношениях с образующимися в последней стадии радиоактивных превращений, все же нет никакого основания принимать, что обыкновенный свинец накопился в результате этих процессов. Он занимает свое место среди других обыкновенных элементов, которое несомненно осталось бы за ним, если бы торий и уран никогда не существовали.

**104. Согласие между химическим атомным весом и средним атомным весом, выведенным из массового**

---

<sup>1)</sup> I. Curie, *Compt. Rend.* 172, 1025, 1921.—<sup>2)</sup> Baxter and Parsons, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 43, 507, 1921.

**спектра.** Средний атомный вес изотопов сложного элемента может быть вычислен, если известны относительные интенсивности линий в массовом спектре. Оно было непосредственно измерено Dempster'ом <sup>1)</sup>. Заряженные частицы изотопов того же самого элемента должны с практической прочностью действовать на фотографическую пластинку в одинаковой степени, так что мы можем составить грубое представление о их относительных количествах, сравнивая интенсивности линий. Таким образом оказалось, что громадное большинство исследованных до сих пор элементов дает средние результаты в хорошем согласии с принятыми в химии значениями. Следующая таблица содержит данные относительно четырех элементов, где разница заслуживает внимания:

| ЭЛЕМЕНТ           | Атомный вес | Среднее из массового спектра | Разница | Разница в % |
|-------------------|-------------|------------------------------|---------|-------------|
| Бор . . . . .     | 10,90       | $10,75 \pm 0,07$             | 0,15    | 1,37        |
| Криптон . . . . . | 82,92       | $83,5 \pm 0,3$               | 0,6     | 0,72        |
| Ксенон . . . . .  | 130,2       | $131,3 \pm 0,3$              | 1,1     | 0,85        |
| Цезий . . . . .   | 132,81      | $133 \pm 0,3$                | 0,2     | 0,05        |

Случай бора наиболее трудно объяснить. Массы его изотопов 10 и 11 несомненно не отличаются от целых чисел более одной или двух тысячных. Отношение интенсивностей их линий второго порядка 5 и 5,5 (при этом не было других веществ, которые могли бы дать подобные линии) равным образом несомненно не соответствует 9:7. На этом основании ожидался третий изотоп 12, но, так как не было найдено никаких намеков на его присутствие, представляется наиболее вероятным, что химический атомный вес слегка высок.

Атомные веса криптона и ксенона, разумеется, не являются химическими в обычном смысле, так как они выведены непосредственно из определений плотности. Всякие следы примесей, присутствие которых весьма возможно, аргона в первом случае, криптона во втором, будут вести к понижению плотностей, и это представляется наиболее вероятным объяснением.

В случае цезия химические данные могут быть правильными, так как вероятная ошибка в определении массы, по

<sup>1)</sup> Стр. 89 и 90.

крайней мере, так же велика, как и расхождение. С другой стороны, повидимому, цезий простой элемент, и потому его химический атомный вес должен представлять из себя истинный вес его атомов. Всякая ошибка в этом числе была бы, вероятно, требуемого знака, так как он самый тяжелый член своей химической группы. Если, все-таки, что возможно, истинная масса его атома отличается от целого числа на 0,2, то это является чрезвычайно интересным фактом.

**105. Смысл слова „элемент“.** Точная формулировка идеи, выражаемой словом «элемент» в химии и физике, вызывала бесчисленные трудности в прошлом. В связи с этим Стоокес в 1886 г. следующим образом подводит итоги положению вещей в этом вопросе: «Из попыток, сделанных до сих пор для определения или объяснения элемента, ни одна не удовлетворяет требованиям человеческого разума. Учебники говорят нам, что элемент это «тело, которое не было разложено»; что это «нечто такое, к чему мы можем прибавить, но от чего мы не можем ничего отнять», или «тело, которое увеличивается в весе при каждом химическом превращении». Такие определения вдвойне неудовлетворительны: они провидорны и завтра же могут оказаться не применимыми к каждому данному случаю. Они имеют свое основание не в существе вещей, которые нуждаются в определении, а в ограниченности человеческих сил; они суть признание умственного бессилия».

Для этой неудовлетворенности было много оснований. Открытие десяти лет спустя электрона и развитие электрической теории материи лишило слово элемент всякой претензии на его первоначальный смысл, так как, хотя Ramsay пытался ввести в химию электричество, как элемент, вскоре стало очевидно, что эта натяжка была нецелесообразна. Открытие изотопов ставит нас лицом к лицу с двумя возможными альтернативами. Во-первых, мы можем назвать каждый изотоп после его открытия новым элементом. Во-вторых, мы можем фиксировать точно слово элемент, теперь и на будущее время, как понятие вещества с определенными химическими и спектроскопическими особенностями, которое может или не может быть смесью изотопов — другими словами связать его исключительно с понятием атомного номера. С этой точки зрения должны быть, соответственно с номерами Moseley, 92 возможных элемента, из которых известны 87.

Если мы остановимся на первой альтернативе, то необходимо новое слово для выражения таких веществ, как хлор или магний, до сих пор называемых элементами, и таким образом слово элемент должно значить нечто совершенно иное, чем оно значило во всей химической и физической литературе прошлого столетия. Кроме того, оно должно было бы подвергаться изменениям в будущем.

По мнению автора, вторая альтернатива — связывание понятия элемента с атомным номером — гораздо предпочтительнее. Трудности, вытекающие из нее, ограничиваются практически радиоактивными веществами, которые могут отличаться друг от друга даже, когда их атомные номера и атомные веса одинаковы. Это обстоятельство не очень важно, так как радиоактивные элементы составляют особый класс, и применяемая к ним специальная номенклатура может быть или сохранена, или изменена в случае надобности, не трогая номенклатуры общей химии.

#### **106. Дезинтеграционная теория эволюции элементов.**

Некоторыми авторами была выдвинута теория, что все элементы, встречающиеся в природе, представляют из себя результат радиоактивных превращений обычного типа, но продолженных далеко за те границы, в которых они наблюдаются ныне. Например, если мы продолжим изменения с излучением  $\alpha$  для ряда тория достаточно далеко, то достигнем наконец гелия. Испускание  $\alpha$  частицы — единственное известное излучение, связанное с изменением атомного веса, причем это изменение происходит всегда сразу на 4 единицы. Таким образом, исходя из тория, мы получим серию элементов или изотопов с атомными весами от 232 до 4 общего типа  $4n$ . Уран таким же образом породит подобную серию типа  $4n+2$ . Чтобы получить изотопы нечетного атомного веса необходимо постулировать материнские элементы типа  $4n+1$  и  $4n+3$ .

Пользуясь гипотезами, основанными на этой общей идее, Van den Broek <sup>1)</sup>, Harkins <sup>2)</sup>, Kohlweiler <sup>3)</sup>, Kirchhoff <sup>4)</sup> и другие построили наиболее разработанную систему изотопов.

<sup>1)</sup> Van den Broek, *Phys. Zeit.*, 17, 260, 579, 1916; 22, 164, 1921. — <sup>2)</sup> Harkins and Wilson, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1367, 1915; Harkins and Hall, *ibid.*, 38, 169, 1916; Harkins, *Phys. Rev.*, 15, 73, 1920; *Nature*, 105, 230, 1920; *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1956, 1920; *Phil. Mag.*, 42, 305, 1921. — <sup>3)</sup> Kohlweiler, *Zeit. für physikal. Chem.*, 94, 513, 1920; *Phys. Zeit.*, 21, 311, 543; 1920; 22, 243, 1921. — <sup>4)</sup> Kirchhoff, *ibid.*, 21, 711, 1920.

---

С точки зрения автора взгляд этот неправдоподобен и вводит в заблуждение. Во-первых, он, повидимому, не согласуется с изучаемыми объектами. Для объяснения того, каким образом элементы могли эволюционировать, он исходит по крайней мере из четырех наиболее сложных из известных элементов, что не очень сильно разъясняет вопрос. С другой стороны, он может быть использован для предсказания атомных весов изотопов, составляющих известные элементы, и большое количество предсказаний такого рода было сделано. Здесь, хотя степень его успеха несколько изменялась с особенностями примененной теории, этот взгляд не заслуживал серьезного внимания. В тех случаях, когда были предсказаны два или три изотопа данного элемента, они оказывались также часто неверными, как и правильными, когда же число изотопов целых атомных весов было так велико, что некоторые совпадения были неизбежны, аргументы, очевидно, теряли всю свою силу.

Другое возражение заключается в том, что радиоактивные изменения не продолжают, насколько мы можем видеть, далее стадии свинца, обозначенной на диаграммах рис. 1 в § 9. Более легкие элементы определенно нерадиоактивны. Радиоактивность калия и рубидия чрезвычайно мала, и природа ее сомнительна; в некоторых случаях она лучше объясняется присутствием слабых следов радиоактивных изотопов, а не слабой радиоактивностью самих веществ. Поэтому кажется более обоснованным в настоящее время считать, что радиоактивные свойства совершенно отсутствуют у неактивных элементов, чем предполагать присутствие их, но в столь слабой степени, что они не могут быть обнаружены. Не следует заключать из этих замечаний, что признается невозможным вообразить достаточные физические условия, чтобы разрушить ядра легких атомов, но скорее, что механизм, вызывающий такое разрушение, не может быть никоим образом подобным вызывающему нормальную радиоактивность.

**107. Теория эволюции элементов Crookes'a.** Более привлекательной теорией, чем приведенная выше, является теория, предполагающая, что сложные атомы материи развились из соединения простых атомов. Эта идея привлекала большое внимание в прошлом. Crookes <sup>1)</sup> делает по этому поводу следующее замечание:

---

<sup>1)</sup> Crookes, *Brit. Assoc. address*, 1886.

«Представим себе самые отдаленные времена, ранее геологических эпох, ранее, чем земля оторвалась от центрального туманного ядра, даже раньше, чем само солнце уплотнилось из первичного протила. Представим себе, что в этой первоначальной стадии все было в ультра-газовом состоянии, при температуре непостижимо более высокой, чем что-либо существующее в видимом мире, при столь высокой, что химические атомы еще не могли образоваться, будучи еще много выше их точки диссоциации. Поскольку протил способен испускать или отражать свет, это громадное море раскаленного тумана для астронома на отдаленной звезде должно казаться туманностью, обнаруживающей в спектроскопе несколько изолированных линий, предвестников спектров водорода, углерода и азота.

«Но с течением времени некоторый процесс вроде охлаждения, вероятно внутреннего, понижает температуру космического протила до точки, при которой имеет место первый этап грануляции; материя, как мы ее знаем, начинает существовать, и формируются атомы».

Эта яркая картина может быть набросана и сейчас, если подставить свободные протоны и электроны вместо гипотетического протила. Мы можем представить себе области, содержащие материю, где температура так высока, что не только происходит полная диссоциация атомов от атомов и ядер от планетарных электронов, но что также протоны и электроны находятся в состоянии столь сильного движения, что даже наиболее устойчивые ядра не могут образоваться. Мы имели бы здесь материю в самой простой из доступных воображению форм, или скорее совершенно безо всякой формы, просто более или менее нейтральный электрический газ. Такие условия отнюдь не невозможны в нашем мире, и могут действительно осуществиться во время одной из исключительных катастроф, происходящих в отдаленном пространстве и наблюдаемых нами, как новые звезды.

При процессе охлаждения такого рода, как рассмотренный Стоокес'ом, мы можем легко вообразить, что свободные заряды, комбинируясь, образуют ядра элементов. Образуются ли непосредственно ядра тяжелых элементов при соединении зарядов в соответствующих геометрических отношениях друг с другом, или сначала образуются ядра гелия, которые затем последовательно комбинируются, — зависит от того, какой



теории строения ядра придерживаться. В некоторых случаях могут излучаться громадные количества энергии, и эта радиация может быть столь исключительно высокой частоты, что она способна разрушать самые ядра, так что в этой стадии могут быть быстрые и непрерывные превращения тяжелых ядер в легкие и обратно.

В настоящее время мы интересуемся числом выживающих атомов каждого типа. Очевидно, что, если условия охлаждения практически одинаковы во всей массе, то нет основания для изменения состава образующейся материи. Если на каждый атом  $C^{37}$  образуются 3 атома  $C^{35}$  в какой-нибудь точке, то такое же отношение должно сохраниться в каждой точке, так что образуется сложный элемент с постоянным атомным весом. Но гораздо более вероятно, что различные части этой первичной массы подвергаются превращениям при различных степенях охлаждения и т. д., так что возможно ожидать вариаций в среднем атомном весе сложного элемента.

Количество образовавшегося определенного атомного ядра будет, вероятно, зависеть (а) от вероятности известной конфигурации зарядов, образующейся, как случайное событие; (б) устойчивости данного ядра, образовавшегося в результате этого события. Обращаясь снова к случаю хлора можно рассматривать каждый изотоп, как совершенно устойчивый, и образовавшиеся относительные количества просто определяются условием (а). Теперь можно не без основания предположить, что различные скорости охлаждения не будут существенно на это влиять, и в этом случае изотопы образуются в постоянном отношении. Так как мы не знаем естественных процессов, которые могли бы значительно изменить соотношения изотопов, сложные элементы в настоящее время будут иметь такой же атомный вес, как и в момент образования.

Приведенный аргумент, разумеется, чисто спекулятивного характера, и заключения, выведенные из него, рушатся сейчас же, если будут найдены заметные отличия в атомном весе единственного сложного элемента в различных точках земной поверхности, предполагая, что этот элемент не является продуктом радиоактивного распада. Следует заметить, что условие (а) требует того, чтобы, вообще, легких атомов было больше, чем тяжелых. Во всех природных веществах это преобладание действительно очень велико.

---

---

Если материя, образующая землю, проходила через первичное состояние, как описано выше, это, наверное, имело место более  $10^9$  лет тому назад. Отсюда следует, что из радиоактивных элементов, тогда образовавшихся, только два, торий и уран, могут быть найдены теперь на земле, так как другие известные радиоактивные элементы имеют слишком короткий период жизни, чтобы они могли образоваться тогда же. Таким образом мы можем разделить первичные (original) элементы очень просто и определенно на две группы: (1) все неактивные элементы, ядра которых достаточно просты, чтобы быть устойчивыми; (2) торий и уран, ядра которых так сложны, что они только отчасти устойчивы.

Другие менее устойчивые элементы могли образоваться, но не может быть никаких доказательств этого, так как они во всяком случае давно исчезли, и ясно, что все другие радиоактивные элементы, нам известные, можно считать образовавшимися из двух материнских элементов в сравнительно недавние времена.

---

## ГЛАВА X

### Спектры изотопов

**108. Спектры изотопов.** — Как уже было указано <sup>1)</sup> первой экспериментальной работой по спектрам изотопов была работа Russell'я и Rossi в 1912, которые не могли обнаружить никакой разницы между спектром тория и спектром смеси тория и иония, содержавшей значительный процент последнего. Такой же отрицательный результат получили Exner и Haschek <sup>2)</sup>. В продолжение фракционной диффузии неона <sup>3)</sup> не было замечено никакой спектроскопической разницы между более тяжелой и более легкой фракцией, хотя это отрицательное доказательство было не очень сильно, так как разделение было слабо. В 1914 г. Soddy и Hyman показали, что спектр свинца, происходившего от тория, совпадал со спектром обыкновенного свинца <sup>4)</sup>. Далее в том же году опыты Richards'a и Lemberg'a <sup>5)</sup>, Honigschmidt'a и Horowitz <sup>6)</sup>, и Merton'a <sup>7)</sup> подтвердили этот результат. Merton заключает из своих опытов 1914 года, что разница в длине волны  $\lambda$  4.058 линий должна быть меньше 0.003 Å. Прежде, чем переходить к рассмотрению более новых результатов, уместно будет разобрать величину разницы, которую позволяет ожидать теория.

**109. Величина гравитационного эффекта.** — По спектральной теории Bohr'a планетарные электроны атома вращаются около центрального положительного ядра по различным

<sup>1)</sup> Смп. 13. — <sup>2)</sup> Exner and Haschek, *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, iia, 121, 175, 1912. — <sup>3)</sup> Смп. 45. — <sup>4)</sup> Soddy and Hyman, *Jour. Chem. Soc.*, 105, 1402, 1914. — <sup>5)</sup> Richards and Lemberg, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1329, 1914. — <sup>6)</sup> Honigschmidt und Horowitz, *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, iia, 123, 1914. — <sup>7)</sup> Merton, *Proc. Roy. Soc.*, 91 A, 198, 1914.

устойчивым орбитам. Частоты спектральных линий, испускаемых элементом, абсолютно определенным образом связаны с частотами обращения на этих орбитах, которые вычисляются на основании, так называемого, «квантового» соотношения. Не углубляясь дальше в теорию, можно сразу видеть, что, если мы изменим силу, действующую между центральным ядром и его планетарными электронами, то эти орбиты изменятся, а с ними и частота испускаемого света. Поэтому интересно исследовать величину изменения, которое можно ожидать по этой теории, если мы изменяем массу ядра, не изменяя его заряда, т.е. переходим от одного изотопа к другому.

Различие в системе прежде всего заключается в том, что, хотя электрическая сила остается той же самой, сила притяжения должна измениться. Порядок величины ожидаемого изменения может, очевидно, быть получен из рассмотрения отношения между силами электрической и притяжения, действующими в простейшем случае между протоном и электроном нейтрального атома водорода.

Принимая, что закон силы одинаков в обоих случаях, получаем это отношение равным просто  $e^2/GMm$ , где  $e$  — заряд электрона  $4,77 \times 10^{-10}$ ,  $G$  — универсальная гравитационная константа  $6,6 \times 10^{-8}$ ,  $M$  — масса протона  $1,66 \times 10^{-24}$ , и  $m$  — масса электрона  $9,0 \times 10^{-28}$ . Подставляя эти численные данные, мы получаем громадное число  $2,3 \times 10^{39}$ . Иными словами эффект удвоения массы без удвоения заряда ядра дал бы такое же процентное увеличение полного притяжения планетарного электрона, какое было бы произведено в притяжении между луной и землей количеством метеорной пыли, весящим меньше одной миллионной грамма, упавшей на поверхность последнего тела. Гравитационным эффектом, таким образом, можно совершенно пренебречь.

**110. Изменение орбит Bohr'a вследствие изменения в положении центра тяжести вращающейся системы.** — Хотя мы можем пренебречь влиянием притяжения, однако, имеется другое влияние совершенно отличного порядка, возникающее следующим образом. Масса электрона по сравнению с ядром ничтожна, но не абсолютно исчезает, таким образом он будет вращаться не вокруг ядра, или неподвижной точки, но оба будут вращаться около общего центра тяжести. Положение этого центра тяжести смещается при всяком изменении массы ядра. Если  $E$ ,  $M$  и  $e$ ,  $m$  соответственно заряд и

масса ядра и вращающегося электрона, то уравнение движения имеет вид:

$$m \times \frac{r M}{M+m} \omega^2 = \frac{E e}{r^2},$$

где  $r$  расстояние между двумя зарядами, а  $\omega$  угловая скорость. Bohr <sup>1)</sup> ввел этот эффект массы ядра, чтобы объяснить результаты, полученные Fowler'ом <sup>2)</sup>. Выражение Bohr'a для частоты получает вид:

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^2 E^2 m M}{h^3 (M+m)} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где  $e$ ,  $E$  и  $m$ ,  $M$  суть заряды и массы электрона, и ядра соответственно. Если мы положим, что атомный вес свинца из радия на одну единицу меньше обыкновенного свинца, то теория предсказывает разность в длине волны главной линии 0,00005 Å, величина недоступная наиболее деликатным методам спектрального анализа, употребляемым в настоящее время.

**111. Последние опыты Aronberg'a и Merton'a.** — В 1917 г. Aronberg <sup>3)</sup>, применив чрезвычайно высокую дисперсию, полученную из спектра шестого порядка 10-ти дюймовой решетки Michelson'a, к линии  $\lambda$  4058, испускаемой образцом радиевого свинца атомного веса 206,318, наблюдал разницу в 0,0044 Å по сравнению с простым свинцом с атомным весом 207,20. Этот замечательный результат был затем подтвержден Merton'ом в Оксфорде <sup>4)</sup>, который нашел разницу длины волны между радиевым свинцом из смоляной руды и обыкновенным свинцом в  $0,005 \pm 0,0007$ . Merton пользовался совершенно другой оптической системой, а именно, эталоном Fabry и Perot, так что это согласие весьма замечательно.

Следует отметить, что наблюдаемый эффект состоит не только в расширении линии, а в определенном смещении, которое, хотя того же знака, как предсказывает теория Bohr'a, но приблизительно в сто раз больше. Merton нашел также смещение на  $0,0022 \pm 0,0008$  Å между длиной волны ториевого свинца и обыкновенного свинца, отличающихся по атомному весу около 0,6. Более тяжелый атом дает большую частоту во всех случаях. Это замечательное расхождение между сме-

<sup>1)</sup> Bohr, Nature, 92, 231, 1913. — <sup>2)</sup> Fowler, Nature, 92, 95, 1913. — <sup>3)</sup> Aronberg, Proc. Nat. Acad. Sci., 3, 710, 1917; and Astroph. Journ., 47, 96, 1918.

щением, предсказанным теорией и наблюдаемым в действительности, было разобрано Harkins'ом и Aronberg'ом <sup>1)</sup>.

На недавней дискуссии об изотопах в Royal Society <sup>2)</sup> Merton обратил внимание на линию 6708 Å, испускаемую элементом литием, которая состоит из двух компонент на расстоянии 0,151 Å. Он вычислил, что, если принять литий состоящим из смеси изотопов 6 и 7 <sup>3)</sup>, то каждая из этих компонент должна сопровождаться спутником в шестнадцать раз более слабым, смещенным на 0,087 Å. Однако, он не был в состоянии обнаружить таких спутников. Предыдущие опыты Merton'a и Lindemann'a <sup>4)</sup> с ожидаемым удвоением в случае неона не дали определенных результатов, вследствие заметной ширины линий. Была высказана надежда, что это затруднение может быть обойдено при температурах жидкого водорода.

В самое последнее время Merton <sup>5)</sup> повторил свои опыты со свинцом, пользуясь весьма чистым образцом уранового свинца из австралийского карнитита. Его окончательные результаты приведены на следующей таблице:

| $\lambda$ | $\lambda$ (свинец из карнитита)<br>— $\lambda$ (обыкновенный свинец) | волновое число (обыкновенный свинец)<br>— волновое число (свинец из карнитита) |
|-----------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 4058      | $0,011 \pm 0,0008$                                                   | $0,065 \pm 0,005$                                                              |
| 3740      | $0,0074 \pm 0,0011$                                                  | $0,053 \pm 0,008$                                                              |
| 3684      | $0,0048 \pm 0,0007$                                                  | $0,035 \pm 0,005$                                                              |
| 3640      | $0,0070 \pm 0,0003$                                                  | $0,052 \pm 0,002$                                                              |
| 3573      | $0,0048 \pm 0,0005$                                                  | $0,037 \pm 0,004$                                                              |

Следует отметить, что смещение для линии  $\lambda$  4058 больше чем в два раза превышает полученное раньше. Merton полагает, что наиболее вероятным объяснением этой разницы является, очевидно, то обстоятельство, что употреблявшийся свинец из карнитита был более чистым урановым свинцом, чем полученный из остатков смоляной руды. Также ясно видно, что разницы не одинаковы для различных линий, — результат интересный и несколько неожиданный.

<sup>1)</sup> Harkins and Aronberg, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1328, 1920. — <sup>2)</sup> Merton, *Proc. Roy. Soc.*, 99 A, 87, 1921. — <sup>3)</sup> См. § 76. — <sup>4)</sup> Lindemann, *ibid.* — <sup>5)</sup> Merton, *Roy. Soc. Proc.*, 100 A, 84, 1921.

**112. „Изотопный“ эффект в инфра-красном спектре молекул.** — Чрезвычайная малость изотопного «смещения», описанного выше для случая линейного спектра, испускаемого атомами, зависит от того, что одной из колеблющихся частиц является электрон, масса которого ничтожна по сравнению с массой ядра. Гораздо больших эффектов следует ожидать во всяком колебании, в котором принимают участие два атома или ядра вместо атома и электрона. Колебания такого рода имеют место в инфра-красной области спектра.

Этот эффект впервые наблюдал Imes <sup>1)</sup>, исследуя тонкую структуру инфра-красных полос поглощения галоидных кислот. При разложении решеткой с 20.000 линий «гармонической» полосы HCl 1,76  $\mu$ , было отмечено, что максимумы сопровождались спутниками. Imes делает следующее замечание: «Кажущееся стремление некоторых максимумов разрешиться в дублеты в случае гармонической полосы HCl может зависеть от ошибок наблюдения, но замечательно, что все слабые вторичные максимумы находятся со стороны длинных волн от главных максимумов, которые они сопровождают. Разумеется возможно, что, при применении большей дисперсии к решению этой проблемы, настоящие кривые окажутся сложными».

Loomis <sup>2)</sup> полагал, что эти спутники могут быть приписаны недавно открытым изотопам хлора. В последней работе <sup>3)</sup> он показал что, если  $m_1$  — масса ядра водорода, а  $m_2$  — масса заряженного атома галоида, то разница может быть выражена величиной  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , корень квадратный из которой входит в знаменатель выражения для частоты. «Следовательно, все различие между спектрами изотопов будет заключаться в том, что длины волн спектральных линий более тяжелого изотопа будут больше, чем соответствующих линий легкого изотопа в отношении  $1 + 1/1330:1$  для хлора и  $1 + 1/6478:1$  для брома. Так как средний атомный вес хлора равен 35,46, — количества  $Cl^{35}$  и  $Cl^{37}$ , находящиеся в обыкновенном хлоре, должны относиться, как 1,54:0,46 или как 3,35:1, и, если бы линии были абсолютно резки и совершенно разложены, абсорбционный спектр обыкновенной HCl состоял бы из пар линий, разделенных на  $1/1330$  их частоты, и соответствующая более короткой длине

<sup>1)</sup> Imes, *Astrophysical Journal*, 50, 251, 1919. — <sup>2)</sup> Loomis, *Nature*, Oct. 7, 170, 1920. — <sup>3)</sup> Loomis, *Astrophysical Journal*, 52, 248, 1920.

---

волны была бы примерно в 3,35 раз интенсивнее другой. Средний атомный вес брома равен 79,92, следовательно, оба изотопа присутствуют в почти одинаковых количествах, и абсорбционный спектр брома должен состоять из линий примерно одинаковой интенсивности, отличающихся на  $1/6478$  их частоты».

Последняя разница слишком мала, чтобы быть наблюдаемой при применявшейся дисперсии. В случае полосы  $\text{HCl}$   $1,76 \mu$  разница в волновом числе по этой теории должна быть 4,3. Средняя разность волновых чисел, полученная Loomis'ом при изменении 13 линий оригинальных кривых Imes'a, равна  $4,5 \pm 0,4$  соответственно  $14 \text{ \AA}$  в длине волны.

Спектроскопическое подтверждение изотопов хлора было также рассмотрено Kratzer'ом <sup>1)</sup>, который полагает, что колебательно-ротационные полосы  $\text{HCl}$ , полученные Imes'ом <sup>2)</sup>, находятся в полном согласии с теорией.

---

<sup>1)</sup> H. Kratzer, *Zeit. Physik*, 3, 60, 1920. — <sup>2)</sup> *Loc. cit.*



## ГЛАВА XI

### Разделение изотопов.

**113. Разделение изотопов.** — Значение, с чисто практической и технической точки зрения, теории изотопов было бы мало важным, если бы ее приложение ограничивалось радиоактивными элементами и их продуктами, которые присутствуют на земле только в бесконечно малых количествах. Но после того, как изотопическая природа многих обыкновенных элементов была обнаружена, возможность их разделения в заметной степени вызывает вопросы, имеющие глубокое значение для прикладной науки. Для физики изменение констант, как, например, плотности ртуты или атомного веса серебра, не имеет такого угрожающего характера, как для химии, где необходима полная перестройка, т. к. основание этой науки покоилось до сего времени на постоянстве атомных весов.

Поэтому будет интересно обсудить различные предлагаемые методы разделения и рассмотреть, насколько они действительно успешны на практике.

**114. Разделение диффузией.** — Вопрос разделения смеси двух газов методом диффузии, или «атмолита», был подробно исследован покойным лордом Rayleigh'ем<sup>1)</sup>. Предполагается, что диффузия происходит через пористое вещество. Условия, при которых получается максимум разделения, состоят в совершенном смешении газов, так чтобы не происходило накопления менее диффундирующего газа около поверхности пористого вещества и в том, чтобы отверстия в веществе, через которое газы должны проходить, были бы малы по сравнению с средним свободным пробегом молекул. Если эти условия соблюдены, он получает следующее выражение для эффекта одной операции:

<sup>1)</sup> Rayleigh, Phil. Mag., 42, 493, 1896.

$$\frac{x+y}{X+Y} = \frac{X}{X+Y} r^{\frac{v}{v-\mu}} + \frac{Y}{X+Y} r^{\frac{\mu}{v-\mu}},$$

где  $(X, Y)$   $(x, y)$  — суть начальный и конечный объем газов,  $\mu$  и  $v$  — скорости диффузии и  $r$  — обогащение остатка по отношению ко второму компоненту.

Скорость диффузии газа пропорциональна квадратному корню из масс его молекул, следовательно, если смесь двух изотопов подвергнута диффузии, изменение в составе должно произойти.

Так как известные до сих пор изотопы очень мало различаются один от другого по массе, различие между их скоростями диффузии также будет малым, поэтому вышеуказанное уравнение может быть написано в приближенной форме:

$\frac{x+y}{X+Y} = r^k$ , где  $k = \frac{v-\mu}{\mu}$  является малой величиной, и, наконец, обогащение диффузией остатка по отношению к тяжелейшему компоненту может быть представлено с достаточной точностью выражением:

$$r = \sqrt{\frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1} \cdot \frac{\text{начальный объем}}{\text{конечный объем}}},$$

где  $m_1, m_2$  суть молекулярные массы соответственно легкого и тяжелого изотопа. В наиболее благоприятном известном в настоящее время случае, именно, в случае изотопов неона, степень корня равна 21, так что изменение в составе, получаемое после одной операции, практически будет весьма незначительным.

Если мы примем плотность начальной смеси за единицу, увеличение плотности остаточного газа, ожидаемое в результате диффузии, будет приблизительно:

$$(r-1) \times \frac{y}{X} \times 2 \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}.$$

Неон состоит из одноатомных молекул, различающихся одна от другой по массе на 10%, при чем более тяжелые присутствуют в количестве 10%. В опытах с диффузией, описанных в § 27, эффективное отношение начального объема к конечному более 500, но, вероятно, менее 10.000, так что  $r$  лежит между 1,3 и 1,5. Следовательно, увеличение плотности более

тяжелой части должно быть между 0,003 и 0,005. В действительности оно было 0,004.

**115. Разделение изотопов хлора диффузией  $\text{HCl}$ .** — В случае других изотопических газовых смесей, препятствия из за численных соотношений, в случае практического разделения, будут соответственно больше. Так, в случае  $\text{HCl}$  извлекается корень 36-ой степени, а в случае  $\text{HBr}$  — 80-ой степени. Единственный способ, которым можно надеяться получить измеримое увеличение плотности, состоит в увеличении эффективного отношения начального и конечного объемов до высокой степени. Этого можно достигнуть опытами в большом масштабе или повторением большое число раз механических операций.

Harkins начал решать проблему с  $\text{HCl}$  в 1916 г.<sup>1)</sup>, употребляя первый из этих двух способов. В 1920 г. он упоминал о количестве в 19.000 литров  $\text{HCl}$ , употреблявшихся в этих опытах<sup>2)</sup>. В следующем году<sup>3)</sup> он опубликовал численные результаты, показавшие, что было достигнуто изменение в атомном весе в 0,055 единицы.

В последней статье об изотопах<sup>4)</sup> J. J. Thomson указал, что изменение в молекулярном весе  $\text{HCl}$  можно получить, заставляя струю газа протекать над поверхностью вещества, которое поглощает его. Легкий изотоп, имеющий больший коэффициент диффузии, абсорбируется быстрее, чем тяжелый, так что остаток неабсорбированного газа должен обладать более высоким молекулярным весом. Эта «свободная диффузия» без посредства пористого вещества недавно была испробована в лаборатории имени Cavendish'a E. B. Ludlam'ом, но никакого измеримого различия не было обнаружено.

**116. Разделение термической диффузией.** — Было показано на основании теоретических соображений независимо Enskog'ом<sup>5)</sup> и Шарпан'ом<sup>6)</sup>, что если смесь двух газов различного молекулярного веса подвергнуть свободной диффузии в сосуде, концы которого поддерживаются при двух различных температурах  $T$  и  $T'$ , пока не будет достигнуто равновесие, то

<sup>1)</sup> Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc., Feb. 1916. — <sup>2)</sup> Harkins. Science Mar. 19, 1920; Nature Apr. 22, 1920; см. также Phys. Rev. 15, 74, 1920; Science 51, 289, 1920; Journ. Amer. Chem. Soc., 42, 1328, 1920. — <sup>3)</sup> Harkins, Science, Oct. 14, 1921; Nature, Oct. 3, 1921. — <sup>4)</sup> J. J. Thomson. Proc. Roy. Soc., 99 A, 98, 1921. — <sup>5)</sup> Enskog, Phys. Zeit., 12, 538, 1911; Ann. d. Phys., 38, 750, 1912. — <sup>6)</sup> Chapman, Phil. Trans., 217 A, 115, 1916; Phil. Mag., 34, 146, 1917.

на холодном конце окажется несколько больше тяжелого газа, а на более теплом конце — больше легкого газа. Достигнутое разделение зависит от закона силы взаимодействия между молекулами и будет максимальным, если они ведут себя, как упругие шары. Эффект был экспериментально подтвержден для смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  Шарманом и Dootson'ом <sup>1)</sup>, и недавно Ibbs <sup>2)</sup> показал, что разделение можно вести непрерывно, и что время, в течение которого устанавливается равновесие, невелико.

Шарман <sup>3)</sup> утверждал, что термическая диффузия может быть применена для разделения изотопов. Он показал, что степень разделения зависит от константы  $k_T$ . А когда различие между молекулярными массами  $m_1$   $m_2$  — мало, значение ее приблизительно выражается:

$$k_T = \frac{17}{3} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{9,15 - 8,25 \lambda_1 \lambda_2},$$

где  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  означают относительные объемы каждого газа в смеси, так что  $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ . Действительное разделение выражается:

$$\lambda_1 - \lambda_1' = -(\lambda_2 - \lambda_2') = k_T \log \frac{T}{T'}.$$

Он дает следующий численный пример: «Предположим, что мы желаем разделить смесь равных частей  $\text{Ne}^{20}$  и  $\text{Ne}^{22}$ , тогда, обозначая  $m_1 = 20$ ,  $m_2 = 22$ ,  $\lambda_1 = \lambda_2 = \frac{1}{2}$ , мы найдем, что  $k_T = 0,0095$ . Предположим, что смесь помещена в сосуд, состоящий из двух колб, соединенных трубкой, и одна колба поддерживается при абсолютной температуре в  $80^\circ$  при помощи жидкого воздуха, а другая нагрета до  $800^\circ$  абсолютной шкалы (или  $527^\circ \text{C}$ ).

Когда достигнуто равновесие, различие в относительной концентрации между двумя колбами дается уравнением:

$$\lambda_1 - \lambda_1' = -(\lambda_2 - \lambda_2') = 0,0095 \log_e \frac{800}{80} = 0,022$$

или 2,2%. Таким образом, холодная колба будет содержать 48,9%  $\text{Ne}^{20}$  и 51,1  $\text{Ne}^{22}$ , а теплая колба — наоборот. Извлекая содержимое каждой колбы отдельно и повторяя процесс с каждой порцией газа, различие относительных концентраций можно сильно увеличить. Но, так как пропорции двух газов стано-

<sup>1)</sup> Chapman and Dootson. Phil. Mag., 34, 248, 1917. — <sup>2)</sup> Ibbs, Proc. Roy. Soc., 99 A, 385, 1921. — <sup>3)</sup> Chapman, Phil. Mag., 38, 192, 1919.

вятся все более и более неравными, разделение, достигаемое в каждой операции, постепенно уменьшается. Например, когда пропорции находятся в отношении 3:1, изменение при каждой операции падает до 1,8%, когда же отношение 10:1 — изменение — 1,2%. Это указывает на то, что молекулы ведут себя, как упругие шары: если они ведут себя, как точки приложения силы, меняющейся обратно пропорционально  $n$ -ой степени расстояния, разделение будет несколько меньше; если  $n=9$ , мы получим немного более половины вышеуказанных количеств».

Шарпан указывает, что для равных значений  $\log \frac{P}{P'}$  и  $\log \frac{T}{T'}$  диффузия давления (центрофугирование) будет почти в три раза сильнее, чем термическая диффузия, но подтверждает, что гораздо более удобно поддерживать большие разности в температуре, чем в давлении.

**117. Разделение силой тяготения или „диффузия давления“.** — Когда неоднородный поток находится в поле действия силы тяготения, его более тяжелые частицы стремятся сконцентрироваться в направлении действия силы, и, если не происходит противодействующего этому смещения, некоторое разделение может получиться. Если, следовательно, имеем смесь изотопов в газообразном или жидком состоянии, частичное разделение возможно силой тяготения или центрофугированием.

Простейший случай для рассмотрения — изотопы неона в атмосфере, и, раньше чем существование их было установлено массовым спектрографом, на анализ неона в воздухе на больших высотах указывали, как на возможный способ доказательства его изотопического строения <sup>1)</sup>. Рассуждения были таковы: если  $M$  — атомный вес,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $p$  — давление и  $\rho$  — плотность, тогда, если нет перемешивания,  $dp = -g\rho dh$ , где  $h$  — высота. В изотермическом слое конвекция не велика. Если она мала по сравнению с диффузией, газы будут разделены до некоторой степени. Если  $T$  — постоянно

$$p = \frac{RT\rho}{M} \text{ и } \frac{dp}{p} = \frac{M\rho}{RT} dh,$$

$$\text{где} \quad \rho = \rho_0 e^{-\frac{Mg}{RT} \Delta h}$$

<sup>1)</sup> Lindemann and Aston, Phil Mag., 37, 530, 1919.

$\rho_0$  — плотность на высоте  $h_0$ , при которой смешивание, вследствие конвекции, прекращается, — около 10 километров, — и  $\Delta h$  — высота над этим уровнем. Если присутствуют два изотопа в отношении,  $1:K_0$ , так что плотность одного —  $\rho_0$ , а другого  $K_0 \rho_0$  на высоте  $h_0$ , тогда их относительная плотность на высоте  $h_0 + \Delta h$  выражается:

$$K = K_0 e^{-\frac{g \Delta h}{RT} (M_1 - M_2)}.$$

Считая  $T = 220$ , что приблизительно верно в Англии

$$\frac{K}{K_0} = e^{-5,38 \cdot 10^{-3} \Delta h (M_1 - M_2)},$$

где  $\Delta h$  измерено в километрах. Если  $M_1 - M_2 = 2$ , тогда

$$\frac{K}{K_0} = e^{-1,075 \cdot 10^{-2} \Delta h}.$$

Возможно представить баллон, который поднимался бы до 100.000 футов, а затем наполнялся бы воздухом. В этом случае относительное количество более тяжелого компонента было бы понижено с 100% приблизительно до 8,15%, так что атомный вес неона с этой высоты был бы 20,163 вместо 20,2. Если бы можно было достать воздух с 200.000 футов, например, посредством дальнобойного орудия, стреляющего вертикально вверх, атомный вес неона был бы 20,12.

Более практичный метод состоит в применении чрезвычайно сильного гравитационного поля, производимого центрофугой высокой скорости.

В этом случае вышеуказанное уравнение сохраняется, исключая то, что  $g$  меняется от центра к краю. В газе следовательно

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{M\omega^2}{RT} \cdot \frac{dr}{r} = -\frac{M\omega^2}{RT} r dr,$$

где  $\rho = \rho_0 e^{-\frac{Mv_0^2}{2RT}}$ , при чем  $v_0$  — скорость на периферии.

Здесь опять, если  $K_0$  есть отношение количеств, присутствующих в центре, отношение на периферии будет:

$$K_0 e^{-\frac{\omega^2}{2RT} (M_1 - M_2)}$$

Скорость на периферии в  $10^6$  см/с, или, может быть, даже  $1,3 \cdot 10^6$  см/с, может быть получена в специально устроенной центрофуге, так что  $\frac{K}{K_0}$  может быть доведено до  $e^{-0,205 (M_1 - M_2)}$  или даже  $e^{-0,37 (M_1 - M_2)}$ .

Если  $M_1 - M_2$  принять за 2 — одна операция даст тогда фракции с изменением  $K$  на 0,65. В случае неона, очевидно, атомный вес газа с периферии будет приблизительно на 0,65% больше, чем у газа из центра, т.е. разделение такого же порядка, как наилучшее полученное до сих пор на практике при помощи какого-либо метода; может быть достигнуто за один прием. Центрофугируя несколько раз или работая при более низкой температуре обогащение фракций можно увеличивать экспоненциально.

Центрофугирование жидкости, например, жидкого свинца, не является таким благоприятным, т. к. трудно получить точное представление о количествах, не зная уравнения состояния.

Если пренебречь сжатием и один свинец рассматривать, как раствор в другом, сохраняется формула, подобная данной. На основании рассуждений, подобных этим, Poole <sup>1)</sup> вычислил, что центрофуга, действующая со скоростью на периферии около  $10^4$  см/с, должна разделить изотопы ртути до степени, соответствующей изменению в плотности на 0,000015.

Единственные опыты по разделению изотопов при помощи центрофуги, до сего времени описанные, суть опыты Joly и Poole'я <sup>2)</sup>, которые пытались разделить гипотетические изотопические компоненты обыкновенного свинца этим способом. Не было получено никаких положительных результатов, и контрольные опыты, сделанные с определенной примесью легких металлов к свинцу, ни в коем случае не были поощряющими.

**118. Разделение химической реакцией или обыкновенной дробной перегонкой.** — Возможность разделения изотопов на основании различия между их химическими свойствами или давлениями паров была очень полно исследована с теоретической точки зрения Lindemann'ом. Его термодинамические рассуждения одинаковы в обоих случаях. Отсылая

<sup>1)</sup> Poole, Phil. Mag., 41, 818, 1921. — <sup>2)</sup> Joly and Poole, Phil. Mag., 39, 372, 1920.

читателя для детального ознакомления к оригинальным работам <sup>1)</sup>, приводим здесь выведенное им заключение:

«Принципиально, изотопы должны быть разделимы и при дробной перегонке, и при помощи химических методов. Величина ожидаемого разделения зависит от того, каким путем вычислена химическая константа, и от того, принимается ли «нулевая энергия». При температурах, больших по сравнению с  $\beta_v$  <sup>2)</sup>, которые и являются единственно возможными практически при работе с свинцом, разница давления пара и константа закона действия масс могут быть разложены по степеням  $\frac{\beta_v}{T}$ . Наиболее значительный член типа  $\log \frac{\beta_v}{T}$  уничтожается химической константой, вычисленной единственным правильным путем.

Следующий член ряда  $\frac{\beta_v}{T}$  уничтожается «нулевой» энергией, если таковая существует. Все, что остается, суть, члены, содержащие высшие степени  $\frac{\beta_v}{T}$ . На практике, следовательно, дробная перегонка не имеет надежды на успех, если вышеуказанные положения правильны. Если первое неправильно, различие в 3% должно произойти при 1200, и можно ожидать разницу в электродвижущей силе в один милливольт. Отрицательные результаты означали бы, что оба предположения правильны.

Что касается экспериментальных данных, как это уже указывалось — наиболее тщательные химические анализы, при помощи радиоактивных методов чрезвычайной точности, были не в состоянии получить ни малейшего разделения радиоактивных изотопов. Большие усилия разделить изотопы неона, вследствие разницы давления пара над древесным углем, охлаждаемым жидким воздухом, также дали совершенно отрицательный результат.

**119. Разделение испарением при очень низком давлении.** — Если жидкость, состоящая из изотопов различной массы, испаряется, то можно показать, что отношение числа легких атомов, улетающих с поверхности в данное время, к числу тяжелых атомов будет обратно пропорционально квадратным корням их весов. Если давление над поверхностью держать настолько низким, чтобы ни один из этих ато-

<sup>1)</sup> Lindemann, Phil Mag., 37, 523, 1919. 38, 173, 1919. — <sup>2)</sup>  $\beta_v$  есть «характеристика», а  $T$  — «абсолютная» температура.



мов не вернулся, концентрация тяжелых атомов в оставшейся жидкости будет постепенно увеличиваться. Этот метод был употреблен для разделения изотопов Bronsted'ом и Hevesy, которые приложили его сначала к ртути.

Ртуть заставляли испаряться при температуре от 40° до 60° С в самом высоком достижимом вакууме. Испаряющая и конденсирующая поверхности отстояли только на 1 — 2 см. одна от другой, при чем последняя охлаждалась жидким воздухом, так что все вылетающие атомы достигали ее без столкновения и на ней конденсировались и затвердевали.

Очевидно, поверхность жидкости действует точно также, как пористая диафрагма при диффузии газов <sup>1)</sup>. Скорость диффузии ртути может быть вычислена приблизительно, из скорости диффузии свинца в ртути <sup>2)</sup>, и она такова, что среднее смещение молекулы ртути в жидкой ртути около  $5,10^{-3}$  см. сек<sup>-1</sup>. Из этого следует, что если с см<sup>2</sup> поверхности в течение одной секунды испаряется не более  $5,10^{-3}$  куб. см., то не происходит вредного накопления тяжелого изотопа в поверхностном слое.

Степень разделения измерялась определением плотности. Ртуть особенно хорошо пригодна для этого, и отличительной положительной чертой этой работы была удивительная точность, с которой она была выполнена. С пикнометром в 5 см<sup>3</sup> достигалась точность до одной двухмиллионной. Первые опубликованные цифры были: <sup>3)</sup>

Отопленная ртуть . . . . . 0,9999 81

Оставшаяся ртуть . . . . . 1,0000 31

Плотности отнесены к обыкновенной ртути, принятой за единицу. Последняя работа была в большом масштабе <sup>4)</sup>. 2700 см<sup>3</sup> ртути были взяты и фракционировались систематически приблизительно до  $\frac{1}{100000}$  ее первоначального объема в конечных фракциях. Окончательные значения были:

Легкая фракция, объем 0,2 см<sup>3</sup> . . . . . 0,99974

Тяжелая фракция, объем 0,3 см<sup>3</sup> . . . . . 1,00023

Ртуть ведет себя, как если бы она была смесью равных частей двух изотопов с атомными весами 202,0, 199,2 или изотопов 201,3, 199,8, когда первого в четыре раза больше, чем последнего и т. д.

<sup>1)</sup> См. стр. 133. — <sup>2)</sup> Groh and Hevesy, Ann. der Phys., 63, 92, 1920. — <sup>3)</sup> Bronsted and Hevesy, Nature, Sept. 30, 1920. — <sup>4)</sup> Bronsted and Hevesy, Phil Mag., 43, 31, 1922.

**120. Разделение изотопов хлора свободным испарением.** — Этим же самым двум исследователям удалось получить первое разделение изотопов хлора <sup>1</sup>), прилагая вышеописанный метод к раствору HCl в воде. HCl подвергалась испарению при температуре — 50°C и осаждалась на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом. Исходное количество было 1 литр 8,6 нормального раствора HCl, а получено было по 100 см<sup>3</sup> легкой и тяжелой фракции.

Степень полученного разделения была испытана двумя различными методами. В первом была определена плотность насыщенного раствора NaCl, приготовленного соответственно из дестиллата и остатка, и получены следующие результаты;

Плотность (соли из дестиллата) = 1.20222

Плотность (соли из остатка) = 1.20235

Эти значения соответствуют изменению в атомном весе на 0,024 единицы.

Во втором методе были взяты в точности равные количества изотопических соединений NaCl и каждое осаждено осторожно одинаковым объемом раствора AgNO<sub>3</sub>, взятого в небольшом избытке. После осаждения и разбавления до 2.000 см.<sup>3</sup> была определена концентрация фильтрата титрованием, а также в концентрационном элементе было измерено отношение концентраций Ag в двух растворах. Вычисление показало, что разница в атомном весе двух образцов — 0,021, находится в хорошем согласии с результатом определения плотности.

**121. Разделение при помощи положительных лучей.** — Единственный метод, который, кажется, дает надежду на полное разделение изотопов и, таким образом, на получение чистых образчиков компонентов сложного элемента, состоит в анализе пучка положительных лучей и в направлении отсортированных таким образом частиц в различные сосуды. Поэтому необходимо вычислить количества веществ, получаемых этим способом.

Беря случай неона и употребляя метод парабол с длинными параболическими щелями для собирания в отдельные сосуды, мы найдем, что максимум разделения парабол, соответствующих массам 20 и 21 (полученных, когда электрическое

<sup>1</sup>) Bronsted and Hevesy, Nature, July 14, 1921.

отклонение составляет половину магнитного, равен приблизительно

$$2 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{M_1 - M_2}{M_1} \theta = \frac{\theta}{28}.$$

Подставляя определенное значение  $\theta$ , как 0,3, максимальная угловая ширина пучка для полного разделения — 0,01. Если катодный канал сделан в виде щели под углом в  $45^\circ$  к осям, т.-е. параллельно кривым, максимум угловой длины пучка может быть в 5 раз больше, так что можно собрать положительные лучи, заключенные в значительном угле, равном 0,0005 кв. радиана.

Концентрация разряда на оси трубки положительных лучей весьма значительна и может быть грубо оценена, как соответствующая однородному распределению всего тока на  $\frac{1}{4}$  кв. радиана. Можно, вероятно, считать, что половина тока переносится положительными лучами и, по крайней мере, половина положительных лучей состоит из желаемого газа.

Если неон анализируется этим методом, тогда полный ток, переносимый положительными лучами с массой 20, будет:

$$0,0005 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot i = 0,0005 i.$$

Если  $i$  равно 5 миллиампер, что соответствует  $1,5 \cdot 10^4$  E. S. U.

или:

$$\frac{1,5 \cdot 10^4}{2,7 \cdot 10^{19} \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{сек.}},$$

т.-е. можно получить около одной десятой  $\text{mm}^3$   $\text{Ne}^{20}$  и  $\frac{1}{100}$   $\text{mm}^3$   $\text{Ne}^{22}$  в течение 100 секунд. Очевидно, что, если даже преодолеть трудности отбирания лучей, полученное количество при самой благоприятной оценке безнадежно мало.

**122. Разделение фотохимическими методами.** — Мертон'ом и Hartley'ем, был назван удивительно изящный метод разделения изотопов хлора, основанный на следующих положениях фотохимии. Свет, падающий на смесь хлора и водорода, заставляет эти газы соединяться, образуя хлористоводородную кислоту. Это происходит вследствие активности атомов водорода или хлора. Предположив последнее, можно принять, что частота излучения, необходимая для того, чтобы

сделать активными атомы  $\text{Cl}^{35}$ , не будет точно такой же, как для атомов  $\text{Cl}^{37}$ . Называя эти частоты соответственно  $\nu_{35}$  и  $\nu_{37}$ , представляется возможным, исключая одну из этих частот совершенно из действующего пучка лучей, заставить соединиться только один тип атомов хлора и получить, таким образом, чистый  $\text{HCl}^{35}$  или  $\text{HCl}^{37}$ . Обыкновенный хлор содержит атомов  $\text{Cl}^{35}$  в три раза больше, чем  $\text{Cl}^{37}$ , и эти изотопы должны избирательно поглощать излучение с их собственной активизирующей частотой. В этом газе, следовательно, свет с частотой  $\nu_{35}$  будет поглощаться быстрее, чем с частотой  $\nu_{37}$ , так что, если мы заставим активизирующий пучок пройти через соответствующее количество хлора,  $\nu_{35}$  может совершенно поглотиться, но может остаться достаточное количество излучения  $\nu_{37}$  для того, чтобы произвести реакцию. По известным теориям фотохимии свет, содержащий  $\nu_{37}$ , но не содержащий  $\nu_{35}$ , заставит соединяться только атомы  $\text{Cl}^{37}$ , так что в результате можно получить чистый  $\text{HCl}^{37}$ . Чистый  $\text{Cl}^{37}$ , приготовленный из этого продукта, может опять быть употреблен, как фильтр для приготовления чистого  $\text{HCl}^{35}$ , а этот в свою очередь может дать чистый  $\text{Cl}^{35}$ , который тогда можно употребить, как лучше действующий фильтр для образования более чистого  $\text{HCl}^{37}$ .

Если бы эта изящная схема была возможна на практике, мы бы имели способ разделения, совершенно отличающийся от способов, только что описанных, и возможность приготовления неограниченного количества чистых изотопов по крайней мере одного сложного элемента. Но на это, однако, надежды мало, так как опыты при помощи этого метода дали совершенно отрицательный результат.

**123. Другие методы разделения и общие заключения.** — Были предложены также следующие методы. Посредством ударов электронов, в случае инертных газов, легкие атомы скорее двигаются по направлению к аноду <sup>1)</sup>; по скорости диффузии ионов в желатине <sup>2)</sup>; действием света на хлористые металлы <sup>3)</sup>. Обзор разделений, действительно полученных до сего времени, показывает, что с практической точки зрения они очень малы.

В случаях, где метод может быть применен к большим количествам вещества, порядок разделения мал, в то время

<sup>1)</sup> Skaupy. Zeitsch. Phys., 3, 289, 460, 1920. — <sup>2)</sup> Lindemann, Proc. Roy. Soc. 99 A, 104, 1921. — <sup>3)</sup> Renz, Zeit. Anorg. Chem., 116, 62, 1921.

---

как в случае полного разделения (положительные лучи), получаемые количества совершенно незначительны. Мы можем сделать некоторые заключения, рассматривая величину  $Q =$  (разница, достигнутой в атомном весе)  $\times$  (среднее количество полученных фракций в граммах). По отношению к первому из этих двух факторов наивысшее до сих пор значение, именно 0,13, получено автором в первоначальных опытах с диффузией неона, но так как полученные количества представляли только несколько миллиграммов —  $Q$  — чрезвычайно мало. Наивысшие значения  $Q$  были получены Bronsted'ом и Hevesy в их методе испарения <sup>1)</sup>. Оно равно 0,5 в случае хлористоводородной кислоты и 0,34 в случае ртути.

Если мы рассмотрим огромную работу и трудности получения этого результата, то можно видеть, что, пока не открыты новые методы, постоянные величины, характеризующие химическое соединение, останутся непоколебимыми в течение долгого времени.

---

<sup>1)</sup> См. стр. 140.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение I

### Таблица атомных весов и изотопов элементов.

Элементы даны в порядке их атомных номеров. Различные периоды обозначены промежутками после инертных газов. Любопытное соотношение, указанное Rydberg'ом, состоит в том, что оставшиеся номера всех инертных газов получаются при взятии серии  $2 (1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + \dots)$  и остановке суммирования после каждого члена этой серии. Это дает номера, употреблявшиеся Langmuir'ом (стр. 100).

Данные атомные веса суть интернациональные за исключением случаев, отмеченных звездочкой, где значения взяты из некоторых новейших определений, приведенных ниже.

Изотопы, где они известны, даны в порядке их атомной массы. Пропорция изотопа в сложном элементе обозначена индексами  $a, b, c$  и т. д. в нисходящем порядке. В случае изотопов радиоактивных элементов 81—92—римские цифры указывают на предполагаемое их число. Номенклатура некоторых из редких земель 69—72 еще не установлена. Названия взяты здесь такие, какие употреблял Moseley. Некоторые из этих элементов, хотя и различные по их рентгеновым спектрам, еще не изолированы. Элементы, соответствующие атомным номерам 43, 61, 75, 85, 87 (все нечетные), еще не открыты.

### Новейшие определения атомных весов

Нижеследующее представляет из себя перечень нескольких элементов, атомный вес которых был определен совсем недавно, вместе с ссылками на то, где это было опубликовано. Где дано более одного значения, употреблялись различные методы:

- Фтор 19, 001 Moles and Batuecas, *Jour. Chem. Phys.*, 18, 353, 1920.  
Алюминий 26, 963 Richards and Krepelka, *Jour. Am. Chem. Soc.* 42, 2221, 1920.  
Кремний 28, 111 Baxter, Weatherell and Holmes, *ibid.*, 42, 1194, 1920.  
Скандий 45, 10 Honigschmid, *Zeit. Electrochem.*, 25, 93, 1919.  
Олово 118, 703 Baxter and Starkweather, *Journ. Am. Chem. Soc.* 42, 905, 1920.  
118, 699 Braun and Krepelka, *ibid.*, 42, 917, 1920.  
Теллур 127, 73, 127, 79 Bruylants and Michielsens, *Bull. Acad. Belg.*, 119, 1919.  
Самарий 150, 43 Owens, Balke and Kremers, *Journ. Am. Chem. Soc.* 42, 515, 1920.  
Тулий 169, 44; 169, 66. James and Stewart, *ibid.*, 42, 2022, 1920.  
Висмут 209, 02 Honigschmid, *Zeit. Electrochem.*, 26, 403, 1920. 208, 9967 Classen and Wey, *Ber.*, 53, 2267, 1920.  
Сурьма 121, 773 Willard and Mc Alpine, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 43, 797, 1921.  
Лантан 138, 912 Baxter, Tani and Chapin, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 43, 1085, 1921.  
Германий 72, 418 Miller, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 43, 1085, 1921.  
Цинк 65, 38 Baxter and Hodges, *ibid.*, 43, 1242, 1921.  
Кадмий 112, 411 Baxter and Wilson, *ibid.*, 43, 1230, 1921.

| ЭЛЕМЕНТ               |                     | Сим-вол | Атом-ный № | Атомный вес        | Число изо-топов | Масса изотопов                                                                                     |
|-----------------------|---------------------|---------|------------|--------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I-й период из 2 эл.   | Водорода . . . . .  | H       | 1          | 1,008              | 1               | 1,008                                                                                              |
|                       | Гелий . . . . .     | He      | 2          | 4,00               | 1               | 4                                                                                                  |
| II-й период из 8 эл.  | Литий . . . . .     | Li      | 3          | 6,94               | 2               | 6 <sup>b</sup> 7 <sup>a</sup>                                                                      |
|                       | Бериллий . . . . .  | Be      | 4          | 9,10               | 1               | 9                                                                                                  |
|                       | Бор . . . . .       | B       | 5          | 10,90              | 2               | 10 <sup>b</sup> 11 <sup>a</sup>                                                                    |
|                       | Углерода . . . . .  | C       | 6          | 12,00              | 1               | 12                                                                                                 |
|                       | Азот . . . . .      | N       | 7          | 14,008             | 1               | 14                                                                                                 |
|                       | Кислорода . . . . . | O       | 8          | 16,00              | 1               | 16                                                                                                 |
|                       | Фтор . . . . .      | F       | 9          | 19,00              | 1               | 19                                                                                                 |
|                       | Неон . . . . .      | Ne      | 10         | 20,20              | 2               | 20 <sup>a</sup> 22 <sup>b</sup>                                                                    |
|                       | Натрий . . . . .    | Na      | 11         | 23,00              | 1               | 23                                                                                                 |
|                       | Магний . . . . .    | Mg      | 12         | 24,32 <sup>a</sup> | 3               | 24 <sup>a</sup> 25 <sup>b</sup> 26 <sup>c</sup>                                                    |
| III-й период из 8 эл. | Алюминий . . . . .  | Al      | 13         | 26,96 <sup>a</sup> | —               | —                                                                                                  |
|                       | Кремний . . . . .   | Si      | 14         | 28,3               | 2               | 28 <sup>a</sup> 29 <sup>b</sup> (30)                                                               |
|                       | Фосфор . . . . .    | P       | 15         | 31,04              | 1               | 31                                                                                                 |
|                       | Сера . . . . .      | S       | 16         | 32,06              | 1               | 32                                                                                                 |
|                       | Хлор . . . . .      | Cl      | 17         | 35,46              | 2               | 35 <sup>a</sup> 37 <sup>b</sup> (39)                                                               |
|                       | Аргон . . . . .     | Ar      | 18         | 39,9               | 2               | 36 <sup>b</sup> 40 <sup>a</sup>                                                                    |
|                       | Калий . . . . .     | K       | 19         | 39,10              | 2               | 39 <sup>a</sup> 41 <sup>b</sup>                                                                    |
|                       | Кальций . . . . .   | Ca      | 20         | 40,07              | (2)             | 40 (44)                                                                                            |
|                       | Скандий . . . . .   | Sc      | 21         | 45,1 <sup>a</sup>  | —               | —                                                                                                  |
|                       | Титан . . . . .     | Ti      | 22         | 48,1               | —               | —                                                                                                  |
| IV-й период из 18 эл. | Ванадий . . . . .   | V       | 23         | 51,0               | —               | —                                                                                                  |
|                       | Хром . . . . .      | Cr      | 24         | 52,0               | —               | —                                                                                                  |
|                       | Марганец . . . . .  | Mn      | 25         | 54,93              | —               | —                                                                                                  |
|                       | Железо . . . . .    | Fe      | 26         | 55,84              | —               | —                                                                                                  |
|                       | Кобальт . . . . .   | Co      | 27         | 58,97              | —               | —                                                                                                  |
|                       | Никкель . . . . .   | Ni      | 28         | 58,68              | 2               | 58 <sup>a</sup> 60 <sup>b</sup>                                                                    |
|                       | Медь . . . . .      | Cu      | 29         | 63,57              | —               | —                                                                                                  |
|                       | Цинк . . . . .      | Zn      | 30         | 65,37              | (4)             | (64 <sup>a</sup> 66 <sup>b</sup> 68 <sup>c</sup> 70 <sup>d</sup> )                                 |
|                       | Галлий . . . . .    | Ga      | 31         | 70,10              | —               | —                                                                                                  |
|                       | Германий . . . . .  | Ge      | 32         | 72,5               | —               | —                                                                                                  |
|                       | Мышьяк . . . . .    | As      | 33         | 74,96              | 1               | 75                                                                                                 |
|                       | Селен . . . . .     | Se      | 34         | 79,2               | —               | —                                                                                                  |
|                       | Бром . . . . .      | Br      | 35         | 79,92              | 2               | 79 <sup>a</sup> 81 <sup>b</sup>                                                                    |
|                       | Криптон . . . . .   | Kr      | 36         | 82,92              | 6               | 78 <sup>f</sup> 80 <sup>e</sup> 82 <sup>c</sup> 83 <sup>d</sup><br>84 <sup>a</sup> 86 <sup>b</sup> |



| ЭЛЕМЕНТ                |                     | Сим-<br>вол | Атом-<br>ный № | Атомный<br>вес | Число<br>изо-<br>топов | Масса изотопов.                                                                                     |
|------------------------|---------------------|-------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V-ый период из 18 эл.  | Рубидий . . . . .   | Rb          | 37             | 85,45          | 2                      | 85 <sup>a</sup> 87 <sup>b</sup>                                                                     |
|                        | Стронций . . . . .  | Sr          | 38             | 87,63          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Иттрий . . . . .    | Y           | 39             | 89,33          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Циркон . . . . .    | Zr          | 40             | 90,6           | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Ниобий . . . . .    | Nb          | 41             | 93,1           | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Молибден . . . . .  | Mo          | 42             | 96,0           | —                      | —                                                                                                   |
|                        | —                   | —           | 43             | —              | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Рутений . . . . .   | Ru          | 44             | 101,7          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Родий . . . . .     | Rh          | 45             | 102,9          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Палладий . . . . .  | Pd          | 46             | 106,7          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Серебро . . . . .   | Ag          | 47             | 107,88         | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Кадмий . . . . .    | Cd          | 48             | 112,40         | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Индий . . . . .     | In          | 49             | 114,8          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Олово . . . . .     | Sn          | 50             | 118,7          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Сурьма . . . . .    | Sb          | 51             | 120,2          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Теллур . . . . .    | Te          | 52             | 127,5          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Иод . . . . .       | I           | 53             | 126,92         | 1                      | 127                                                                                                 |
|                        | Ксенон . . . . .    | Xe          | 54             | 130,2          | (7) 5                  | (128) 129 <sup>a</sup> (130)<br>131 <sup>c</sup> 132 <sup>b</sup> 134 <sup>d</sup> 136 <sup>e</sup> |
|                        | Цезий . . . . .     | Cs          | 55             | 132,81         | 1                      | 133                                                                                                 |
| VI-ый период из 32 эл. | Барий . . . . .     | Ba          | 56             | 137,37         | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Лантан . . . . .    | La          | 57             | 139,0          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Церий . . . . .     | Ce          | 58             | 140,25         | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Празеодим . . . . . | Pr          | 59             | 140,6          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Неодим . . . . .    | Nd          | 60             | 144,3          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | —                   | —           | 61             | —              | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Самарий . . . . .   | Sm          | 62             | 150,4          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Европий . . . . .   | Eu          | 63             | 152,0          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Гадолиний . . . . . | Gd          | 64             | 157,3          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Тербий . . . . .    | Tb          | 65             | 159,2          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Диспрозий . . . . . | Ds          | 66             | 162,5          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Гольмий . . . . .   | Ho          | 67             | 163,5          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Эрбий . . . . .     | Er          | 68             | 167,7          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Тулий . . . . .     | Tu          | 69             | 168,5          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Иттербий . . . . .  | Yb          | 70             | 173,5          | —                      | —                                                                                                   |
|                        | Лютеций . . . . .   | Lu          | 71             | 175            | —                      | —                                                                                                   |
|                        | (Кельтий) . . . . . | (Kt)        | 72             | —              | —                      | —                                                                                                   |

| ЭЛЕМЕНТ                |                    | Символ | Атомный № | Атомный вес | Число изотопов | Массы изотопов    |
|------------------------|--------------------|--------|-----------|-------------|----------------|-------------------|
| VI-ой период из 32 эл. | Тантал . . . . .   | Ta     | 73        | 181,5       | —              | —                 |
|                        | Вольфрам . . . . . | W      | 74        | 184,0       | —              | —                 |
|                        | —                  | —      | 75        | —           | —              | —                 |
|                        | Осмий . . . . .    | Os     | 76        | 190,9       | —              | —                 |
|                        | Иридий . . . . .   | Ir     | 77        | 193,1       | —              | —                 |
|                        | Платина . . . . .  | Pt     | 78        | 195,2       | —              | —                 |
|                        | Золото . . . . .   | Au     | 79        | 197,2       | —              | —                 |
|                        | Ртуть . . . . .    | Hg     | 80        | 200,6       | (6)            | (197—200) 202 204 |
|                        | Таллий . . . . .   | Tl     | 81        | 204,0       | IV             | —                 |
|                        | Свинец . . . . .   | Pb     | 82        | 207,2       | XI             | —                 |
|                        | Висмут . . . . .   | Bi     | 83        | 209,0*      | V              | —                 |
|                        | Полоний . . . . .  | Po     | 84        | —           | VII            | —                 |
|                        | —                  | —      | 85        | —           | —              | —                 |
|                        | Эманация . . . . . | Em     | 86        | 222         | III            | —                 |
| VII-ой период из 6 эл. | —                  | —      | 87        | —           | —              | —                 |
|                        | Радий . . . . .    | Ra     | 88        | 226,0       | IV             | —                 |
|                        | Актиний . . . . .  | Ac     | 89        | —           | II             | —                 |
|                        | Торий . . . . .    | Th     | 90        | 232,15      | VI             | —                 |
|                        | Уран X . . . . .   | UX     | 91        | —           | II             | —                 |
|                        | Уран . . . . .     | U      | 92        | 238,2       | II             | —                 |

## Приложение II

### Периодическая таблица элементов

Атомные номера даны жирным шрифтом, атомные веса курсивом, и изотопы, где известны, обыкновенным шрифтом. Римские цифры означают химические группы, а наиболее важные связанные с ними валентности даны

|                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                   |                                    |                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 1 H<br>1.008                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                   |                                    |                                  |
| Валентность 0                      I +1                      II +2                      III +3                      IV +4 |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                   |                                    |                                  |
| 2 He<br>4.00<br>4                                                                                                         | 3 Li<br>6.94<br>6, 7                                                                                                                                                                                                                                              | 4 Be<br>9.1<br>9                  | 5 B<br>10.9<br>10, 11              | 6 C<br>12.00<br>12               |
| 10 Ne<br>20.2<br>20, 22                                                                                                   | 11 Na<br>23.00<br>23                                                                                                                                                                                                                                              | 12 Mg<br>24.32<br>24, 25, 26      | 13 Al<br>26.96                     | 14 Si<br>28.3<br>28, 29          |
| 18 Ar<br>39.9<br>36, 40                                                                                                   | 19 K<br>39.1<br>39, 41<br>29 Cu<br>63.57                                                                                                                                                                                                                          | 20 Ca<br>40.07<br>30 Zn<br>65.37  | 21 Sc<br>45.1<br>31 Ga<br>70.1     | 22 Ti<br>48.1<br>32 Ge<br>72.5   |
| 36 Kr<br>83.92<br>78, 80, 82, 83,<br>84, 86                                                                               | 37 Rb<br>85.45<br>85, 87<br>47 Ag<br>107.88                                                                                                                                                                                                                       | 38 Sr<br>87.63<br>48 Cd<br>112.40 | 39 Y<br>88.91<br>49 In<br>114.8    | 40 Zr<br>91.22<br>50 Sn<br>118.7 |
| 54 Xe<br>131.3<br>129, 131, 132,<br>134, 136                                                                              | 55 Cs<br>132.91<br>133                                                                                                                                                                                                                                            | 56 Ba<br>137.33                   | 57 La<br>138.91<br>58 Ce<br>140.12 |                                  |
|                                                                                                                           | 59 Pr<br>140.91<br>60 Nd<br>144.24<br>61 —<br>62 Sm<br>150.36<br>63 Eu<br>151.96<br>64 Gd<br>157.25<br>65 Tb<br>158.93<br>66 Dy<br>162.50<br>67 Ho<br>164.93<br>68 Er<br>167.26<br>69 Tm<br>168.93<br>70 Yb<br>173.05<br>71 Lu<br>174.97<br>72 (Kt) <sup>1)</sup> |                                   |                                    |                                  |
|                                                                                                                           | 79 Au<br>196.97<br>80 Hg<br>200.59<br>197—204                                                                                                                                                                                                                     | 81 Tl<br>204.38<br>82 Pb<br>207.2 |                                    |                                  |
| 86 Rn<br>222.0                                                                                                            | 87 —                                                                                                                                                                                                                                                              | 88 Ra<br>226.0                    | 89 Ac                              | 90 Th<br>232.04                  |

<sup>1)</sup> Hf.

Примеч. ред.

под ними. Элементы помещены с правой или с левой стороны вертикального ряда согласно их химическим свойствам, которые у элементов, расположенных по вертикали, весьма схожи. Группа редких земель окружена толстой чертой. Элементы 59 — 72 не имеют ясно выраженных свойств для помещения их в определенное место таблицы. Свойства недостающих элементов могут быть предугаданы вполне надежно из положения их атомных номеров. С точки зрения строения атома инертные газы должны означать концы периодов, как это показано в перечне атомных весов в приложении I, с другой стороны, в химии принято начинать с валентности 0. Для удобства принята вторая система, которая дает максимальное количество сведений. Водород, который одинаково может быть отнесен как к группе I, так и к группе VII, опущен из таблицы совсем.

| V<br>—3              | VI<br>—2            | VII<br>—1                | VIII           |                |                          |
|----------------------|---------------------|--------------------------|----------------|----------------|--------------------------|
| 7 N<br>14.01<br>14   | 8 O<br>16.00<br>16  | 9 F<br>19.00<br>19       |                |                |                          |
| 15 P<br>31.04<br>31  | 16 S<br>32.06<br>32 | 17 Cl<br>35.46<br>35, 37 |                |                |                          |
| 23 V<br>51.0         | 24 Cr<br>52.0       | 25 Mn<br>54.93           | 26 Fe<br>55.85 | 27 Co<br>58.97 | 28 Ni<br>58.68<br>58, 60 |
| 33 As<br>74.96<br>75 | 34 Se<br>79.2       | 35 Br<br>79.92<br>79, 81 |                |                |                          |
| 41 Nb<br>93.5        | 42 Mo<br>96.0       | 43 —                     | 44 Ru<br>101.7 | 45 Rh<br>102.9 | 46 Pd<br>106.7           |
| 51 Sb<br>120.2       | 52 Te<br>127.5      | 53 I<br>126.92<br>127    |                |                |                          |
|                      |                     |                          |                |                |                          |
| 73 Ta<br>181.5       | 74 W<br>184.0       | 75 —                     | 76 Os<br>190.9 | 77 Ir<br>193.1 | 78 Pt<br>195.2           |
| 83 Bi<br>209.0       | 84 Po               | 85 —                     |                |                |                          |
| 91 U X ii            | 92 U<br>238.2       |                          |                |                |                          |

## Приложение III

### Новейшие результаты, полученные Dempster'ом

Благодаря частному сообщению автора, возможно привести последние результаты, полученные Dempster'ом, и чертеж его аппарата для получения положительных лучей металлов. Полная работа появится в *Physical Review*.

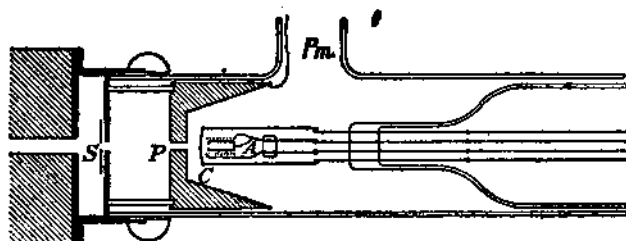


Рис. 19. Схема анода в последнем аппарате Dempster'a

Рис. 19 показывает новое устройство печи для испарения *A* и ионизирующую нить *C*. Анализирующий аппарат уже был описан на стр. 37, а также и ре-

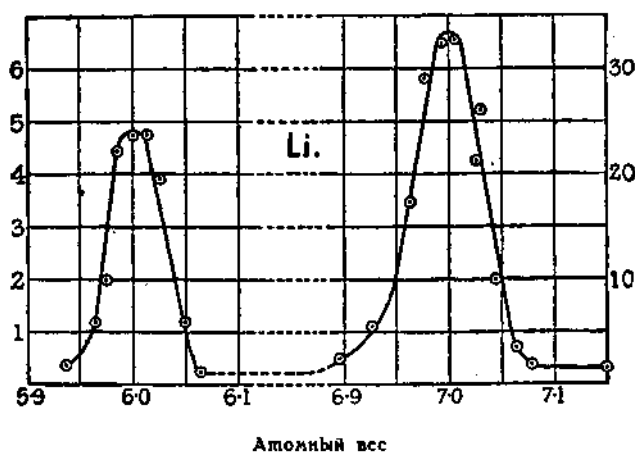


Рис. 20. Кривая для лития

зультаты исследования магния на стр. 87. Рис. 20 показывает одну из кривых, полученных для лития. На них заметно, что относительные интенсивности

изотопов совершенно отличаются от значений, найденных автором (стр. 93), а также определенно не находятся в согласии с химическим атомным весом. Dempster описывает эти интенсивности, как меняющиеся значительным образом. Это весьма замечательный факт, и желательно его дальнейшее освещение. Кажется возможным приписать линию *b* двухзарядному углероду, но трудно предположить, где такие частицы могли бы образоваться.

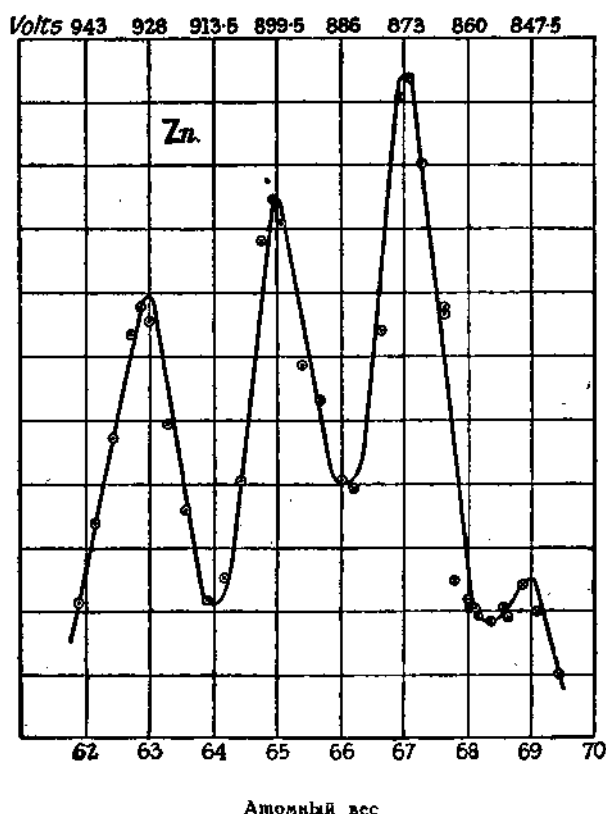


Рис. 21. Кривая для цинка

Рис. 21 дает замечательную кривую, полученную для цинка. Она указывает на существование трех сильных изотопов и слабого четвертого. Абсолютное значение атомных весов точно неизвестно, и значения 63, 65, 67, 69 даны Dempster'ом, как находящиеся в согласии с атомным весом 63,37. Замечая, что ошибка в среднем атомном весе липия, при вычислении по этим линиям, около 5%, можно считать возможным, что подлинные значения для изотопов цинка могут быть на единицу выше и ниже. Эта возможность сильно подкрепляется правилом, данным на стр. 116, связывающим четный атомный номер с четным атомным весом.

---

При исследовании кальция была получена только одна линия. Это делает весьма вероятным, что кальций простой элемент с атомным весом 40 и, следовательно, изобар аргона.

*Примечание.* В более позднем сообщении Dempster утверждает, что ему удалось получить хорошие результаты, употребляя анод из кальция, к которому было прибавлено небольшое количество цинка. Этим способом он был в состоянии сравнивать изотопы цинка с сильным максимумом кальция, принимаемым за 40. Это дает атомные веса 64, 66, 68 и 70. Интенсивности совершенно отличны от интенсивностей на данной выше кривой для цинка. 64 — теперь сильнейшая, 66 и 68 — слабее, а 70 — самая слабая. Никаких объяснений до сих пор еще не предложено для этих замечательных неправильностей в относительной интенсивности.

Он также наблюдал небольшой максимум — 44, неизменно сопровождавший сильный максимум кальция — 40. Вероятно, он соответствует изотопу этого элемента, присутствующему в небольшом количестве, что подтверждается атомным весом 40,07.

Вышеуказанные значения включены условно в таблицы на стр. 96 и 147.

---

## ОТ РЕДАКЦИИ

Проблема изотопии, предчувствованная уже А. М. Бутлеровым, В. Круксом, Больцманом, не может считаться завершенной.

Редакция поэтому поместила в виде приложения IV, V и VI переводы некоторых работ Астона, появившихся после выхода его книги (1922 г.), а также обзор важнейшей оригинальной литературы по этому вопросу.

---

## Приложение IV

### Спектры масс химических элементов

#### Ускоренные анодные лучи.

Трудности, возникающие при применении метода анализа спектров масс к прочим элементам, заключаются не столько в самом анализе, сколько в получении атомных пучков (massrays) этих элементов. Было бы чрезвычайно желательным развить метод таким образом, чтобы получать атомные пучки металлов, большая часть которых еще до сих пор не анализирована. В связи с этим интересно отметить, что из всех нерадиоактивных неметаллических элементов мы не имеем спектра масс одного только теллура.

#### *Опыт с изотопной дугой в пустоте.*

Первым шагом в этом направлении была попытка использовать ионы, получающиеся в вольтовой дуге между металлическими острями. Этой мыслью, а также указанием возможных способов ее осуществления, автор обязан профессору Merton'у. Было сделано приспособление, автор которого мощный ток между вибрирующей железной проволокой и верхним краем неподвижной латунной пластинки мог автоматически прерываться. Употребление этих металлов обуславливало присутствие по крайней мере трех различных типов ионов с определенными массами. Вышеупомянутым приспособлением служил попросту видоизмененный старый Ruhmkorffов прерыватель; режим дуги регулировался введением в цепь самоиндукции. После нескольких проб оказалось возможным получать сильную непрерывную дугу в высоком вакууме в течение значительного периода времени. Эта дуга помещалась на расстоянии нескольких миллиметров от просверленного ка-



тока обычного анализатора положительных лучей, причем их взаимное расположение было таково, что дуга приходилась как раз против тонкой трубки, проходящей через узкое отверстие в катоде. С помощью индуктора и выпрямителя дуге сообщался потенциал в 20—30 киловольт по отношению к заземленному катоду. Предполагалось, что положительные ионы будут вытягиваться из дуги благодаря сильному электрическому полю, и таким образом можно будет получить пучок ионов, направленный вдоль узкой трубки анализатора.

Было произведено много опытов, некоторые из них с очень большой экспозицией, однако, ни разу не удалось обнаружить никаких следов парабол, так что метод поневоле пришлось оставить, как непригодный. В случае удачи он несомненно получил бы такое же широкое применение, как и дуга в оптике. Причины столь полного отсутствия парабол не особенно очевидны; возможно, что несмотря на сильное вытягивающее поле (порядка 100 к. в. на см.), местное поле в дуге было сильнее.

#### *Опыты с анодными лучами.*

После этой неудачи оставалась, повидимому, единственная надежда на анодные лучи. Один из двух методов получения последних, описанных в первых работах Gehecke и Reichenheim'a, именно — метод раскаленного анода, был уже применен к спектрографу масс, однако, несмотря на то, что с его помощью был определен состав щелочных металлов <sup>1)</sup>, было мало надежды на дальнейшее его развитие. Другой метод, основанный на применении сложного катода, составленного из смеси графита и металлических солей, казался более пригодным, так как он уже с успехом применялся О. Р. Томом при анализе легких элементов I и II групп <sup>2)</sup>. Следовательно, ближайшая задача заключалась в том, чтобы найти наилучший метод получения интенсивного пучка лучей данного направления при условиях, соответствующих спектрографу изотопных масс. Нет надобности детально описывать эти опыты. Были испробованы разрядные трубки различных форм и размеров при всевозможных расположениях электродов. В некоторых случаях применялись добавочные накаливаемые катоды из вольфрама в надежде понижения рабочего давления, однако, без успеха. Здесь был применен тот же прибор для анализа парабол, в каком ранее получались параболы лития. Та же самая смесь галогенидных солей лития, натрия и калия была использована для анода, так что действия приборов различного типа непосредственно сравнивались по яркости параболы  $\text{Li}^+$  на виллемитовом экране. После месяца непрерывной работы была выработана такая конструкция прибора, которая давала яркую параболу лития, видимую в течение нескольких минут. В этой стадии метод можно было уже приспособить к спектрографу изотопных масс.

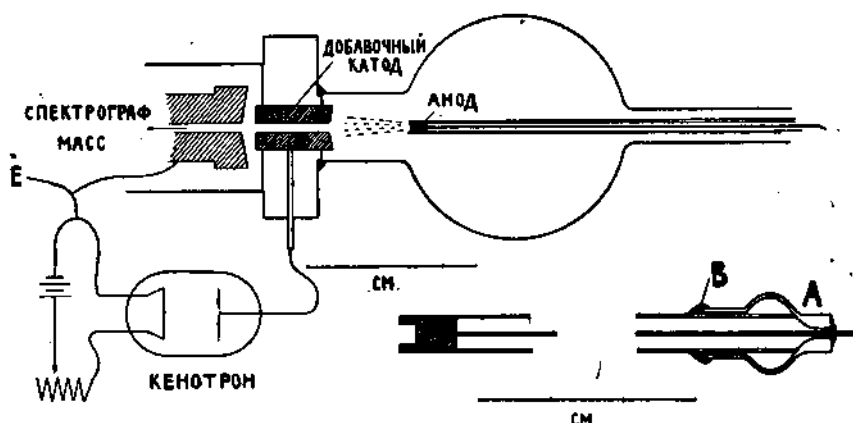
#### *Прибор для ускорения анодных лучей.*

Общая форма прибора, с которым были получены наилучшие результаты, схематически и с грубым соблюдением масштаба изображена на прилагаемом рисунке (так, разрядная трубка в действительности сравнительно с другими

<sup>1)</sup> Phil. Mag. XLII p. 436.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. XLII. p. 857.

частями прибора меньше, чем это представлено на рисунке). Конструктивные детали анода изображены в большем масштабе. Графитовая паста впрессовывалась в углубление, просверленное в конце небольшого стального цилиндра, который прикреплялся к длинному латунному стержню таким образом, что мог скользить внутри трубки из тугоплавкого стекла (pyrex glass), длиной около 20 см., если его плотно прижать к последней. В рабочем положении содержащий пасту конец стального стержня находился на одном уровне с концом трубки, обрезанной под прямыми углами. Толщина стенок цилиндра на рисунке преувеличена. В действительности стенки делались настолько тонкими, что со стороны катода анод выглядел просто, как графитовый диск, окруженный стеклянным кольцом. В виду того, что работа прибора крайне капризна и изменяет свой характер при малейших изменениях в расположении его частей, было особенно существенно, чтобы анод можно было вынимать, наполнять и ставить на прежнее место с большой точ-



ностью. Поэтому анод был смонтирован так, что при вдавливании стеклянного колпачка до отказа в трубку, цилиндрик со смесью становился как раз в требуемое положение. Нагревая соединительную замазку В, можно было легко вынимать и снова устанавливать анод. В длинное узкое горло разрядного шарика вставлялась трубка из тугоплавкого стекла и таким образом удерживалась в определенном положении. Наилучшее рабочее положение анода было таким, как это представлено на рисунке. Разряд, являющийся источником анодных лучей, происходил между графитовой пастой и добавочным катодом. Последний представлял собою алюминиевый цилиндр с отверстием для прохождения лучей и выемкой на его рабочей поверхности для концентрации катодных лучей на аноде. Он был смонтирован на кусочке эбонита, как раз перед заземленным катодом спектрографа изотопных масс.

Во время предварительных опытов, когда катод разрядной трубки был также заземлен, выяснилось прежде всего, что хороший пучок анодных лучей получается лишь при сравнительно высоком давлении в разрядной трубке, следовательно, при слишком низком потенциале, непригодном для работы

с массовым спектрографом. Во-вторых, и сам разряд был крайне неустойчив, так как возрастание тока сильнее нагревало анод; это вело к выделению большего количества газа, вызывавшему дальнейшее увеличение тока. С другой стороны, при остывании анода трубка становилась жесткой и в конце-концов переставала проводить.

Благодаря введению второго катода, соединенного с землей через кенотрон, как это показано на рисунке, обе эти трудности были преодолены. Если температура заземленной нити кенотрона поддерживается постоянной — скажем, такой, которая дает ток насыщения в один миллиампер — невозможно поднять этот ток выше одного миллиампера. Поэтому, при каких бы условиях ни находилась разрядная трубка, вплоть до абсолютной непроводимости, ток в кенотроне оставался постоянным. Этим как раз осуществлялась требуемая устойчивость. Если разрядная трубка становилась жестче, падение потенциала между анодом и вспомогательным катодом возрастало, а, следовательно, возрастала и энергия катодного пучка; это повышало температуру анода и смягчало трубку. И наоборот: в слишком мягкой трубке энергия катодного пучка уменьшалась, что охлаждало анод, и трубка снова делалась жесткой.

При описанном устройстве можно было регулировать разряд таким образом, чтобы получать лучи требуемой энергии независимо от жесткости или мягкости разрядной трубки. Если во вторичной цепи мы будем иметь 24 ватта при силе тока в 1 миллиампер, потенциал анода будет 24 к. в. по отношению земли, и лучи после прохождения через вспомогательный катод получат скорость, соответствующую этому потенциалу. Таким образом, если разность потенциалов между анодом и вспомогательным катодом будет равна, скажем, 8 к. в., ускоряющий потенциал будет 16 к. в.; если разрядный потенциал упадет до 6 к. в., ускоряющий потенциал автоматически поднимется до 18 к. в. и т. д.

Кенотрон, с которым впервые была осуществлена наша идея, был предназначенной для совершенно другой цели пустотной лампой, любезно предоставленной нам доктором E. V. Appleton'ом. Для нашей цели ее сетка и пластинка соединялись вместе. Она позднее была заменена лампой более простой формы, без сетки, которая схематически изображена на рисунке. Такими кенотронами нас любезно снабжала M. O. Valve Co. Для накаливания короткой нити требовалось всего лишь 5 ватт; такой кенотрон работает превосходно, не требуя никакого ухода за собою в течение неопределенного периода непрерывной работы.

#### *Производство опыта.*

Характеристика общей работы прибора лучше всего видна из описания опытов, предпринятых после того, как свойства разрядной трубки, положение анода и проч. по предварительным фототграфиям линий лития, оказались удовлетворительными. Первая операция заключается в приготовлении пасты. Галоидная соль исследуемого элемента смешивается с твердым безводным иодистым литием; иногда сюда добавлялись в небольших количествах другие соли, как-то фосфат лития, иодистый калий или хлористый натрий. Смесь перетирается в небольшой агатовой ступке вместе с равным по весу количеством графитового порошка. После полного переме-

шивания порошок смачивается небольшим количеством насыщенного раствора иодистого лития; затем его продолжают перетирать до превращения в густую пасту.

Теперь в прибор напускается воздух, разогревается замазка и цилиндрик вытягивается и опораживается. Его наполняют до краев свежее приготавливаемой пастой и осторожно нагревают над пламенем бунзеновской горелки для просушки и затвердевания пасты, поверхность которой от времени до времени полируется. Нагревание, вообще говоря, продолжается до тех пор, пока не начнут выделяться значительные количества иода. Затем анод вставляется в конец тугоплавкой трубки и В замазывается.

Как только замазка затвердеет, начинают высасывать воздух из прибора, причем вид свечения позволяет судить о вакууме. В то же самое время нагревают две трубки, содержащие древесный уголь и влияющие в массовый спектрограф. Нагревание анода при разряде вызывает выделение из него водяного пара, что видно по характерному фиолетовому свечению. После некоторого времени, обычно нескольких минут, окраска свечения внезапно становится грязной желтовато-серой — от иода, поверхность анода начинает светиться ярко красным светом, обнаруживает линии лития, а блестящий красный расходящийся пучок анодных лучей можно видеть (впрочем, не всегда) простым глазом. Тогда перестают пропускать разряд, продолжая откачку с помощью насоса Gaede до очень большого разрежения. Трубки, содержащие древесный уголь, погружаются в жидкий воздух, закрываются краны, соединяющие эти трубки с разрядной трубкой и насосом, и в течение получаса весь прибор тщательно освобождается от следов воздуха.

Далее отключается от земли добавочный катод, и накаливанием нити кенотрон приводится в действие. Введение следов какого-либо газа, обычно  $\text{CO}_2$ , в разрядную трубку вызывает в последней разряд. Анод немедленно начинает калиться; тотчас же пускается насос для удаления выделяющихся газов, так как при слишком большом давлении может проскочить искра между вспомогательным и заземленным катодами, замыкая на коротко кенотрон и нарушая этим его стабилизирующее действие. Контролируя ток в первичной обмотке индуктора и температуру нити кенотрона, можно получить требуемую величину тока в разрядной трубке и требуемый потенциал анода. Эти величины были обычно 1—1,5 миллиампера и 24—30 кв. Затем, когда разряд достаточно установился, включают магнитное поле массового спектрографа, открывают фотографическую пластинку и, сообщая разность потенциалов — обычно в 240 вольт — отклоняющим пластинам (конденсатора), начинают экспозицию. Ввиду того, что нагревание анода и разряд тесно связаны друг с другом, последний нельзя останавливать и пускать снова по произволу, как обыкновенный разряд через газ. Если разряд случайно прекратится, анод тотчас же охлаждается, и необходимо подвести большее количество газа, чтобы снова пустить в ход работу. При больших экспозициях вспомогательный катод начинает основательно нагреваться и, для предотвращения плавления замазки в окружающем его горле разрядной трубки, необходимо держать последнее в непрерывной струе воздуха, создаваемой небольшим вентилятором.

Мы не могли еще получить достаточно мощного пучка анодных лучей, чтобы линии можно было видеть непосредственно на виллемитовом экране, как это достижимо в случае линий водорода, получаемых обычным мето-

дом. В виду этого первые три — четыре минуты пропускания разряда обычно уходили на регистрацию линий лития, которыми градуировался прибор. Затем отклоняющие пластинки заземлялись, фотографическая пластинка перемещалась таким образом, что экспозиции подвергалось ее свежее место, и включалось магнитное поле, соответствующее исследуемому элементу. Экспозиция начиналась так же, как и раньше, с включения электрического поля, причем непрерывный разряд поддерживался в течение всего времени экспозиции.

Со всеми элементами, кроме щелочных металлов, эффект очень слаб; поэтому экспозиция продолжалась, насколько возможно, вплоть до сублимации анода или до тех пор, когда дальнейшее продолжение операции было бесполезным. Большая часть результатов при особенно хорошей работе прибора была получена с экспозицией приблизительно в полчаса, но в некоторых случаях разряд продолжался до полутора часов.

В начале разряда поверхность анода сравнительно холодна и горит ярко красным светом, благодаря спектру лития. Яркий расходящийся пучок литиевых анодных лучей никогда не остается видимым дольше нескольких минут экспозиции. Его появление есть хороший признак, но столь же яркие линии лития получаются и тогда, когда этот пучок совершенно не виден. Лучшим указанием на хорошую работу поверхности анода служит появление вокруг нее небольшого облачка напыленного света, точно так же, как это имеет место в случае опытов с раскаленным анодом <sup>1)</sup>.

По мере того, как газы все менее и менее быстро выделяются из анода, откачка газов производится лишь изредка, и последнее, более длинное экспозиции обычно производится уже совершенно без откачки. При этом пропадает литиевое свечение анода, который становится красным и временами белым. В этой последней стадии работы линии лития, повидимому, отсутствуют, однако, линии более тяжелых членов щелочной группы, если последние присутствуют в анодной пасте, продолжают появляться с неослабевающей интенсивностью; и в случае прочих элементов высокая температура, повидимому, имеет важное значение, благоприятствуя появлению интенсивного пучка лучей. Свечение разряда вообще, грязно-желтое вначале, в этой последней стадии становится синевато-серым.

#### *Опытные данные.*

Основной трудностью успешного применения метода является полное незнание механизма разряда, который вероятно, весьма сложен. Временами он ведет себя чрезвычайно капризно и непонятно. Каждый раз, когда переменяется разрядная трубка или даже просто после чистки старой трубки, получаются крайне различные результаты. Когда, по счастью, все в порядке, установка работает удивительно хорошо. Так, после особенно удачной установки прибора, шесть элементов были успешно проанализированы в несколько рабочих дней. Наоборот, когда берут перевес неудачи, не получается совсем ценных результатов в течение целых недель работы.

При этих условиях всякая лишняя неопределенность в процедуре должна была изгоняться усиленным образом; поэтому нами употреблялись только

<sup>1)</sup> Phil. Mag. XIII, p. 456.

шумановские пластинки, за однородность которых можно было ручаться. Обычно мы пользовались имеющимися в продаже пластинками, вполне пригодными для обнаружения слабых линий, поскольку последние не слишком сближены. Линии, полученные с анодными лучами, никоим образом нельзя сравнить по их интенсивности на фотографических пластинках с линиями, получающимися при обычном разряде в газах; они обычно слишком слабы для удовлетворительного воспроизведения. Давление в разрядной трубке сравнительно велико, так что вакуум в приборе не особенно совершенен. Поэтому, соответствующий вольтаж не высок, и эти две причины как раз уменьшают резкость получаемых линий.

Наш метод, повидимому, широко применим к металлам, причем легче всего иметь дело с металлами I группы и труднее с IV группой. Трудность получения лучей, повидимому, возрастает с возрастанием атомного веса, что можно приписать уменьшению скорости лучей. Далее, нужно всего лишь несколько миллиграмм исследуемого вещества, большая часть которого еще остается после опыта, так что метод особенно пригоден в тех случаях, когда имеются лишь небольшие количества вещества. Высокая чистота вещества, как при прочих измерениях масс, вообще говоря, здесь является обстоятельством второстепенной важности.

В отношении интерпретации результаты с ускоренными анодными лучами близки к идеальным. Обычный метод газового разряда дает одновременно слишком много линий, из которых одни соответствуют атомам, другие — молекулам; метод раскаленного анода дает, наоборот, слишком мало линий, усложняя этим трудности измерений. Новый метод практически совсем не дает молекулярных линий, а из атомных линий появляются лишь те, которые необходимы для градуировки пластинки. Наиболее важными из этих линий являются линии  $\text{C}^{12}$ ,  $\text{Al}^{27}$ ,  $\text{Si}^{28}$ ,  $\text{Fe}^{56}$ ,  $\text{J}^{127}$ . Не трудно найти возможные источники этих линий; однако, совсем непонятно, что дает всегда очень яркую линию, в то время как линии остальных галоидов, даже в тех случаях, когда они присутствуют в аноде в больших количествах, редко выступают совсем явственно.

#### *Опыт с легкими элементами.*

Первым приложением нового метода было точное измерение масс изотопов некоторых легких элементов, состав которых уже исследовался другими более грубыми методами. Казалось весьма вероятным, что массы последних могут различаться от целых чисел в большем процентном отношении, нежели массы тяжелых элементов.

*Литий.* Линиями этого элемента, как уже было сказано, мы пользовались для проверки работы прибора. Следствием этого было большое количество спектров, обнаруживающих линии 6 и 7. Они были получены при большом разнообразии условий разряда, однако, ни разу не наблюдалось никакого изменения в их относительной интенсивности. В этом мы видим доказательство того, что замеченные G. P. Thomson'ом <sup>1)</sup> и Dempster'ом <sup>2)</sup> изменения в относительной интенсивности литиевых линий были обусловлены

<sup>1)</sup> Phil. Mag. XLIII, p. 861.

<sup>2)</sup> Phys. Rev. XVIII, p. 420.

каким либо посторонним эффектом. Из последней работы Dempster'a над относительными интенсивностями составляющих цинка ясно, что ошибку в его опытах нужно приписать инструменту <sup>1)</sup>. Измерения обоих липиевых линий производились на тех пластинках, на которых их можно было сравнить с линией углерода, принятой в точности за 12. Восемь лучших измерений дают для более тяжелого изотопа среднее значение  $7,006 \pm 0,005$ . Четыре измерения для легкого дают  $6,008 \pm 0,005$ . Эти числа отклоняются от целых как раз в направлении, ожидаемом для более слабого впresseвывания ядра (nuclear packing), чем в случае гелия, однако, это отклонение ни в одном из случаев не превосходит ошибки опыта.

*Бериллий.* G. P. Thomson получила только одну параболу при исследовании этого элемента, из чего он заключил, что Be является простым элементом с массовым числом 9, хотя это и противоречит его атомному весу, равному 9,1. Заключение Thomson'a практически подтверждается недавней работой Hönigschmid'a, который дает атомный вес 9,018. В настоящей работе анод состоял из смеси фтористого бериллия с небольшими количествами окисного лития и фосфата лития. Получение бериллиевой линии, достаточно яркой для того, чтобы можно было произвести измерения, требовало большой экспозиции. Из сравнения с углеродом ( $C=12,000$ ), на одной пластинке, и с липием ( $Li=7,006$ ) — на другой, получаются соответственно 9,003 и 9,001.

*Магний.* Изотопы этого элемента уже были определены Dempster'ом, однако, так как метод последнего не позволял получить точных значений масс изотопов, представляло интерес проверить его данные на массовом спектрографе, особенно в отношении правила целых чисел. Была составлена анодная смесь, содержащая хлористый магний, и с некоторыми трудностями была получена главная линия этого элемента, 24, смещенная по линии натрия  $Na^{23}$ . Не было обнаружено никаких измеримых отклонений от правила целых чисел. Эффект был настолько слаб, что линии двух других компонент, 25 и 26, не были видны.

*Кальций.* Анодные лучи этого элемента, подобно магнию, получаются с большими трудностями. С ним было проделано несколько опытов. В некоторых из них брался фтористый кальций, в других — хлористый, однако, никогда линия  $Ca^{40}$  не была также ярка, как линия  $K^{39}$ , несмотря на то, что калий тщательно исключался из анодной смеси. Этот метод невероятно чувствителен для щелочных металлов; возможно, что источником последних является руге glass. Слабость основной кальциевой линии исключала возможность обнаружения ее исключительно слабого спутника 44, открытого Dempster'ом, однако ожидаемая, вторичная линия 20, которую безуспешно искал G. P. Thomson <sup>2)</sup>, была ясно видна на лучших наших фотографиях. Обе линии кальция, первого и второго порядка, обе линии калия и яркие одиночные линии натрия и алюминия можно было сравнить на одном и том же спектре и определить относительные значения соответствующих масс. Здесь мы настаиваем на замечательное заключение, что два равнотяжелые атома  $Ag^{107}$  и  $Ca^{40}$ , повидимому, не разнятся в весе даже в тысячных долях процента, хотя структура их ядер должна быть различной, так как в одном содержится на два валентных электрона больше, чем в другом.

<sup>1)</sup> Phys. Rev. XX. p. 636.

<sup>2)</sup> L. c. p. 862.

*Германий (ат. вес 72,38).*

Для исследования этого элемента был взят фтористый германий, полученный из окиси, любезно предоставленной нам профессором L. M. Dennis'ом. Окись просто нагревалась с крепкой фтористо-водородной кислотой, затем смесь насухо выпаривалась. Точный химический состав получившегося в результате этого процесса вещества не имеет для нас существенного значения оно устойчиво при высоких температурах и, если его смешать с галоидными солями щелочных элементов, вполне удовлетворяет нашей задаче.

Спектр германия состоит из трех линий — 70, 72 и 74, интенсивности которых в первом приближении пропорциональны числам 2, 4, 5. Не наблюдалось никакого отклонения от правила целых чисел, так что эти интенсивности достаточно хорошо соответствуют химическому атомному весу германия. Заметим, что  $\text{Ge}^{70}$  является равнотяжелым (isobaric) с наиболее тяжелым компонентом цинка, открытым Dempster'ом и имеющимся в наименьшем количестве, и  $\text{Ge}^{74}$  — с самым легким и наименее заметным из изотопов селена.

*Медь (ат. вес 63,57).*

В случае этого элемента анод состоял из хлорной меди, иодистого лития и хлористого рубидия. Последняя соль прибавлялась для того, чтобы иметь линию для градуировки. Полученный эффект оказался слабым, но тем не менее весьма убедительным: обе линии меди получились и по положению, и по интенсивности такими, какие нужно было ожидать на основании статистических соображений. Эти линии — 63 и 65; они были измерены по отношению к линиям  $\text{Rb}^{85}$  с одной стороны и  $\text{Fe}^{56}$  — с другой, причем не наблюдалось никакого измеримого отклонения от правила целых чисел. Отношение их интенсивностей 25:1 хорошо согласуется с атомным весом меди <sup>1)</sup>.

*Стронций (ат. вес 87,63).*

С этим элементом было проделано большое количество опытов. Были испробованы его хлористая, бромистая и иодистая соли, причем последняя давала лучшие результаты, и бралась в смеси с иодистым литием и небольшим количеством фосфорнокислого лития. Стронций дает удивительно яркий видимый пучок анодных лучей, который обычно еще долго виден после того, как исчезает красный литиевый пучок. В его спектре имеется лишь одна линия 88. Эта линия всегда несколько больше размыта, чем обычно, однако, она имеет все характерные особенности действительно одиночной линии. Химический атомный вес заставляет предполагать существование, по крайней мере, еще одного более легкого изотопа, в виду чего опыты были повторены с шумановскими пластинками. Полутени (размытость) на этих пластинках

<sup>1)</sup> В «Nature», июль 7, Dempster приводит некоторые из полученных им с его прибором результатов, из которых он заключил, что медь имеет три изотопа с четными атомными весами. Отношение интенсивностей, однако, показало, что наблюдаемые им линии принадлежат, по-видимому, случайно присутствующему в приборе цинку («Nature» август 4). Это объяснение Dempster и считает наиболее вероятным.



в значительной мере отсутствуют, так что близкий к 88 компонент сколько-нибудь заметной интенсивности мог быть обнаруженным. Однако, ничего не удалось найти; измерение массы по отношению к иодной линии, хотя и менее точное, чем обычно, лишает всякого основания предположение, что дробный атомный вес можно объяснить отклонением полученного значения массы от целого числа. Таким образом, поневоле приходится заключить, что приведенная выше цифра для атомного веса стронция меньше действительной.

*Кобальт (ат. вес 58,97).*

Здесь применялся безводный хлористый кобальт в смеси с хлористым натрием и обычными солями лития. Следы рубидия давали удобную линию для градуировки. Кобальт оказался простым элементом, характеризованным линией 59, как это можно было сразу ожидать, судя по его атомному весу в связи с эмпирическим правилом, связывающим нечетные атомные числа с нечетным атомным весом. Измерения линии производились по линиям  $\text{Fe}^{56}$  и  $\text{Rb}^{85}$ , причем не было обнаружено никакого отклонения от правила целых чисел.

*Скандий (ат. вес 45,10).*

Единственно пригодным источником этого редкого элемента был образец его чистой ацетокислой соли, любезно предоставленный автору профессором G. Ubbelohde (Париж). Небольшое количество этого соединения кипятилось с азотной кислотой, а затем сжигалось. Полученный таким образом порошок насыщался фтористоводородной кислотой, насухо выпаривался и смешивался в анодную пасту с иодистым калием и литием. На спектре можно было обнаружить всего лишь одну новую линию, которой, из сравнения с  $\text{K}^{39}$ , в точности соответствовало целое число 45. Несмотря на большие экспозиции, эта линия всегда была очень слабой, так что присутствие второй составляющей, ожидаемой при 47 и соответствующей небольшому количеству второго изотопа, ни в коем случае не могло быть обнаруженным. Следовательно, скандий нужно рассматривать, как состоящий, главным образом, из атомов с массой 45, однако, необходимы дальнейшие опыты для выяснения существования второго изотопа, ожидаемого из дробного атомного веса.

*Марганец (ат. вес 54,99).*

В случае этого элемента бралась смесь фтористого марганца, полученного действием фтористоводородной кислоты на чистую углекислую соль, с иодистым литием. Уже внешний вид этих веществ после смешивания показывает, что они вступают друг с другом во взаимодействие. Смесь необыкновенно хорошо работает в качестве анода и в течение первых нескольких минут разряда дает хорошо видимый пучок анодных лучей. Вопреки ожиданию этот пучок желтого цвета и обнаруживает линии одного только натрия без каких бы то ни было следов обычных линий лития. Этому явлению, столь характерному для капризного и непонятного поведения разряда, нельзя дать никакого толкования. Марганец характеризуется одной линией 55, что нужно было ожидать, судя по атомному весу. Эта линия была измерена по соседней линии железа, причем не было обнаружено никакого отклонения от целого числа.

Массовое число марганца представляет особенный интерес. Это — восьмой член известной повторяющейся серии 2, 3, 5, 8, 13, ... Все предшествующие члены соответствуют пропускам в ряде существующих известных массовых чисел.

*Галлий (ат. вес 69,72).*

Попытки получить спектр этого элемента из его летучей хлористой соли были уже описаны. Он с успехом был исследован также и новым методом, причем бралась его фтористая соль, полученная при действии фтористоводородной кислоты на весьма чистый образец гидрата, которым автор обязан профессору T. W. Richards'у (Harvard). Полученный слабый эффект все же с достаточной убедительностью дает два изотопа 69 и 71. Соотношение интенсивностей обеих линий лучше согласуется с атомным весом, недавно полученным Richards'ом и приведенным выше, нежели с его прежним значением.

*Ванадий (ат. вес 50,96).*

Удовлетворительные результаты получены с анодом, состоящим из смеси хлористого ванадия с небольшим количеством иодистого лития. В ожидаемом месте спектра, соответствующем числу 51, была обнаружена одна линия, вычисленная из сравнения с  $K^{39}$  с одной стороны и  $Fe^{56}$  — с другой, причем не было замечено никаких отклонений от целого числа.

*Хром (ат. вес 52,01).*

Первые опыты с этим элементом были неудачными, однако, вторая попытка, приходящаяся как раз на уже упомянутый период необыкновенно благоприятных экспериментальных условий, тотчас же увенчалась успехом. Брался анод, содержащий хлористый хром, продажный фтористый хром и обычные соли лития. Через несколько минут разряд принимал необычную фиолетовую окраску, и анод в течение всей 35-минутной экспозиции был раскален до-красна. Хотя и по слабому следу можно было безошибочно определить ожидаемую линию 52, вычисленную из сравнения с  $Fe^{56}$ .

*Титан (ат. вес 48,1).*

Образование и обнаружение анодных лучей этого элемента представляет своеобразные трудности. Недостатки опытов с его летучей хлористой солью при помощи обычного метода (discharge-method) здесь были уже описаны. Титан принадлежит к химической группе, являющейся наименее благоприятной для получения анодных лучей. При первых попытках применения нового метода к этому элементу бралась двойная титанохлороводородно-калиевая соль. На фотографиях можно было обнаружить слабые признаки линии 48, однако, по следующему соображению эта линия возбуждает сомнения. Кроме нее, имеется еще довольно яркая линия 47. Последняя несомненно принадлежит  $Si^{28}F$ , так что часть эффекта, если не весь эффект целиком при 48 можно было приписать  $Si^{29}F$ . Последний опыт, где фтористая соль получалась при действии фтористоводородной кислоты на чистую окись титана, оказался более удачным. Здесь получилась линия 48 гораздо более яркая, чем

линия 47, так что едва ли можно было сомневаться, что главная составляющая титана имеет массу 48. На одном из спектров была обнаружена слабая пень при 50. Если бы это оказался изотоп титана, нужно было бы принять приведенную выше Hönigschmid'овскую величину атомного веса, несмотря на то, что недавнее измерение Baxter'a дает величину 47,88.

#### *Серебро (ат. вес 107,88).*

Весьма определенные результаты были получены с анодом, содержащим хлористое серебро и хлористый литий, несмотря на неустойчивость в отношении разряда. Серебро имеет два изотопа, для масс которых из сравнения с  $J^{127}$  получаются числа 107 и 109. Первая из этих линий несколько ярче. Принимая во внимание имеющиеся у нас статистические соображения в связи с соотношением, связывающим нечетные атомные числа с атомными весами, а также исключительную точность определений химического атомного веса серебра, мы можем считать полученные нами результаты, как окончательные.

#### *Иттрий (ат. вес 88,9).*

Небольшое количество в виде металлического порошка этого редкого элемента растворялось в фтористоводородной кислоте. Смесь полученной таким образом фтористой соли с иодистым литием действовала прекрасно. Спектр обнаруживает лишь одну линию, для которой из сравнения с  $J^{127}$  получается в пределах экспериментальных ошибок целое число 89. Заметим, что это число является девятым членом в том ряду, который приводился в связи с линией марганца. Удачное получение лучей скандия и иттрия с помощью этого метода вселяет надежду на его дальнейшее применение ко всем редкоземельным элементам.

#### *Опыты с цирконом и хафнием.*

Новый элемент хафний представлял единственный случай определения атомного веса с помощью спектрографа масс прежде, чем химические средства дали сколько нибудь удовлетворительную величину. К несчастью группа титана, циркония и хафния представляет наибольшие трудности, поскольку дело идет о получении анодных лучей соответствующих элементов. Первые опыты с цирконом были проделаны на его фтористой соли, полученной при растворении в фтористоводородной кислоте небольшого количества богатого цирконом минерала, любезно предоставленного автору Dootson'ом. Несмотря на очень большие экспозиции нельзя было обнаружить никаких сколько-нибудь достоверных указаний на присутствие линий циркона, хотя на одной из пластин можно было различить слабый след около 90, который мог соответствовать главной составляющей циркона. Мы уже убедились, что с возрастанием атомного веса уменьшаются шансы получения линий соответствующего элемента, так что такой результат с цирконом убивал надежду на получение линий гораздо более тяжелого хафния. Тем не менее, когда, благодаря любезности Dr. Hevesy в нашем распоряжении оказалось некоторое количество хафнифтористоводородного калия, содержащего по вычислениям до 50 процентов фтористого циркона, было приступлено к тщательному

исследованию этого образца. Как и опасались, никаких линий не было обнаружено в области 178, хотя замечался некоторый намек на линию 90, видимо, принадлежащую циркону. Отсюда едва ли можно заключить, что отсутствие линий обозначает отсутствие ханфия. Это только указывает — что подтверждается также и дальнейшими опытами с чистым фтористым цирконом — на крайнюю трудность получения сколько нибудь удовлетворительных лучей вышеупомянутых элементов.

*Опыты с отрицательными или сомнительными результатами.*

В опытах с ниобием, молибденом, кадмием и свинцом не было обнаружено никаких признаков линий. Опыты с барием были не вполне неудачными, так как в соответствующих местах пластинки наблюдался слабый эффект, из которого можно заключить, что барий имеет несколько изотопов; несомненно, что при удачной конструкции разрядной трубки удастся определить его состав. Попытки усилить яркость главной линии железа 56 в надежде убедиться в существовании предполагаемой слабой компоненты 54 не увенчались успехом.

Таблица результатов.

| Элемент | Атомное число | Атомный вес | Минимальное число изотопов | Массовые числа в порядке интенсивностей |
|---------|---------------|-------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| Sc      | 21            | 45,1        | 1                          | 45                                      |
| Ti      | 22            | 48,1        | 1                          | 48                                      |
| V       | 23            | 51,0        | 1                          | 51                                      |
| Cr      | 24            | 52,0        | 1                          | 52                                      |
| Mn      | 25            | 54,93       | 1                          | 55                                      |
| Co      | 27            | 58,97       | 1                          | 59                                      |
| Cu      | 29            | 63,57       | 2                          | 63; 65                                  |
| Ga      | 31            | 69,72       | 2                          | 69; 71                                  |
| Ge      | 32            | 72,5        | 3                          | 74; 72; 70                              |
| Sr      | 38            | 87,63       | 1                          | 88                                      |
| Y       | 39            | 88,9        | 1                          | 89                                      |
| Ag      | 47            | 107,88      | 2                          | 107; 109                                |

Присовокупляя настоящие результаты к данным прежних работ этой серии <sup>1)</sup>, мы видим, что проанализированы подряд первые 39 элементов плюс семь более тяжелых; таким образом мы знаем состав более половины всех известных элементов, причем результаты для большей части этих элементов являются вполне достоверными. Новые результаты, приведенные здесь, подтверждают эмпирический закон, устанавливающий связь атомного номера с атомным весом. В случае элементов с нечетным атомным номером не наблюдалось ни одного исключения из того правила, что они могут иметь не более двух изотопов, и на всех вышеприведенных результатах подтвердился закон о нечетности атомных весов этих атомов. Единственными исключениями из последнего закона, который нужно истолковать таким образом, что ядерные электроны всегда ассоциированы попарно друг с другом, являются

<sup>1)</sup> Phil. Mag. XLV. p. 944.

---

азот и два более слабых изотопа лития и бора, — все — изотопы легких элементов. В удивительно большом числе случаев разница атомных весов на 44 связана с разностью на 18 атомных чисел и дает пары элементов, обладающих подобными химическими свойствами, как это видно из следующего:

|       |       |       |       |        |        |        |       |
|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| Mg 24 | Mg 26 | Al 27 | Si 28 | Si 307 | P 31   | S 32   | Cl 35 |
| Zn 68 | Zn 70 | Ga 71 | Ge 72 | Ge 74  | As 75  | Se 76  | Br 79 |
| Cl 37 | Ar 36 | Ar 40 | Ca 44 | Sc 45  | Cu 63  | Cu 65  |       |
| Br 81 | Kr 80 | Br 84 | Sr 88 | Y 89   | Ag 107 | Ag 109 |       |

В заключение автор выражает свою благодарность William'у Dore'у, предоставившему для настоящей работы в его распоряжение большое количество разнообразных соединений металлов, а также Mr. Stokely'ю за его ценную личную помощь в работе. Автор выражает также свою признательность Government Grant Committee of the Royal Society, предоставившему часть приборов для настоящих исследований.

#### *Резюме.*

Здесь подробно описан новый метод получения анодных лучей, примененный для спектрографического исследования масс, а также те опыты, которые привели к развитию этого метода.

С помощью последнего обнаружено, что главные изотопы лития, бериллия, магния и кальция обладают атомными весами, очень близкими к целым числам.

Наконец описаны опыты, выясняющие состав более двенадцати металлических элементов, изотопы которых приведены в таблице.

Кавендишская лаборатория.  
Кембридж. Ноябрь 1923 г.

(Перев. В. Кондратьев).

## Приложение V

### Изотопы селена и некоторых других элементов <sup>1)</sup>

Селен состоит из шести изотопов, дающих линии 74 (f), 76 (c), 77 (e) 78 (b), 80 (a), 82 (d). Линия 74 крайне слаба. Интенсивность линии в порядке, означенном буквами, удовлетворительно совпадает с химическим атомным весом 79.2. Измерение линий не дает никаких заметных отклонений от правила целых чисел.

Во время работ, требующих длительной экспозиции с газом, содержащим ксенон, были открыты два новых изотопа этого элемента, 124, 126; таким образом, всего их девять. Крайняя слабость обеих линий указывает, что количество этих легких изотопов в элементе ничтожно.

Нужно отметить, что первый из них изобар олова и что селен 78, 80, 82—изобар криптона. Насколько можно было до сих пор установить все изобары, включая и радиоактивные, имеют четные атомные веса.

№ 2768 *Nature*, ноябрь 18, 1922, стр. 664.

Астон (ср. *Nature* 1923 г., стр. 739) указывает, что отклонения от правила целых чисел атомных весов литиевой и бериллиевой группы не превышает  $1/1000$  измеренной массы.

За исключением водорода веса атомов измеренных элементов следуют закону четных чисел при точности опыта 1:1000.

В сообщении, приведенном в майском выпуске *Philosophical Magazine*, Dr. F. W. Aston дает резюме своих работ с массовым спектрографом в конце 1922 г. В общем техника осталась неизменной, но применялись более мягкие лучи из разрядной трубки и фотографические пластинки были покрыты более чувствительной эмульсией. Гелий, никкель, селен, теллур, бериллий, алюминий и сурьма вновь были испробованы, а строение никкеля, олова, железа, селена, алюминия и сурьмы впервые определено. Были открыты также два новых изотопа ксенона (ср. 75 § 60). Олово и, по всей вероятности, железо на кислородной шкале показывают отклонения от правила целых чисел и вместе с водородом составляют при исключения из этого правила.

№ 2794, *Nature*. Май 19, 1923, стр. 684.

(Перевод Е. И. Шур).

<sup>1)</sup> Ср. стр. 93 § 63.

## Приложение VI

### Важнейшая оригинальная литература

- F. W. Aston. 1919: *Nature* 104, S. 334, Neon 20, 22; *Nature* 104, S. 393, Chlor 35, 37; *Phil. Mag.* 38, p. 707, Methode: «Positive Ray Spektrograph».
- 1920: *Phil. Mag.* 39, p. 449; *Phil. Mag.* 39, p. 611; *Phil. Mag.* 40, p. 628, Бор 10, 11, фтор 19, кремний 28, 29 (307), бром 79,81, сера 32, фосфор 31. *Nature* 105, p. 8; *Nature* 105, p. 547, фтор 19, фосфор 31, мышьяк 75, сера 32 (isotop?), бор 10, 11, кремний 28, 29 (307), бром 79,81; по вопросу о приоритете: *Nature* 106, p. 467, иод 127, ксенон 129, 131, 132, 134, 136 (128? 130?), аргон 36, 40; *Nature* 106, p. 827, литий 6, 7.
- 1921: *Nature* 107, p. 72, щелочные металлы: литий 7, 6, натрий 23, калий 39, 41, рубидий 85, 87; кальций 133; *Phil. Mag.* 42, p. 140, иод 127, селен, теллур, сурьма (не удалось), олово (сомнительно) 116, 118, 120, 122, 124, ксенон 129, 131, 132, 134, 136 слабо, 128, 130. Хлор, в виде отрицательных ионов только 35 и 37. Этим доказывается, что прежде наблюдаемые линии 36 и 38 фактически относятся не к хлору, а к хлористому водороду. *Phil. Mag.* 42, p. 436, щелочи; *Nature* 107, ксенон и хлор (*Phil. Mag.* 42, p. 140); *Nature* 107, p. 520, никкед 58, 60 (соотношение 2:1). Ср. также *Nature* 1923 № 2812, p. 449 — 45, 664, 684.
- 1922: *Phil. Mag.* 43, 31.
- Список работ F. W. Aston'a, помещенных в *Nature* в 1922, 1923, 1924.
- 1922: *Isotopes*, vol. 109, p. 736; *The Isotopes of Tin*, vol. 109, p. 813; *The Mass-Spectrum*, vol. 110, 312; *The Atoms of Matter, their Size, Number and Construction*, vol. 110, p. 702; *The Isotopes of Selenium and some other Elements*, vol. 110, p. 732.
- 1923: *Mass-Spectra*, vol. 111, p. 684; *A critical Search for a Heavier Constituent of the Atmosfer by Means of the Mass-Spectrograph*, vol. 111, p. 689; *The Light Elements and the Whole Number Rule*, vol. 111, p. 739; *The Isotopes of Germanium*, vol. 111, p. 771; *The Mass-Spectrum of Copper*, vol. 112, p. 162; *Further Determination of the Constitution of the Elements by the Method of Accelerated Anod-Rays*, vol. 112, p. 449;
- 1924: *Atomic Species and their Abundance on the Earth*, vol. 113, p. 393.
- Båtten u. Thorwaldson. *Journ. Am. Chem. Soc.* 33, 337 (методы искусств. раздасления изотопов).

- М. де Бройли. Современное состояние теории изотопных элементов. Перев. с франц. Е. Хотинского. Укросиздат. 1923.
- Bronstedt u. Hevesy. Z. f. anorg. Ch. 1922, 124, p. 24.
- A. v. den Brock. Das allgemeine System der Isotopen. Phys. Zeit. 1921. XXII, 164.
- A. J. Dempster. 1921: Phys. Rev. 17, p. 427, магний 24, 25, 26 (соотношение примерно 1:1); Proc. Nat. Acad. Am. 7, 45, то же; Phys. Rec. 18, p. 415 (подробное описание метода анодных лучей).
- 1922: Phys. Rev. 20, p. 631, калий 39, 41, в соотношении 18:1, вычисленный отсюда атомный вес 39,1 (найден 39,1), кальций 40, 44, в соотношении 70:1; вычисленный отсюда атомный вес 40,055 (против 40,07), цинк 64, 66, 67 (?), 68, 70. Nature 1922, p. 158.
- T. Dillon, Rosalind Clarke and V. M. Hinchy. A chemical Method of Separation of Isotopes of Lead. Nature, 1922, vol. 110, p. 167.
- T. Dillon, R. Clarke and V. M. Hinchy. Separation of Isotopes of Lead. Nature. 1922, vol. 110, p. 430.
- A. Egerton & W. Lee. Proc. Roy. Soc. 1923, p. 499 (цинк).
- A. C. Egerton. Separation of Isotopes of Zinc. Nature, 1923, vol. 111, 381.
- A. C. Egerton. Separation of the Isotopes of Zinc. Nature 1922, vol. 110, p. 773.
- P. Ehrenfest, W. Bohr. The Difference between Series Spectra of Isotopes, Nature, 1922, vol. 109, p. 745.
- Акад. А. Е. Ферсман. Химические элементы земли и космоса. Научное Хим.-Техн. Издат. 1923 г. стр. 9 — 14, 151 — 153 (изотопы и геохимические проблемы).
- W. D. Harkins and S. L. Madossky. Separation of Mercury into Isotopes in a Steel Apparatus. Nature, 1923, vol. 111, p. 148.
- G. v. Hevesy. Ueber die Trennung der Isotopen. Oesterr. Chem. Ztg. 1922. XXV. 80 — 82.
- Ishino. Separation of Isotopes of Chlorine. Nature, 1922, vol. 110. p. 647.
- В. Курбатов. Закон Д. И. Менделеева. Изд. Научн. Хим.-Техн. Издательства 1924, стр. 87 — 93 и 110 — 136 (приведена сводка по всему вопросу об изотопии по способам фракционирования и кристаллизации).
- T. H. Laby, W. Merham. The Isotopes of Mercury. Nature, 1912, vol. 109, p. 207.
- E. B. Ludlam. An Attempt to Separate the Isotopes of Chlorine. Nature, 1922, vol. 109, p. 398.
- R. S. Mulliken. Isotope Effects in the Band Spectra of Boron Monoxide and Silicon Nitride. Nature, 1924, vol. 113, p. 423.
- R. S. Mulliken. The Isotope Effect as a Means of identifying the Emitters of Band Spectra: Application to the Bands of the Metal Hydrides. Nature, 1924, vol. 113, p. 532.
- H. Nagaoka and I. Sugiura. Spectroscopic Evidence of Isotopic Elements. Nature, 1924, vol. 113, p. 532.
- H. Nagaoka, I. Sugiura, T. Mishima. Isotopes of Mercury and Bismuth revealed in the Satellites of their Spectral Lines. Nature, 1924, vol. 113, p. 459.
- A. L. Narayan. Spectra of Isotopes. Nature, 1923, vol. 112, p. 651.
- S. W. Nicholson. The difference between Series Spectra of Isotopes. Nature, 1922, vol. 110, p. 37.
- J. G. Pilley. Separation of Isotopes Ions. Nature 1923, Vol. 111, p. 848.



- 
- A. P i n k u s. Journ. de physique et de chimie 1921. XIX. 336 (методы искусства, разделения изотопов, литература).
- A. S. R u s s e l. The Isotopes of Lead. Nature, 1923, vol. 112, p. 619.
- A. S. R u s s e l. A Calculation of atomic Weight of Isotopes. Nature, 1923, vol. 112, p. 588.
- T. S o d d y. The Origin of the Conception of Isotopes. Nature, 1923, vol. 112, p. 208.
- G. T. T h o m s o n. 1921: Phil. Mag. 42, p. 857. Кальций найден только 40, в отличие от Dempster'a.
- Успехи физических наук. Периодический журнал под ред. акад. П. П. Ла-зарева.
- Walther Gerlach. Materie, Elektrizität, Energie. Wissenschaftliche Forschungsberichte, herausgegeben von R. E. Liesegang. Th. Steinkopff. 1923, p. 8 — 23. Популярное изложение проблемы «изотопии».
- К. Ф а я н с. Радиоактивность и современное учение о химических элементах. Перев. и дополнения Э. В. Шпольского. 1922, стр. 53 — 64, 68 — 72, 89 — 92. (Э. В. Шпольским приводится ряд интересных литературных ссылок, стр. 118 — 121, примеч. 28, 36).
- А. Ш т о к. Ультраструктурная химия.
- Л. А. Ч у г а е в. Происхождение химических элементов. Научное Хим.-Техн. Издательство. 1923 г.
-

## ИМЕННОЙ И ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 72, 114  
Актиния ряд 19  
Анализ элементов 68  
Andrade и Rutherford 15  
Анод накаливаемый 85, 88, 89  
    » сложный 85, 91  
Аномальные соединения 103  
 $\alpha$ -лучей превращения 16, 17  
Антикатода кварц. 52  
Аппарат для определения плотности 39  
Аргон 72  
Aronberg 127, 128  
    » и Harkins 128  
Атома строение 95  
Атомистическая теория 6  
Атомный номер 17, 98  
Атомный объем 21  
    » вес, таблица 94, 147  
Атомные веса радиоэлементов 18, 146  
Атом Bohr'a 99  
Атмолитом разделение 131
- Balke, Owens и Kremers 146  
Barkla 98  
Batuecas и Moles 146  
Baxter и Hodges 146  
    » и Parsons 117  
    » и Starkweather 146  
    » и Wilson 146  
    » Tani и Chapin 146  
    » Weatherell и Holmes 77, 146  
Бериллий 93  
 $\beta$ -лучей превращение 16  
Bohr 99, 100, 126, 127  
Boltwood 5, 11  
Бор 77  
Бора аномальный атомный вес 118  
Бор трехфтористый 78
- Braun и Krepelka 146  
Broek, Van den 99, 120  
Бром 81  
Bronsted и Hevesy 139, 140, 143  
Brössler 107, 109  
Bruylants и Michielsen 146
- Wadsworth и Richards 21  
Валентность электрона 103  
Van Haagen и Smith 77  
Watson 37  
    » и Aston 28, 39  
Weatherell, Baxter и Holmes 77, 146  
Welsbach 12  
Wendt и Landauer 75  
Весы для определения плотности 39  
Wey и Classen 146  
Wien 26  
Willard и Mc. Alpine 146  
Виллемитовый экран 29  
Wilson и Baxter 146  
    » и Harkins 120  
Внутренность атома 103  
Водород 72, 73, 110  
Вторичные лучи 33  
Второго порядка лучи 66
- Гелий 72, 73, 110, 111  
Geiger и Nuttall 14, 17  
Ghercke 107  
    » и Reichenheim 85, 88, 93  
Goldstein 26  
Гравитационный эффект спектра 125  
Groh и Hevesy 23, 139  
Hall и Harkins 120  
Hahn 12  
    » и Meitner 12

- Harkins 107, 115, 120  
   » и Aronberg 128  
   » и Hall 120  
   » и Wilson 123  
 Haschek и Exner 125  
 Hevesy 14, 15, 22  
   » и Bronsted 139, 140, 143  
   » и Groh 23, 139  
   » и Paneth 14  
   » и Zechmeister 23  
 Hodges и Baxter — 146  
 Holmes, Baxter, Weatherell 77, 146  
 Honigschmid 21, 22, 146  
 Horowitz и Honigschmid 22, 125  
 Horton и Davies 73  
 Human и Soddy 20, 125  
  
 Davies и Horton 73  
 Dalton'a гипотеза 6  
 Darwin 17  
 Дезинтеграционная теория эволюции  
   элементов 120  
 Dempster 36, 85, 86, 91, 118, 152  
 Dempster'a метод анализа 35, 152  
 Диффузия давления 135  
 Диффузия неона 43  
 Диффузией разделение 131  
 Диффузии скоростью определение 23  
 Диффузия хлористоводородной  
   кислоты 133  
 Doolson и Chapman 134  
  
 James и Stewart 146  
 Joly и Poole 137  
  
 Закон аддитивности масс отсутствие  
   104  
 Sommerfeld 100  
  
 Ibbes 134  
 Измерение линий массового спектра 64  
 Изобары 16, 17, 101, 114  
 Изотопов определение 16, 17  
   » диаграмма 101, 102  
   » номенклатура 66  
   » открытие 9  
   » показатель преломления 21  
   » разделение 131  
   » растворимость 21  
   » таблица 94, 147  
  
 Изотопов точка плавления 21  
 Imes 129, 130  
 Индикаторы радиоактивные 22  
 Интенсивность положительных  
   лучей 48  
 Инфра-красный спектр изотопов 129  
 Иод 82  
 Ионизация в разрядной трубке 28  
 Ионий 5, 11, 13, 22  
 Иония атомный вес 22  
  
 Калибровочная кривая 60  
 Калий 92  
 Кальций 93, 154  
 Камера массового спектрографа 55  
   » положительных лучей 30  
 Каналовые лучи 26  
 Карнопитовый свинец 128  
 Катодный луч 26, 28  
 Keefman 11  
 Kirchhoff 120  
 Кислород 68  
 Classen 35  
   » и Wey 146  
 Claude 39  
 Knipping и Frank 73  
 Kohlweiler 120  
 Контрольные линии 69  
 Космические проявления изменения  
   масс 108  
 Kralzer 130  
 Kremers, Owens и Balke 146  
 Кремний 77  
   » фтористый 79  
 Krepelka и Braun 146  
   » Richards 146  
 Криптон 75  
 Криптона аномальный атомный вес 118  
 Крукс 7, 8, 28, 121, 122  
 Круксово темное пространство 28, 39  
 Крукса теория эволюции элементов 121  
 Ксенон 75  
 Ксенона аномальный атомный вес 118  
 Curie P. 117  
 Curie M. 21  
  
 Landauer и Wendt 75  
 Langmuir 100, 101  
 Langmuir'a атом 100  
 Lambert и Richards 21, 125

- Lindemann 107, 128, 138, 142  
     » и Aston 135  
 Линии первого и второго порядка 66, 80  
     » контрольные 69  
 Литий 91, 101, 152  
 Loomis 129  
 Ludlam 133  
 Лучи с кратными зарядами 34
- 
- Mc. Alpine и Willard 146  
 Магний 85  
 Магнит Du Bois 55  
 Магнитное поле массового спектра 55  
 Marckwald 11, 12  
 Массы заряда 105  
 Массы определение при помощи парабола 32  
     » определение помощью массового спектра 59  
 Массовый спектрограф 47  
 Массовый спектр 51, 58  
 Массовые спектры щелочных металлов 88  
 Мезоторий 12  
 Meitner 24  
     » и Hahn 12  
 Merton 125, 127, 128  
 Мета-элемент 8  
 Металлов положительные лучи 85  
 Метеорный никкель 117  
 Метод «включения» 64, 73  
     » «совпадения» 61, 63  
     » парабола 29  
 Метод накаливаемого анода 85  
 Микровесы 39, 40  
 Millikan 26, 96  
 Michielsen и Bruylants 146  
 Молекулярные линии 2-го порядка 80  
 Moles и Batuecas 146  
 Moseley 15, 98, 119  
 Miller 146
- 
- Натрий 91  
 Неон 5, 37, 69, 70, 102  
 Neuburger 24  
 Никкель 81  
     » метеорный 117  
 Номенклатура изотопов 66  
 Нуклеарный атом 97, 102, 115
- 
- Nuttall и Geiger 14, 17  
 Owens, Balke и Kremers 146  
 Олово 83  
 Отклонение положительных лучей 31  
 Отрицательно заряженные лучи 53, 67  
 Отрицательные массовые спектры 67, 71
- 
- Paneth и Hevesy 14  
 Parsons и Baxter 117  
 Периодический закон 15, 16, 38  
 Периодическая таблица элементов 150, 151  
 Периоды радио-элементов 17  
 Perrin 109  
 Планка кванта 100  
 Планетарный электрон 97  
 Плотность изотопов свинца 20, 21  
 Показатель преломления изотоп. 21  
 Положительных лучей парабола 32  
 Положительные лучи 26  
 Полупроводниковые пластинки 29  
 Poole 137  
     » и Joly 137  
 Порядок описания результатов 68  
 Постоянство химических атомных весов 116  
 Правило целых чисел 96, 169  
 Протий 95, 122  
 Протон 97  
 Rutherford's гипотеза 6, 95, 105  
 Просверленные электроды 26, 28
- 
- Радий В и свинец 15  
     » D и свинец 14  
 Радиоактивные элементы 11, 18  
 Радиоактивных изотопов классификация 24  
 Радиоактивные превращения 16, 18, 19  
 Разделение дробной перегонкой 137  
     » изотопов 131  
     » дистилляцией (неона) 41  
     » силой тяготения 135  
     » при помощи положительных лучей 140  
     » термической диффузией 133  
     » фотохимическими методами 143  
 Разрешающая способность масс. спектрографа 65

- Ramsay 119  
 » и Collie 43  
 » » Travers 37  
 Распределение линий массового спектра 58  
 Распространение элементов в природе 115  
 Растворимость изотопов 21  
 Ratner 28  
 Rayleigh 131  
 Reichenheim и Gehrke 88, 93  
 Renz 142  
 Richards 21  
 » и Krepelka 146  
 » » Lambert 121, 125  
 » » Wadsworth 21  
 Richardshon 90  
 Rossi и Russell 13, 125  
 Ртуть 77  
 Ртутная парабола 34  
 Ртутные изотопы разделение 139  
 Рубидий 92  
 Russel 13, 15  
 » и Rossi 13, 125  
 Rutherford Sir, E 11, 13, 16, 97, 98, 107  
 » и Chadwick 108  
 » » Andrade 15  
 Rydberg 146
- Свинец, атомный вес 20  
 » из карнотита 128  
 » » норвежского клевеита 21  
 » » торита 20  
 Свинца изотопы 18, 19  
 Селен 82  
 Сера 81  
 Система щелей массов. спектрографа 53  
 Скаури 142  
 Сложный анод 85, 91  
 Smith и Van Haagen 77  
 Soddy 3, 10, 12, 14, 15, 17, 20, 21, 39  
 » и Numan 20, 125  
 Спектры изотопов 13, 125  
 Спектральных линий формы 58  
 Spencer H. 96  
 Starkweather и Baxter 146  
 Stas 96  
 Статистические соотношения элементов и изотопов 115
- Stewart 15, 16  
 » и James 146  
 Строение материи 95  
 » ядра 106  
 Сурьма 83
- Tani Baxter и Chapin 146  
 Теллур 82  
 Теории электролитической диссоциации доказательство 23  
 Термической диффузией разделение 133  
 Thomson, G. P. 93  
 Thomson, J. J. 5, 26, 29, 33, 37, 66, 75, 77, 80, 89, 96, 133  
 Торий 11, 13, 18, 19, 22, 124  
 Торит 20  
 Тория ряд 21, 120  
 » атомный вес 22  
 Точка плавления изотопов 21  
 Точность массового спектрографа 65  
 Travers 43  
 » и Ramsay 37  
 Третьего порядка линия аргона 72  
 » » линии 66  
 Трехатомный водорода 75
- Углерод 68  
 Унитарная теория строения материи 95  
 Упаковка (packing) 105  
 Уран 14, 124  
 Урановая цепь 19
- Fajans 15  
 Fleck 15  
 Фокусирование положительных лучей 48  
 Фосфор 82  
 Fowler 127  
 » и Aston 49  
 Фотохимическим методом разделение 141  
 Frank и Knipping 73  
 Фотографическая пластинка для положительных лучей 29  
 Фтор 77
- Химической реакцией разделение 137  
 Химический закон радиоактивных превращений 15
- Целые числа и атомные веса 115, 169  
 Ядерного строения атома теория 14

---

X-лучевой спектр изотопов 15  
Хлор 70, 116  
Хлор и изотопов разделение 140

Цезий 92  
Цезия аномальный атомный вес 118  
Zschmeister и Neyses 23  
Цинк 153

Chadwick 99  
» и Rutherford 108  
Chapin, Baxter и Tani 146  
Chapman 133  
» и Dootson 134

Eddington 109  
Эйнштейна теория относительности 108

Экран, покрытый виллемитом 29  
Электрическая теория материи 95  
Электрический разряд в газах 27  
Электрическое поле массового спектрографа 54  
Электричество, как элемент 119  
Электрохимические свойства изотопов 14  
Электрон 99  
Элемент — смысл слова 119  
Enskog 133  
Epstein 100  
Exner и Haschek 125  
Эффект ореолов 64

Ядерное строение 14

---

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

## ГЛАВА I

### Введение

|                                      | Стран. |
|--------------------------------------|--------|
| 1. Вступление . . . . .              | 5      |
| 2. Гипотезы Дальтона и Пру . . . . . | 6      |
| 3. Мета-элементы Крукса . . . . .    | 8      |
| 4. Открытие изотопов . . . . .       | 9      |

## ГЛАВА II

### Радиоактивные изотопы

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 5. Химическая идентичность среди радиоактивных элементов . . . | 11 |
| 6. Спектроскопическая идентичность изотопов . . . . .          | 13 |
| 7. Химический закон радиоактивных превращений . . . . .        | 15 |
| 8. Изобары . . . . .                                           | 16 |
| 9. Радиоактивные превращения . . . . .                         | 16 |
| 10. Атомный вес свинца . . . . .                               | 20 |
| 11. Атомный вес тория и иония . . . . .                        | 22 |
| 12. Применение радиоактивных изотопов, как индикаторов . . .   | 22 |
| 13. Классификация радиоактивных изотопов. . . . .              | 24 |

## ГЛАВА III

### Положительные лучи

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 14. Природа положительных лучей . . . . .                         | 26 |
| 15. Механизм электрического разряда в газах при низком давлении . | 27 |
| 16. Круксово темное пространство . . . . .                        | 28 |
| 17. Методы обнаружения положительных лучей . . . . .              | 29 |
| 18. Метод «парабол» сэра J. J. Thomson'a . . . . .                | 29 |
| 19. Вторичные лучи . . . . .                                      | 33 |
| 20. Отрицательно заряженные лучи . . . . .                        | 33 |
| 21. Лучи с кратными зарядами . . . . .                            | 34 |
| 22. Метод Dempster'a для анализа положительных лучей . . . . .    | 35 |

## ГЛАВА IV

### Неон

|                                                                  | Стран. |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| 23. Анализ положительных лучей неона . . . . .                   | 37     |
| 24. Аппарат для определения плотности . . . . .                  | 39     |
| 25. Метод применения весов для определения плотности . . . . .   | 40     |
| 26. Опыты разделения путем перегонки . . . . .                   | 41     |
| 27. Опыты разделения газов диффузией . . . . .                   | 43     |
| 28. Вторая попытка разделения диффузией . . . . .                | 45     |
| 29. Анализ неона «массовым спектрографом» (Mass-spectrographo'm) | 45     |

## ГЛАВА V

### Массовый спектрограф

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 30. Точность метода парабол . . . . .                                                                      | 47 |
| 31. Методы увеличения интенсивности пятна . . . . .                                                        | 48 |
| 32. Возможности «фокусирования» . . . . .                                                                  | 48 |
| 33. Принцип «массового спектрографа» . . . . .                                                             | 49 |
| 34. Оптическая аналогия . . . . .                                                                          | 51 |
| 35. Разрядная трубка . . . . .                                                                             | 51 |
| 36. Система щелей . . . . .                                                                                | 53 |
| 37. Электрическое поле . . . . .                                                                           | 54 |
| 38. Магнитное поле . . . . .                                                                               | 55 |
| 39. Камера . . . . .                                                                                       | 55 |
| 40. Производство опыта . . . . .                                                                           | 57 |
| 41. Форма спектральных линий . . . . .                                                                     | 58 |
| 42. Распределение массового спектра по фотографической пластинке . . . . .                                 | 58 |
| 43. Практический метод определения эффективной массы частицы из положения ее линии на фотографии . . . . . | 59 |
| 44. Сравнение масс методом совпадения . . . . .                                                            | 61 |
| 45. Измерения линий . . . . .                                                                              | 64 |
| 46. Разрешающая сила и точность определения масс . . . . .                                                 | 65 |
| 47. Порядок описания результатов опыта и номенклатура . . . . .                                            | 66 |
| 48. Линии первого, второго и высших порядков . . . . .                                                     | 66 |
| 49. Отрицательные массовые спектры . . . . .                                                               | 67 |

## ГЛАВА VI

### Анализ элементов

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 50. Порядок описания результатов . . . . . | 68 |
| 51. Кислород и углерод . . . . .           | 68 |



|                                                                            | Стран. |
|----------------------------------------------------------------------------|--------|
| 52. Неон . . . . .                                                         | 69     |
| 23. Возможность третьего изотопа неона . . . . .                           | 70     |
| 54. Хлор . . . . .                                                         | 70     |
| 55. Аргон . . . . .                                                        | 72     |
| 56. Азот . . . . .                                                         | 72     |
| 57. Водород и гелий . . . . .                                              | 72     |
| 58. Определения масс атомов водорода и гелия методом «включения» . . . . . | 73     |
| 59. Трехатомный водород . . . . .                                          | 73     |
| 60. Криптон и ксенон . . . . .                                             | 75     |
| 61. Ртуть . . . . .                                                        | 77     |
| 62. Бор, фтор и кремний . . . . .                                          | 77     |
| 63. Молекулярные линии второго порядка . . . . .                           | 80     |
| 64. Бром . . . . .                                                         | 81     |
| 65. Сера . . . . .                                                         | 81     |
| 66. Фосфор, мышьяк . . . . .                                               | 82     |
| 67. Селен, теллур . . . . .                                                | 82     |
| 68. Иод . . . . .                                                          | 82     |
| 69. Сурьма . . . . .                                                       | 83     |
| 70. Олово . . . . .                                                        | 83     |
| 71. Никкель . . . . .                                                      | 83     |

## ГЛАВА VII

### Анализ элементов (продолжение)

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 72. Положительные лучи металлов . . . . .            | 85 |
| 73. Анализ магния, выполненный Dempster'ом . . . . . | 85 |
| 74. Массовые спектры щелочных металлов . . . . .     | 88 |
| 75. Опыты с анализом по методу парабол . . . . .     | 89 |
| 76. Литий . . . . .                                  | 91 |
| 77. Натрий . . . . .                                 | 91 |
| 78. Калий . . . . .                                  | 92 |
| 79. Рубидий . . . . .                                | 92 |
| 80. Цезий . . . . .                                  | 92 |
| 81. Бериллий . . . . .                               | 93 |
| 82. Кальций и стронций . . . . .                     | 93 |
| 83. Таблица элементов и изотопов . . . . .           | 93 |

## ГЛАВА VIII

### Электрическая теория материи

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| 84. Правило целых чисел . . . . .                             | 95 |
| 85. Унитарная теория строения материи . . . . .               | 95 |
| 86. Атом отрицательного электричества, или электрон . . . . . | 96 |

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 87. Атом положительного электричества, или протон . . . . .                            | 97  |
| 88. Нуклеарный атом . . . . .                                                          | 97  |
| 89. Атомные номера Mosely . . . . .                                                    | 98  |
| 90. Атом Bohr'a . . . . .                                                              | 99  |
| 91. Атом Lewis Langmuir'a . . . . .                                                    | 100 |
| 92. Изображение атомов изотопов и изобар на диаграммах . . . . .                       | 101 |
| 93. Соотношения между изотопами и элементами в одной группе . . . . .                  | 103 |
| 94. Аномальные соединения, образуемые заряженными атомами . . . . .                    | 103 |
| 95. Отсутствие закона аддитивности по отношению к массе . . . . .                      | 104 |
| 96. Объяснение дробной массы водородного атома по гипотезе «упаковки» . . . . .        | 105 |
| 97. Строение ядра . . . . .                                                            | 106 |
| 98. Космические проявления изменения масс . . . . .                                    | 108 |
| 99. Устойчивые системы протонов и электронов, существование которых известно . . . . . | 109 |

## ГЛАВА IX

### Изотопы и атомные номера

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 100. Соотношение между химическим атомным весом и атомным номером . . . . .                                     | 112 |
| 101. Статистические соотношения между элементами и их изотопами . . . . .                                       | 113 |
| 102. Преобладание элементов с четным атомным номером . . . . .                                                  | 115 |
| 103. Постоянство химических атомных весов . . . . .                                                             | 116 |
| 104. Согласие между химическим атомным весом и средним атомным весом, выведенным из массового спектра . . . . . | 117 |
| 105. Смысл слова «элемент» . . . . .                                                                            | 119 |
| 106. Дезинтеграционная теория эволюции элементов . . . . .                                                      | 120 |
| 107. Теория эволюции элементов Crookes'a . . . . .                                                              | 121 |

## ГЛАВА X

### Спектры изотопов

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 108. Спектры изотопов . . . . .                                                                           | 125 |
| 109. Величина гравитационного эффекта . . . . .                                                           | 125 |
| 110. Изменение орбит Bohr'a вследствие изменения в положении центра тяжести вращающейся системы . . . . . | 126 |
| 111. Последние опыты Aronberg'a и Merlon'a . . . . .                                                      | 127 |
| 112. «Изотопный» эффект в инфра-красном спектре молекул . . . . .                                         | 129 |

## ГЛАВА XI

### Разделение изотопов

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 113. Разделение изотопов . . . . .  | 131 |
| 114. Разделение диффузией . . . . . | 131 |

|                                                                                   | Стран. |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 115. Разделение изотопов хлора диффузией HCL . . . . .                            | 133    |
| 116. Разделение термической диффузией . . . . .                                   | 133    |
| 117. Разделение силой тяготения или «диффузией давлений» . . . . .                | 135    |
| 118. Разделение химической реакцией или обыкновенной дробной перегонкой . . . . . | 137    |
| 119. Разделение испарением при очень низком давлении . . . . .                    | 138    |
| 120. Разделение изотопов хлора свободным испарением . . . . .                     | 140    |
| 121. Разделение при помощи положительных лучей . . . . .                          | 140    |
| 122. Разделение фотохимическими методами . . . . .                                | 141    |
| 123. Другие методы разделения и общие заключения . . . . .                        | 142    |

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Приложение I. Таблица атомных весов и изотопов элементов     | 146 |
| » II. Периодическая таблица элементов . . . . .              | 150 |
| » III. Новейшие результаты, полученные Dempster'ом . . . . . | 152 |
| » IV. Спектры масс химических элементов . . . . .            | 155 |
| » V. Изотопы селена и некоторых других элементов . . . . .   | 168 |
| » VI. Важнейшая оригинальная литература . . . . .            | 170 |
| Именной и предметный указатель . . . . .                     | 173 |

0,01

- Климов, Б. К. Сырейно-красильная промышленность. 1921.  
 Курбатов, В. Я. Введение в химию. 1919. Издание разошлось.  
 Его же. Начала химии. 1923.  
 Кюстер, Ф. В. Таблицы логарифмов для химиков. Перев. И. П. Красникова. 1924.  
 Лазарев, П. П., акад. Учение о химическ. действ. света, ч. I, 1919; ч. II и III, 1920.  
 Его же. Курская магнитная и гравитационная аномалия. 1923.  
 Лапиров-Скобло, М. Я. Пути и достижения русской науки и техники за 1918—1923 гг.  
 Левинсон-Лессинг, Ф. Ю. Введение в геологию. 1923.  
 Леммель. Принцип относительности. Пер. под ред. проф. Я. Френкеля. 1924.  
 Лейхман, Л. К. Словарик названий химических реактивов. 1924.  
 Лондон, Е. С. Принцип относительности. 1922. Изд. разошлось. 2-е изд. 1923.  
 Лоу, А. Технический анализ руд. Пер. И. И. Средника. 1921.  
 Лукашук, А. Редкие газы, найден. их в природе и технич. применение. 1923.  
 Любименко, В. Н. Химико-Технический Справочник ч. IV, вып. I. Растительное сырье. 1921.  
 Лялин, Л. М. Химическая технология органических веществ, ч. I. 1920; ч. II, вып. I и вып. II. 1922; вып. III. 1924.  
 Его же. Хлеб. 1919.  
 Его же. Научные основы консервирования. 1922.  
 Машкиллейсон, Е. К. Гидрогенизация жиров. Под ред. и с вступительной статьей акад. В. Н. Ипатьева. 1923.  
 Мейтнер, Л. Радиоактивность и строение атома. Пер. В. А. Унковской. 1922.  
 Меншуткин, Б. Н. О новейших направлениях в химии. 1922.  
 Нессельштраус, Г. З. Быстрорежущая сталь. 1924.  
 Никитин, Н. И. Химическая переработка древесины. 1924.  
 Новиков, М. М. Бюкли и его работа. 1922.  
 Ногин, К. И. Смолокурно-скипидарное производство. 1924.  
 Омелянский, В. Л., акад. Практическое руководство по микробиологии. 1923.  
 Его же. Луи Пастер. 1922.  
 Его же. Кефир и кумыс. 1923.  
 Его же. Микроорганизмы, как химические реактивы. 1924.  
 Ост. Г. Химическая Технология Вып. I. Красящие и волокнистые вещества. Ред. пер. и перераб. главы искусств. красящ. вещества. А. Е. Порай-Кошица.  
 Отчет Техн. Совета. Отд. Хим. Пром. В. С. Н. Х. 1921  
 Павлов, М. А. Металлургия чугуна. 1924.  
 Паров, Е. Сушка картофеля. Перевод И. С. Щегляева под ред. Л. М. Лялина. 1923.  
 Планк, М. Природа света. Пер. М. А. Блох. 1922.  
 Попов, С. М. и Якимов, М. А. Метод приготвл. хлористого кальция. 1919.  
 Порай-Кошица, А. Е. и Мылова, В. И. Домашнее крашение волокнистых веществ. 1919.  
 Его же. Руководство к лабораторным работам по химической технологии волокнистых веществ, ч. I. 1920.  
 Его же при участии Д. Н. Грибоедова. Красочная Промышленность. Справочник хим. пром. Вып. IV. 1924.  
 Радцинг, А. А. Джеймс Уатт. 1924.  
 Ракузин М. А. Протеины растительного царства. 1919.  
 Его же. Химия протеинов и родственных им веществ, ч. I 1923.  
 Его же. Нефть и ее обработка. 1923.  
 Рюмплер, А. Сахарное производство. Пер. Г. Жукова под ред. Л. М. Лялина.  
 Садинов, В. С. Химия жизни. Вып. I. 1923.  
 Сальдау, П. Я. Применение удушливых газов для истребления вредителей сельского хозяйства (сусликовых и саранчевых). 1924.  
 Сапожников, А. В. Грибки-вредители дерева. 1922.  
 Сборник работ по чистой и прикладн. химии, издан. Химич. Инстит. имени Л. Я. Карпова в Москве под ред. А. Н. Баха. № 1. 1923; № 2. 1924.  
 Сборник имени Д. К. Чернова. 1923.  
 Сборник памяти Л. А. Чугаева. Под ред. акад. В. Н. Ипатьева. 1924.  
 Сборник Творчество. 1923.  
 Селибер, Г. Л. Химико-Технический Справочник. Ч. IV, вып. II, под ред. В. Н. Любименко. Масличные растения. 1922.  
 Селяков, Н. Я. Рентгеновы лучи и структура вещества. 1923.  
 Словоцов, Б. И. Физиологическая химия, ч. I и II. 1922.  
 Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. I, II, III. 1920; IV, VI. 1921; VII, VIII, IX. 1922; X, XI. (Менделеевский съезд). 1923; XII. 1924.  
 Сырокомский, В. Н. Редкие элементы. 1919.  
 Техно-Экономический Вестник, № 1—3, № 4—5, № 6—7, № 8—9, 1923. № 10—11, № 12, 1924.  
 Труды Технического Совета. 1922.

0000000563149

-406095-

- уинни, У. О значении работ русских химиков для мировой химии. 1924.  
Успехи Биологической Химии. Под ред. акад. В. Л. Омелянского. 1924.  
Успехи тепловой техники. Под ред. А. А. Радцига. 1924.  
Успехи современного дизелестроения. Под ред. В. Ю. Гиттиса.  
Фарион, В. Отверждение жиров. Перевод Г. В. Брахман и З. А. Дамье под ред.  
С. П. Лангового. 1922.  
Федоровский, Н. М. Генетическая минералогия. 1920.  
Федотьев, П. П. Электрометаллургия, ч. I, 1921; ч. II, 1923; ч. III, 1922.  
Его же. Технический анализ минеральных веществ, ч. I, 1922; ч. II, 1924.  
Ферсман, А. Е., акад. Руководство к собиранию минералов. 1920.  
Его же. Пути к науке будущего. 1922.  
Его же. Геохимия России. 1923.  
Его же. Химия элементов земли и космоса. 1923.  
Его же. Химические проблемы промышленности. 1924.  
Фокин, Л. Ф. Химия пианамиды. 1921.  
Его же. Промежуточные продукты. 1921.  
Его же. Обзор химической промышленности. 1921.  
Его же. Каменноугольная смола. 1922.  
Химико-Технический Справочник. Ч. I. Ископаемое сырье. Под редакцией акад. А. Е.  
Ферсмана и Д. И. Щербакова, с синоптическими таблицами М. А. Блох  
2-е дополн. изд. 1923.  
Хлопин, Г. В. Химическая промышленность и народное здоровье, ч. I. 1920; ч. II, 1921;  
ч. III, 1922; ч. IV, 1924.  
Хлопин, В. Г. Урмийская экспедиция. 1923.  
Чечотт, Г. О. Обогащение полезных ископаемых. Вып. I. 1924.  
Чугаев, Л. А. Открытие кислорода и теории горения. 1921.  
Его же. Природа и происхождение химических элементов. 1923.  
Его же. Д. И. Менделеев. 1924.  
Шики, О. Химик-текстильщик. Пер. А. М. Васильева под редакцией проф. А. Е.  
Порай-Кошица. 1923.  
Юрганов, В. В. Керамическая промышленность. Справочн. Хим. Пром. Вып. II. 1922.  
Яковкин, А. А. Основные законы и понятия химии. 1922.