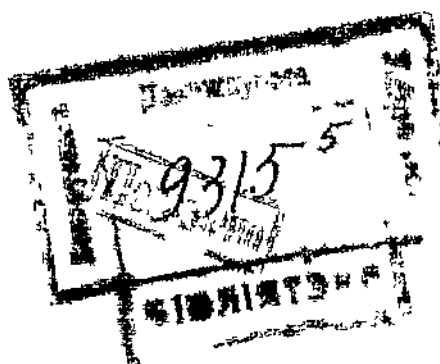
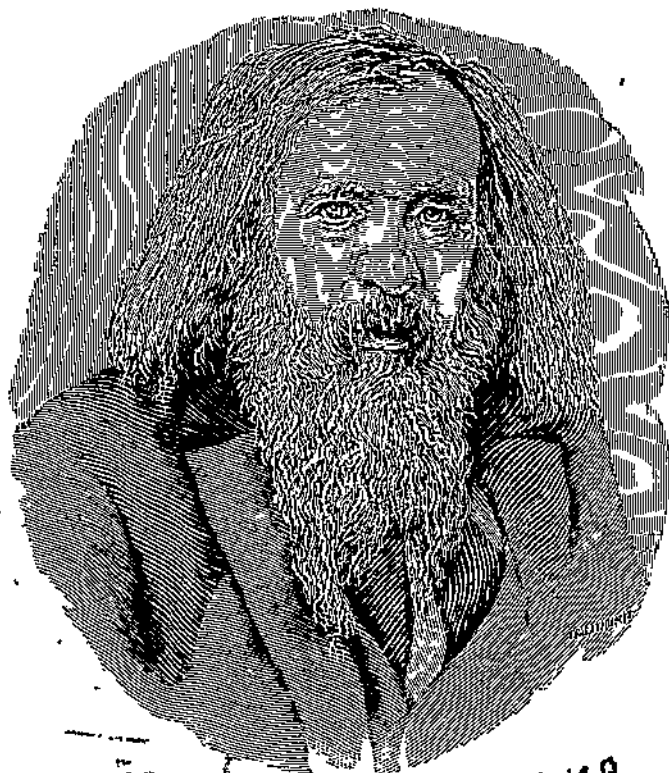


Д.И.Менделеев

1834 — 1934



ОНТИ • ГОСХИМТЕХИЗДАТ



00-19
A. Mendez

П 27

Депозитарий

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.4093.26

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

1834—1934



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА 1934 ЛЕНИНГРАД

От издательства

8 февраля 1934 г. исполнилось сто лет со дня рождения *Дмитрия Ивановича Менделеева*, гениального творца периодической системы химических элементов.

Государственное химико-техническое издательство в ознаменование этой годовщины, выпускает сборник оригинальных статей и отчетов о докладах Д. И. Менделеева, посвященных периодическому закону химических элементов.

Весь материал расположен в хронологическом порядке. Таким образом читатель увидит, как настойчиво и последовательно развивал свою идею Д. И. Менделеев, сильный своей уверенностью в том, что кажущиеся противоречия его системы получают свое разъяснение в процессе накопления новых научных данных и более глубокого изучения химических превращений.

Сборник составлен М. П. Дукельским, А. В. Раковским и Ю. Б. Румером.

Москва 1934.

Ответствен. редактор Е. А. Чернов.

Техред Иванов.

Сдано в производство 9/II 1934 г.

ГХТИ № 475

Формат бумаги 62×94.

Подписано к печати 14/IV-1934 г.

Тираж 3000

Колич. бум. лист. 7¼.

Уполномочен. Главлита В-79686

Заказ № 2034

Колич. знаков в бум. листе 101.504.

Индекс X-10-5-49—Авт. л. 18¼.

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ,

основанной на их атомном весе и химическом сходстве

Разослано Д. И. Менделеевым в феврале 1869 г. некоторым из химиков

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
	Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199	
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
		? = 45	Ce = 92	Pb = 207
		?Er = 56	La = 94	
		?Yt = 60	Di = 95	
		In = 75,6	Th = 118?	

СООТНОШЕНИЕ СВОЙСТВ С АТОМНЫМ ВЕСОМ ЭЛЕМЕНТОВ

*Сообщение, сделанное от имени Д. И. Менделеева Н. А. Меншуткиным
Русскому химическому обществу 6 марта 1869 г. «Журнал Русского
химического общества», т. I, стр. 60—77, 1869.*

Систематическое распределение элементов подвергалось в истории нашей науки многим разнообразным превращениям. Наиболее распространенное разделение их на металлы и металлоиды, опирается как на физические различия, замечаемые между многими простыми телами, так и на различия в характере окислов и соответственных им соединений. Но то, что казалось при первом знакомстве с предметом ясным и абсолютным, то при ближайшем знакомстве с ним совершенно потеряло свое значение. С тех пор как стало известно, что один элемент, как например фосфор, может являться и в состоянии металлоида, и в металлическом виде, стало невозможным опираться на различия в физических признаках. Образование основных и кислотных окислов не представляет также ручательства, сколько либо точного, по той причине, что между резко основными и кислотными окислами существует ряд окислов переходных, куда например должно отнести окислы висмута, сурьмы, мышьяка, золота, платины, титана, бора, олова и многих других. Притом аналогия соединений таких металлов, как висмут, ванадий, сурьма и мышьяк, с соединениями фосфора и азота; теллура с селеном и серой; так же как кремния, титана и циркона с оловом — не позволяет уже ныне строго держаться в разделении простых тел различия между металлами и металлоидами. Исследования металлоорганических соединений, показавшие, что сера, фосфор и мышьяк образуют соединения совершенно того же разряда, как и ртуть, цинк, свинец и висмут, служат еще более ясным подтверждением справедливости предыдущего заключения.

Те системы простых тел, которые основаны на отношении их к водороду и кислороду, представляют также много

шаткого; заставляют отрывать члены, несомненно представляющие великое сходство. Висмут не соединен до сих пор с водородом, как сходственные с ним элементы; азот, сходный с фосфором, образует чрезвычайно непрочные окислы и не окисляется прямо, в противоположность фосфору. Иод и фтор ясно различаются между собою тем, что первый соединяется с кислородом весьма легко, с водородом очень трудно, а последний не соединен до сих пор с кислородом, вытесняет последний, а с водородом образует очень прочное вещество. Магний, цинк и кадмий, составляющие столь естественную группу простых тел, относятся по этой системе к разным группам так же, как медь и серебро. Таллий поэтому оторвался от сходственных с ним щелочных металлов, свинец от сходственных с ним бария, стронция и кальция; даже самые естественные группы простых тел, палладий, родий и рутений, с одной стороны, и осмий, иридий и платина, с другой, должны быть в этом отношении поставлены далеко друг от друга.

Распределение элементов по их электрохимическому порядку история химии отнесла к столь же мало удачным попыткам, как и те, какие были сделаны для распределения по их относительному родству. При столь разнообразных отношениях, какие существуют между простыми телами, нельзя и думать систему их представить в виде одного непрерывного ряда, потому что отношения тел бывают чрезвычайно разнообразны.

Притом, распределяя тела по родству или по электрическому порядку, невольно упускают из вида обратность реакций, составляющую существенное свойство химических отношений. Если цинк разлагает воду, то и водород разлагает окись цинка. Хлор вытесняет кислород, но и кислород то же делает с хлором, что видим в самом получении хлора, которое состоит в окислении хлористого водорода. Это совершенно ускользает от внимания тех, кто стремится распределить элементы в непрерывный ряд.

Наконец в последнее время большинство химиков склоняется по видимому достигнуть точного распределения элементов на основании их атомности. В самом принципе этого направления существует много шаткого. Вызвано это учение исследованием органических и особенно металлоорганических соединений, применимостью к ним закона четных паев, общего понятия о пределе химических соединений и стремлением обойти гибкое учение о типах. Эти отношения неприменимы или мало применимы к соединениям других элементов; так например азот образует уже многие нечетнопайные соединения, так же как и

ртути. Такие элементы, как ванадий, молибден и вольфрам, марганец, хром, уран, мышьяк, сурьма и элементы платиновой группы, образуют соединения различной атомности, столь характерные и так мало похожие на то представление, которое мы получаем при знакомстве с органическими соединениями, что нет возможности, по крайней мере в настоящее время, и думать применить к пониманию соединений этих элементов строгое понятие об их атомности. Для алюминия вовсе неизвестно соединений, заключающих 1 атом этого элемента, для меди и ртути соединения закиси, где эти элементы суть одноатомные, представляют во многих отношениях более прочные соединения, чем соединения, отвечающие окиси, так что эти элементы подобно серебру в солях закиси суть элементы одноатомные, тогда как в солях окиси они суть элементы двухатомные. Свинец по его металлоорганическим соединениям оказывается четырехатомным, тогда как его минеральные соединения заставляют считать его двухатомным; иод в некотором смысле есть элемент трехатомный, фосфор трех- и пятиатомен. При определении атомности элемента приходится делать вывод о ней на основании частичного состава произвольно избранных соединений. Если избрать например для меди двуххлористую медь как предельное соединение, то оказывается, что предельное соединение меди есть тело очень непрочное, легко дающее соединение непредельное — полухлористую медь, где медь есть элемент одноатомный. Если же избрать высшие, даже мало прочные соединения, как такие, по которым определяется атомность, то можно даже сомневаться в атомности водорода, потому что в перекиси водорода находится соединение 1 атома водорода с 1 атомом кислорода, как и в окиси меди или ртути. Тогда мышьяк, фосфор и азот, сурьму и пр. должно признать за элементы пятиатомные и даже семиатомные, иод (по соединениям с хлором) нужно будет признать элементом трех- или пятиатомным, а может быть еще и высшей атомности. Тогда атомность таких элементов, как марганец и алюминий, окажется почти невозможным установить. Марганцевокалиевая соль, аналогическая с хлорокалиевой солью, до того может влиять на решение вопроса об атомности, что или марганец окажется элементом одноатомным, как хлор, или хлор надо будет считать элементом двух-, четырех- или шестиатомным, как марганец.

Если принять, что кислородные соединения не могут служить руководящим принципом для определения атомности элементов, потому что кислород, по понятиям этого учения, может при-

соединяться к телам в неопределенно большом количестве (так как может быть втиснут между каждыми двумя элементами), тогда окажутся совершенно неразъяснимыми: атомность многих элементов; та аналогия, которая установлена в минеральной химии между соответственными соединениями хлора и кислорода; то обстоятельство, что присоединение кислорода имеет свою определенную границу, что мы видим в образовании многих кислородных солей, заключающих обыкновенно не более 4 паев кислорода (например хлорные соли, MClO_4 , сернокислые соли, M^2SO_4 , фосфорнокислые соли, M^3PO_4 , соли мышьяковые, молибденовые, вольфрамовые, хромовые, марганцевые и целого ряда других кислот); станет непонятным то обстоятельство, что нередко кислородные соединения с меньшим количеством кислорода менее постоянны, чем те, которые содержат более кислорода, как например в кислородных соединениях хлора, марганца и т. д. Справедливость мнения о шаткости принципа атомности элементов в применении к системе элементов очевидна из того, что поныне не выработалось ни одной строгой системы в этом отношении, а также из того, что при этой системе такие элементы, как кремний и бор, должны быть далеко удалены друг от друга, как серебро, медь и ртуть, сурьма и висмут, таллий и цезий. Закон же четных паев, составляющий столь важную опору при изучении всех органических соединений, оказывается далеко не общим и может быть, по моему мнению, сравнен с законом симметрии кристаллических форм. В большинстве таких форм — каждой кристаллической плоскости имеется соответственная параллельная. Можно было бы из этого заключить, что не могут являться формы, в которых нет таких параллельных плоскостей; но однако такие формы при ближайшем знакомстве с предметом существуют: в тетраэдре есть симметрия, несмотря на отсутствие параллельных плоскостей. То же самое можно отнести и до числа паев. Четное число паев известных элементов будет представлять случай очевидной и явственной симметрии; отсутствие четности в числе элементов будет представлять более редкое явление, подобное случаям гемиздрии. Что же касается до того видоизменения учения об атомности элементов, которое признает возможность перемены в этой атомности, то оно может служить только, как лучшее доказательство несостоятельности этого учения. Если углерод может быть четырех- и двухатомным, медь и ртуть могут быть двухатомными и одноатомными; если фосфор может быть пяти-, трех-, двухатомным, то отчего же не допустить, что самые водород и хлор

не могут быть одно-, двух-, трех- и т. д. атомными и тогда конечно не явится никакого затруднения в объяснении существования и строения какого угодно соединения, но зато не представится и никакой твердости в суждениях.

Таким образом в настоящее время нет ни одного общего принципа, выдерживающего критику, могущего служить опорой при суждении об относительных свойствах элементов и позволяющего расположить их в более или менее строгую систему. Только относительно некоторых групп элементов не существует сомнения, что они образуют одно целое, представляют естественный ряд сходственных проявлений материи. Таковы группы: галоидов, металлов щелочных земель, группа азота и отчасти серы, спутников платины, спутников церия да немногие другие. Существуют уже многочисленные попытки открыть законность в тех отношениях какие замечаются в рядах элементов, принадлежащих к одной группе. Так например неоднократно проводилась параллель между литием, калием и натрием, с одной стороны, кальцием, стронцием и барием, хлором, иодом и бромом, с другой стороны; кислородом, серою, селеном и теллуром, азотом, фосфором, мышьяком и сурьмою. Кремерс даже стремился и с большим успехом в некоторых случаях открыть отношение между членами этих групп, так например он составляет следующие ряды:

Литий, Натрий, Калий,
Магний, Цинк, Кадмий,
Кальций, Стронций, Барий.

Но такого рода отношения представлялись и представляются до сих пор нашему уму, как некоторые отрывочные сведения, не ведущие к полной системе элементов, а только оправдывающие распределение их по естественным группам. Открытие таких элементов, как рубидий, цезий и таллий, вызвало сомнение в том, что наши сведения об элементарных телах весьма ограничены, и попытка их системы преждевременна, пока не появится гипотетическое основание, могущее служить опорой для строгой системы. Исследования о кратности атомных весов служили не раз, особенно для Дюма, Петтенкофера, Соколова и других, поводом к указанию численных отношений между атомными весами элементов, составляющих одну группу, но, насколько мне известно, не послужили для систематического распределения всех известных элементов. Мне известна только одна попытка Ленсена (Анналы Либиха 1857 г., т. 103 и 104) удовлетворить этому есте-

ственному требованию. Но его система триад простых тел страдает некоторою шаткостью, потому что в основании ее не лежит прочного начала. Ленссен старается опереться в триадном распределении элементов на их отношения по величине паев (в каждой триаде пай среднего элемента равен полусумме паев крайних элементов, как у Кремерса и др.), также на химическом сходстве и на окрашивании их соединений, но сопоставления последнего рода колеблются теми различиями, которые замечаются в цвете кобальтовых, хромовых, медных и многих других соединений, смотря по условиям, в которые они поставлены; и соединениям, в которых находятся. Однако в системе Ленссена замечаются естественные группы, часто весьма согласные с нашими общими понятиями; таковы например группы: калия, натрия и лития; бария, стронция и кальция; магния, цинка и кадмия; серебра, свинца и ртути; серы, селена и теллура; фосфора, мышьяка и сурьмы; осмия, платины и иридия; палладия, рутения и родия; вольфрама, ванадия и молибдена; тантала, олова и титана и др., но кремний, бор и фтор; кислород, азот и углерод; хром, никель и медь; бериллий, циркон и уран едва ли могут быть поставлены в одной группе, как это делает Ленссен. В его системе притом проглядывает стремление подчинить естественную группировку элементов тройственности, которая едва ли согласна с естественностью и с тем, что мы не имеем уверенности в законченности ряда простых тел, нам известных. Для вновь открываемых элементов в его системе если и найдется место, то сопряженное с расстройством группы, считающейся замкнутой и законченной.

Предприняв составление руководства к химии, названного «Основы химии», я должен был остановиться на какой-нибудь системе простых тел, чтобы в распределении их не руководствоваться случайными, как бы инстинктивными побуждениями, а каким-либо определенно точным началом. Выше мы видели почти полное отсутствие численных отношений в составлении систем простых тел; а всякая система, основанная на точно наблюдаемых числах, конечно будет уже в том отношении заслуживать предпочтения перед другими системами, не имеющими численных опор, что в ней останется мало места произволу. Числовые данные, относящиеся до простых тел, в настоящее время ограничены. Если физические свойства некоторых и определены с достоверностью, то это относится только до весьма небольшого числа элементарных тел. Такие свойства, как например оптические и даже электрические и магнитные, конечно не могут по-

служить опорой для системы, потому что одно и то же тело может представлять в этом отношении различия громадные, смотря по тому состоянию, в котором оно находится. Достаточно припомнить в этом отношении графит и алмаз, обыкновенный и красный фосфор, кислород и озон. Плотность в парообразном состоянии, определяющая вес частицы простых тел, не только неизвестна для большинства их, но и подвергается изменениям, совершенно сходным с теми полимерными изменениями, какие мы замечали для сложных тел. Кислород и сера представляют тому несомненные доказательства, а отношение между азотом, фосфором и мышьяком — новое подтверждение, потому что эти сходные элементы имеют веса частиц N^2 , P^4 и As^4 , между собою неодинаковые по числу атомов. С полимерным же превращением простого тела несомненно должна быть связана и перемена множества его свойств. Нельзя быть уверенным, что для какого-либо элемента, например хотя бы для платины, не будет известно другого состояния, и место данного элемента в системе по его физическим свойствам тогда должно быть переменено. А между тем всякий из нас понимает, что при всей перемене в свойствах простых тел в свободном их состоянии нечто остается постоянным и при переходе элемента в соединение это нечто — материальное и составляет характеристику соединений, заключающих данный элемент. В этом отношении поныне известно только одно числовое данное, это именно атомный вес, свойственный элементу. Величина атомного веса по самому существу предмета есть данное, относящееся не к самому состоянию отдельного простого тела, а к той материальной части, которая обща и свободному простому телу и всем его соединениям. Атомный вес принадлежит не углю и алмазу, а углероду. Способ, которым Жерар и Канницаро определили атомные веса элементов, основывается на таких незыблемых и несомненных приемах, что для большинства тел, в особенности для тех простых тел, которых теплоспособность в свободном состоянии уже определена, не стоит сомнения в атомном весе элемента, как это было несколько лет тому назад, когда атомный вес столь часто смешивался с эквивалентом и определялся на основании разнородных, часто противоположных начал.

Вот по этой-то причине я и старался основать систему на величине атомного веса элементов.

Первая проба, сделанная в этом отношении, была следующая: я отобрал тела с наименьшим атомным весом и расположил их по порядку величины их атомного веса. При этом оказалось,

что существует как бы период свойств простых тел, и даже по атомности элементы следуют друг за другом в порядке арифметической последовательности величин их пая:

Li = 7; Be = 9,4; B = 11; C = 12; N = 14; O = 16; F = 19;
 Na = 23; Mg = 24; Al = 27,4; Si = 28; P = 31; S = 32; Cl = 35,5;
 K = 39; Ca = 40; — Ti = 50; V = 51, —

В разряде элементов, имеющих пай более 100, встречаем совершенно аналогический непрерывный ряд:

Ag = 108; Cd = 112; Ur = 116; Sn = 118; Sb = 122; Te = 128; J = 127.

Оказывается, что Li, Na, K, Ag так же относятся друг к другу, как C, Si, Ti, Sn или N, P, V, Sb и т. д. Родилось тотчас предположение: не выражаются ли свойства элементов в их атомном весе, нельзя ли на нем основать систему? Далее приведен опыт такой системы.

В предлагаемой системе основой для определения места элемента служит атомный вес, ему свойственный. Сопоставление известных поныне групп простых тел по весу их атома приводит к тому заключению, что способ распределения элементов по атомному их весу не противоречит естественному сходству, существующему между элементами, а напротив того прямо на него указывает. Для этого достаточно сопоставить следующие шесть групп:

	Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
C = 12	Si = 28	—	Sn = 118

Эти шесть групп ясно показывают, что между естественными свойствами элементов и величиною их атомного веса существует некоторое точное отношение. Не должно однако думать, что такое отношение представляет подобие гомологии по той простой причине, что для элементов, пай которых с точностью определены, не существует настоящей гомологической разности. Хотя пай натрия и калия, фтора и хлора, кислорода и серы, углерода и кремния различаются на 16, но пай азота и фосфора отличаются на 17, а что гораздо важнее, — разность между кальцием и стронцием, калием и рубидием, хлором и бромом и т. д. неодинакова, и изменение ее, во-первых, представляет некоторую правильность и, во-вторых, гораздо больше той разности, какую можно приписать неточности определений. В вышеуказанных со-

поставлениях бросается в глаза строгая последовательность в изменении атомных весов в горизонтальных рядах и вертикальных столбцах. Только пай теллура оказывается выходящим из ряда, но легко может быть, что он определен неточно, и если мы примем вместо 128 для него атомный вес 126—124, то система будет совершенно точною.

Притом группа фтора представляет элементы, соединяющиеся преимущественно с одним паем, водорода, группа кислорода — с двумя, азота — с тремя и углерода — с четырьмя паями водорода или хлора, так что и в этом отношении естественность распределения групп в определенном порядке не нарушается числами, выражающими их атомный вес, а напротив того, как бы предугадывается*. В первом же сопоставлении мы имеем семь столбцов (может быть наиболее естественных), из которых литий и фтор одноатомны и представляют наибольшее удаление по электрохимическому порядку; бериллий и кислород, следующие за ними, двухатомны, за ними следуют бор и азот — трехатомные, а в середине помещается четырехатомный углерод. Глядя на удаление Na и Cl, Ag и J и т. п., видим, что числовое сличение элементов отвечает до некоторой степени и атомности, и понятиям о сродстве.

Все сличения, сделанные мною в этом направлении, приводят меня к тому заключению, что величина атомного веса определяет природу элемента настолько же, насколько вес частицы определяет свойства и многие реакции сложного тела. Если это убеждение подтвердится дальнейшим применением выставленного начала к изучению элементов, то мы приблизимся к эпохе понимания существенного различия и причины сходства элементарных тел.

Полагаю, что выставляемый мною закон не идет вразрез с общим направлением естествознания и что до сих пор не существовало его доказательства, хотя уже и были намеки на него.

* Более легкий атом углерода $C = 12$ может удерживать больше водорода, чем более тяжелый атом азота или кислорода. Частичные веса водородистых соединений в первом столбце, начиная с фтора, будут: $HF = 20$, $H^2O = 18$; $H^2N = 17$, $H^2O = 16$. Натрий, калий, кальций и т. п., если бы соединились с водородом, то дали бы соединения, представляющие, так сказать, ненормальный вес водородистого соединения, свойственного другим элементам того же столбца. Если бы например водород соединился с натрием, хоть пай с паем, тогда получился бы водородистый натрий, которого частица весила бы 24, что представляет как бы исключительное явление в ряду других водородистых соединений того же столбца. Не оттого ли подобное водородистое вещество и не образуется? Высказанное в этом примечании конечно составляет одно только вольное предположение, которое притом и не стоит в связи с предметом всей статьи.

Отныне, мне кажется, приобретается еще новый интерес в определении атомных весов, в открытии новых простых тел и в отыскании новых между ними аналогий.

Привожу за сим одну из многих систем элементов, основанных на их атомном весе. Они служат только опытом, попыткой для выражения того результата, какого можно достичь в этом отношении. Сам вижу, что эта попытка не окончательна*, но

* Может быть, прилагаемую таблицу было бы рациональнее расположить так:

вверху	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
	—	—	Ca	Sr	Ba	Pb
потом	—	—	Cr	Mo	—	—
	—	—	Y	Nb	Ta	и т. д.
а внизу	O	S	Se	Te	—	—
	F	Cl	Br	J	—	—

Тогда получилась бы та выгода, что такие элементы, резко различные, как Cl и Na, составляли бы крайние ряды, между которыми располагались бы элементы с менее резким химическим характером. Но при этом середина таблицы была бы почти пустою и весьма сомнительною, тогда как теперь в ней распределение, несомненно и есть много представителей, а все менее известные элементы (*corps à sérier*) стоят по краям вверху и внизу. При этом в крайних рядах

Li	Na	K	Rb	Cs
F	Cl	Br	J	

не существует надлежащего соответствия разностей:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Li} = 7 \\ \text{F} = 19 \end{array} \right\} 12 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Na} = 23 \\ \text{Cl} = 35,5 \end{array} \right\} 12,5 \quad \left. \begin{array}{l} \text{K} = 39 \\ \text{Br} = 80 \end{array} \right\} 41 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Rb} = 85 \\ \text{J} = 127 \end{array} \right\} 42$$

а потому приходится в разных рядах иметь различное изменение разностей, чего нет в главных числах предлагаемой таблицы. Или же придется предполагать при составлении системы очень много недостающих членов. То и другое мало выгодно. Мне кажется притом наиболее естественным составить кубическую систему (предлагаемая есть плоскостная), но и попытки для ее образования не повели к надлежащим результатам. Следующие две попытки могут показать то разнообразие сопоставлений, какое возможно при допущении основного начала, высказанного в этой статье:

Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	—	Tl
7	23	39	63,4	85,4	108	133	—	204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	—	Pb
B	Al	—	—	—	Ur	—	—	Bi?
C	Si	Ti	—	Zr	Sn	—	—	—
N	P	V	As	Nb	Sb	—	Ta	—
O	S	—	Se	—	Te	—	W	—
F	Cl	—	Br	—	J	—	—	—
19	35,5	58	80	120	127	160	190	220

При этом ряд Cr, Mn, Fe, Ni, Co должен составить переход (пан от 52 до 59) от нижней части 3-го столбца (где K, Ca; V) к верхней части 4-го столбца (т. е. к Cu), так же как Mo, Rh, Ru, Pd составят переход от 5-го столбца к 6-му (к Ag), а Au, Pt, Os, Ir, Hg? от 8-го к 9-му. Система получится

в ней, мне кажется, уже ясно выражается применимость выставляемого мною начала ко всей совокупности элементов, пай которых известен с достоверностью. На этот раз я и желал преимущественно найти общую систему элементов. Вот этот опыт:

H = 1			Tl = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,5	Th = 118?		

Убедясь предыдущей таблицей в том, что атомный вес элементов может служить опорой их системы, я первоначально расположил элементы в непрерывном порядке по величине атомного веса и тотчас заметил, что существуют некоторые пере-

спиральная. В этой системе сходство преимущественно заметно в числах рядов через один; например во второй строке Be, Ca, Sr, Ba, Pb так же, как Mg, Zn, Cd. Разность паев здесь почти одинакова для каждого вертикального и горизонтального ряда. Если в этой системе разделить члены наиболее сходственные, то получится система такого рода:

Вверху будут:			
Li	K	Rb	Cs
Be	Ca	Sr	Ba
В середине будут:			
O	—	—	—
F	—	—	—
Na	Cu	Ag	—
Mg	Zn	Cd	—
А внизу будут:			
S	Se	Te	—
Cl	Br	J	—

Подобных распределений возможно большое число. Они не заменяют существа системы. Все, что выражается в этих системах, проглядывает и в той, которую я выставлю, как опыт подобных систем.

рывы в ряду таким образом поставленных элементов. Так например начиная от $H=1$ до $Na=23$, существует по крайней мере восемь элементов; почти такое же количество элементов нашлось между теми, которые имеют атомный вес от 23 до 56, от 63 до 90, от 100 до 140, от 180 до 210, и вот в этих то отдельных группах элементов и отыскивается аналогия, и притом простым их сопоставлением по величине атомного веса. Во многих случаях настоит еще большое сомнение относительно места элементов, недостаточно исследованных и притом близких к краям системы: так например, ванадию, судя по исследованиям Роско, должно быть дано место в ряду азота, его атомный вес (51) заставляет его поместить между фосфором и мышьяком. Физические свойства оказываются ведущими к тому же самому определению положения ванадия: так хлорид ванадия $VOCl_3$ представляет жидкость, имеющую при 14° удельный вес 1,841 и кипящую при 127° , что и приближает ее, а именно ставит выше соответственного соединения фосфора. Поставив ванадий между фосфором и мышьяком, мы должны были бы открыть таким образом в нашей предыдущей таблице особый столбец, ванадию соответствующий. В этом столбце в ряду углерода открывается место для титана. Титан относится к кремнию и олову по этой системе совершенно точно так, как ванадий к фосфору и сурьме. Под ними, в следующем ряду, к которому принадлежат кислород и сера, может быть нужно поместить хром; тогда хром будет относиться к сере и телуру совершенно так, как титан относится к углероду и олову. Тогда марганец $Mn=55$ должно было бы поместить между хлором и бромом. Составилась бы при этом следующая часть таблицы:

Si = 28	Ti = 50	? = 70
P = 31	V = 51	As = 75
S = 32	Cr = 52	Se = 79
Cl = 35,5	Mn = 55	Br = 80

Но очевидно, что этим разорвалась бы естественность связи членов одного горизонтального ряда, хотя и в марганце есть некоторое сходство с хлором, как в хrome с серой.

Сверх того явилась бы потребность открыть еще столбец между мышьяком и сурьмой, поставив в этой группе тел ниобий $Nb=94$, представляющий аналогию с ванадием и с сурьмой. В группе магния, цинка и кадмия, в этом столбце надобно, кажется, поместить индий ($In=75,6?$), если только он принадлежит к этому ряду (он труднее летуч, чем цинк и кадмий).

Тогда в ряду углерода и олова, около последнего, должно поместить циркон, которого атомный вес меньше веса олова, но больше веса титана. Таким образом в этом горизонтальном ряду осталось бы свободное место для элемента, стоящего между титаном и цирконом.

Впрочем все-таки я не решился установить два вышеупомянутые столбца по той причине, что помимо того останутся аналогии, несомненно принадлежащие к разным рядам. Достаточно указать на то, что Mg, Zn и Cd представляют много аналогий с Ca, Sr и Ba, а между тем перемешать эти тела в одну группу $Mg=24$, $Ca=40$, $Zn=65$, $Sr=87,6$, $Cd=112$, $Ba=137$ — значит нарушить естественное сходство элементов, как мне кажется.

Для таких элементов с малым атомным весом, как литий и водород, отделен первый столбец, и таким образом получится шесть столбцов (или восемь, если для Ti и Zr отделить особые столбцы), в которых располагаются все элементы в несколько горизонтальных рядов, члены которых имеют химическое сходство. Только один ряд лития и натрия имеет представителей во всех столбцах: другие ряды только в некоторых, так что образуется свободное место для элементов, которые, может быть, будут со временем открыты*.

Должно заметить при этом, что все элементы, значительно распространенные в природе, имеют вес от 1 до 60, а именно H, C, N, O, Na, Al, Fe, Ca, K, Cl, S, P, Si, Mg; высший атомный вес принадлежит элементам, редко встречающимся в природе, не образующим больших масс и сравнительно менее изученным.

Относительно некоторых из элементов рождается конечно полное сомнение относительно их положения. Это относится именно к тем из элементов, которые мало изучены и вес атома которых едва ли верно установлен. Таковы например иттрий, торий и индий.

Должно заметить сверх того, что верхние члены четвертого столбца (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) представляют переход к нижним членам того же столбца, в котором находятся Ca, K, Cl и т. п.; так, кобальт и никель, хром, марганец и железо представляют по свойствам и по атомному весу переход от меди и цинка к кальцию и калию. Может быть, их положение должно быть вследствие того изменено, и они вместо расположения в верхних рядах поместятся вниз; тогда здесь получилось бы три

* Литий можно бы поместить выше бериллия, а магний ниже натрия.

столбца элементов, представляющих сходство во многих отношениях, а именно: столбец, заключающий кобальт, никкель, хром, марганец и железо; другой столбец: церий, лантан и диимий, палладий, родий, рутений; наконец, третий столбец, заключающий платину, иридий и осмий.

Предлагаемую систему элементов конечно нельзя считать совершенно законченною, но она, мне кажется, основывается на таких данных и на таких естественных сближениях, что существо ее едва ли можно считать сомнительным, потому что числа здесь подтверждают те сходства, какие вытекают из изучения элементов. Множество вопросов рождается при сопоставлениях в одно-целое всех элементов, но самый интересный, мне кажется, вопрос составляет распределение таких элементов, которые сходственны с железом, церием, палладием и платиною, потому что здесь близкие по природе элементы представляют и близкие атомные веса, что в других рядах не наблюдается, потому что в этих последних рядах сходственные элементы представляют различные атомные веса. Может быть система распределения элементов по группам вследствие ближайшего изучения этих групп изменится таким образом, что в определенных местах системы сходство будет наблюдаться между членами горизонтальных рядов, а в других частях системы — между членами вертикальных столбцов. Во всяком случае кажется несомненным, глядя на прилагаемую таблицу, что в некоторых рядах недостает соответственных членов; в особенности явствует это например для ряда кальция: в ряду кальция недостает членов, аналогических с натрием и литием; магний отчасти заменяет аналог натрия, но магний нельзя вставить в ряд кальция, стронция и бария, как то доказывается не только свойствами некоторых соединений этих элементов, но также и теми физическими свойствами, какие принадлежат как самим металлам, так отчасти и их соединениям.

Не могу не обратить внимания также на то, что в низших членах рядов сравнительно с высшими заметна большая резкость и ясность свойств и реакций. Это подобно тому, что мы замечаем в ряду органических гомологов: в высших членах гомологических рядов сглаживаются некоторые особенности, принадлежащие ряду; так например парафин, который относили первоначально к ряду этилена, можно с такою же (и конечно большею) справедливостью относить и к ряду болотного газа; потому что в столь высоких гомологах никаких резких особенностей ни в том, ни в другом ряду нельзя подозревать. Точно

так же сглаживаются особенности простых тел, резко выставляющихся в первых столбцах, в последнем столбце, образующим самыми тяжелыми элементами. Свинец, таллий, висмут, золото, ртуть, платина, иридий, осмий и вольфрам не только суть мало энергические элементы, но в то же время все суть элементы тяжелые, из которых можно даже во многих отношениях составить одну группу, не нарушая притом первых требований аналогии. Таллий и висмут в этом отношении стоят однако между собою дальше, чем свинец к таллию или висмут к золоту, ртути и платине. Притом элементы, стоящие ниже галоидного ряда, представляют скорее основные свойства своих окислов, чем кислотные, суть лучшие представители металлов; тогда как элементы, стоящие выше ряда галоидов, обладают или вполне кислотным характером, или представляют свойства переходные между кислотными и основными. По этой то последней причине я и не решился поставить железную группу вместе с группой церия в нижней части таблицы. Водород не нашел по своему малому атомному весу определенного положения; мне кажется наиболее естественным, поставить его в ряду меди, серебра и ртути, хотя, может быть, он помещается в каком то неизвестном ряду ниже ряда меди.

Если можно выразить желание, глядя на прилагаемую таблицу, то именно наиболее желательным, мне кажется, пополнить число элементов, стоящих ближе к водороду. Те элементы, которые представят переход от водорода к бору и углероду, составят конечно наиболее важное научное приобретение, какого можно ждать при знакомстве с вновь открываемыми простыми телами. Из тел, стоящих во втором ряду, мне кажется, было бы наиболее интересным подвергнуть бериллий и бор тщательному изучению, что я и постараюсь сделать при первой возможности. Говоря вообще, элементы с малым атомным весом заслуживают, судя по-предыдущему, наибольшего научного интереса, чем элементы, атомный вес которых велик. Для характеристики системы должно заметить, что некоторые аналогии ясно выставляются таблицей. Так, C, B, Si, Al сопоставляются вместе, как Ba, Cs, Pb, Ti или V, Cr, Nb, Mo, Ta, W; другие, так сказать, предугадываются. Так, урану (но не золоту, которое, может быть, должно поставить в ряд железа) почти несомненно необходимо отвести место в ряду бора и алюминия, и действительно между этими элементами оказывается немало сходственного. Так например от окиси урана, как от борной кислоты, буреет куркума; состав буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ аналогичен с составом уранового соединения $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Соединения же глинозема с основаниями до сих пор мало исследованы, и этот предмет, давно интересующий меня, послужит для одного из следующих моих сообщений.

В заключение считаю нелишним перечислить результаты вышесказанного:

1. Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.

2. Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os), или последовательно и односторонне увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs). Однообразие такого увеличения в разных группах укрылось от предшествовавших наблюдателей* потому, что они при своих сличениях не воспользовались выводами Жерара, Реньо, Канниццаро и др., установившими истинную величину атомного веса элементов.

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой атомности их и до некоторой степени различию химического характера, что видно ясно в ряде: Li, Be, B, C, N, O, F и повторяется в других рядах.

4. Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес, а все элементы с малым атомным весом характеризуются резкостью свойств. Они поэтому суть типические элементы. Водород, как легчайший элемент, по справедливости избирается как самый типический.

5. Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела, а поэтому при изучении соединений должно обращать внимание не только на свойства и количество элементов, не только на их взаимодействие, но и на вес их атома. Оттого например соединения S и Te, Cl и J и т. п. при сходстве представляют и различия весьма ясные.

6. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например сходных с Al и Si элементов с атомным весом 65—75.

* Предмет этой статьи сообщен был в мартовском заседании Химического общества, а в апрельском собрании Ф. Н. Савченков сообщил мне, что Одлинг поместил в своем «Курсе практической химии», перевод Савченкова 1867 г., на стр. 224, таблицу, подобную моей. Однако Одлинг ничего не говорит о смысле своей таблицы и, сколько то мне известно, нигде о ней не упоминает. Она мне была до сих пор вовсе неизвестна, как вероятно и большинству ученых. Если бы Одлинг придавал своей таблице какое-либо теоретическое значение, он вероятно написал бы об этом предмете, затрагивающем, как мне кажется, основные вопросы химии. В названном сочинении эта таблица озаглавлена просто «Атомные веса и знаки элементов». 5 апреля 1869 г. Д. М.

7. Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так, пай Те должен быть не 128, а 123—126?

8. Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атома. Так, уран оказывается аналогом бора и алюминия, что и оправдывается сличением их соединений.

Цель моей статьи была бы совершенно достигнута, если бы мне удалось обратить внимание исследователей на те отношения в величине атомного веса несходных элементов, на которые, сколько то мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания. Полагая, что в задачах этого рода лежит разрешение одних из наиболее важных вопросов нашей науки, я сам, лишь только позволит мне время, обращусь к сравнительному изучению лития, бериллия и бора.

ТРУДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ II СЪЕЗДА ЕСТЕСТВОИСПЫТАТЕЛЕЙ В МОСКВЕ

Извлечение из протоколов отделения химии

Второе заседание, 23 августа 1869 г.

Д. И. Менделеев сообщил относительно замеченной им периодичности атомных весов элементов и предложенной на основании этого в текущем году («Журнал русского химического общества», т. I, стр. 60 и его сочинение «Основы химии») системы элементов, что она, основываясь на величине веса их атомов, не только 1) выражает их химическое сходство, но и 2) соответствует разделению элементов на металлы и металлоиды, 3) отличает их атомности, 4) сопоставляет близкие элементы разных групп (например В, С, Si, Al, Ti), 5) объясняет ту, сходную с гомологиею, соответственность элементов, какую указывали многие химики, 6) выделяет водород, как типический элемент, что и признает современная наука, 7) распространеннейшие и взаимно сопровождающие в природе элементы группирует в одно место, 8) показывает недостаточность гипотезы Прута и 9) указывает даже на отношение элементов по взаимному их сродству. Сверху того 10) сличение удельных весов и удельных объемов элементов, принадлежащих разным рядам, показывает до некоторой степени естественность системы и в этом отношении. Так например ряд серебра представляет следующие удельные веса:

Атомные веса . .	Ag = 108	Cd = 112	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128	J = 127
Удельные веса . .	10,5	8,6	7,3	6,7	6,2	5,0

А потому разработку дальнейших следствий из понятия о периодичности свойств элементов, поставленных в ряд по величине атомного веса, г. Менделеев считает могущею принести важные следствия для знакомства с природою элементарных тел химии.

ОБ АТОМНОМ ОБЪЕМЕ ПРОСТЫХ ТЕЛ

Сообщение, сделанное на II Съезде русских естествоиспытателей в Москве 23 августа 1869 г., Труды Съезда, стр. 62—71.

В статье, помещенной в «Журнале русского химического общества» (т. I, стр. 60), я старался показать периодическую зависимость между свойствами элементов и величиною их атомного веса. В предлагаемой статье я намерен дополнить сказанное.

Все группы сходных элементов могут быть разделены на два главных разряда: в одних из групп сходные элементы представляют значительное различие в величине атомного веса; сюда принадлежит большинство простых тел, и они могут быть распределены по величине атомного веса в группы совершенно симметрические, ясно показывающие периодическую зависимость свойств от величины атомного веса, как это видно из прилагаемого примера:

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5
K = 39	Ca = 40	—	—	—	—	—
Cu = 63,4	Zn = 65,2	—	—	As = 75	Se = 79,4	Br = 80
Rb = 85,4	Sr = 87,6	—	—	—	—	—
Ag = 108	Cd = 112	—	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128?	I = 127
Cs = 133	Ba = 137	—	—	—	—	—

Эти группы можно было бы считать подобными гомологическим, если бы не входили в них такие члены, которые разрывают последовательность в изменении свойств. Так, в первой группе со щелочными металлами сопоставляются медь и серебро между калием, рубидием и цезием. Что такое сопоставление имеет за себя множество химических данных, в этом сомневаться невозможно. Так известно, что серебро в своей окиси представляет много сходств с натрием: азотносеребряную соль нельзя отделить кристаллизацией от азотнонатровой. Изоморфизм проявляется также и между соединениями закиси меди и окиси серебра; полухлористая медь, как хлористое серебро и хлористый натрий, кристаллизуется кубами. Совершенно в такой

зависимости, и какую мы замечаем между медью и серебром, с одной, и щелочными металлами, с другой стороны; в такой же зависимости стоят цинк и кадмий в ряду металлов щелочных земель; и, наконец, приходится также domesticить между кальцием, стронцием и барием, хотя они и представляют преимущественное сходство с магнием, как медь и серебро с натрием. Если бы выделить эти две группы элементов из первых двух рядов, то пришлось бы значительно усложнить классификацию, не достигая притом особой простоты. Приведенное выше сопоставление при указанной его особенности представляет однако уже значительное число выгод. Они состоят преимущественно в следующем: 1) опираясь на величину атомного веса, такая система выражает наглядно химическое сходство, определяет степени соединения с кислородом; 2) она соответствует разделению элементов на металлы и металлоиды, потому что на одной стороне группируются преимущественно первые роды простых тел, а на другой стороне — другой род; 3) она отвечает и атомности элементов в том виде, в каком, ее обыкновенно признают; действительно, элементы первого столбца — одноатомны, второго, третьего и четвертого представляют двух-, трех- и четырехатомные элементы, элементы пятого столбца трехатомны, шестого — двухатомны и седьмого — одноатомны; 4) при этом такая система сближает сходные элементы различных групп, такие например, как бор, углерод, кремний и алюминий; 5) она до некоторой степени уясняет гомологию, давно замеченную в величине атомных весов для тел одной определенной группы; 6) элементы наиболее различные по химическому характеру оказываются и наиболее удаленными по этой системе.

Другой разряд групп сходных элементов составляют такие, которые имеют близкие атомные веса. Между ними наиболее известны четыре группы: 1) металлы церитовые: церий, лантан и диимий, пай. 92—95; 2) металлы железной группы: хром, марганец, железо, кобальт и никель, имеющие атомный вес от 52 до 59; 3) металлы, сходные с палладием, атомный вес которых 104—106, и 4) металлы платиновой группы, куда по справедливости должно отнести кроме платины, иридия и осмия также и золото, сходное с ними не только по атомному весу (197—199); но и по большинству основных свойств. Эти группы металлов имеют в вышеприведенной системе совершенно определенное по-

* Об этом предмете сделано мною после съезда особое сообщение в «Журнале русского химического общества», 1870, вып. 1.

ложение по величине их атомного веса и отчасти по химическому характеру образованных ими соединений. Группа железа составляет переход от недостающих членов последних столбцов к меди. Хром весьма удобно можно поставить в ряд кислорода между серою и селеном, подобно тому как медь становится между калием и рубидием. Действительно, хром в виде хромовой кислоты представляет известное всем замечательное сходство с серною кислотою, особенно резко проявляющееся в том значительном подобии, какое имеют SO^2Cl^2 и CrO^2Cl^2 . Ближайший к хрому аналог железной группы есть марганец. Его атомный вес больше, чем хрома, и его можно поместить в ряду гадолидов. Марганец представляет с ними такое же сходство в высшей степени своего окисления, как хром с серою. Действительно, марганцевокалиевая соль KMnO^4 , как известно, изоморфна и чрезвычайно сходственна даже по удельному весу с хлорнокалиевой солью KClO^4 . За марганцем следует железо, кобальт и никель, представляющие и по величине атомного веса, и по химическому характеру, а также и по способности образовать различные степени окисления, явственный переход к меди. К группе железа примыкают со стороны хрома два других элемента, ванадий и титан, разительное подобие которых с соединениями фосфора и кремния не подлежит ни малейшему сомнению. Ряд циркония (90), ниобия (94) и молибдена (96) совершенно точно отвечает ряду титана, ванадия и хрома и должен быть поставлен в соответственных местах — ниже названных металлов; а в ряду рутения и палладия едва ли можно отрицать аналогию с железом, кобальтом и никкелем. По величине атомного веса эти элементы составляют переход к серебру, как элементы железной группы — к меди. В том же самом положении ниже этих металлов должно будет поместить платину, иридий, осмий и золото. В этих группах подобие выражается не только в сходстве степеней окисления (RO , R^2O^3 , RO^3), но также и в таких признаках, как способность давать аммиачные соединения, характеризующиеся общеизвестными признаками, принадлежащими в одинаковой мере и аммиачнокобальтовым, и аммиачнорутениевым, и аммиачноплатиновым соединениям. Весьма важно при этом обратить внимание на то положение, которое приобретают указанные здесь группы сходных элементов; оно совершенно определенное в ряду групп первого разряда. Несомненно поэтому, что в принципе распределения элементов по величине их атомного веса должно видеть истинное руководительное начало при изучении основного характера, принадлежащего элементам. В изда-

ваемом мною сочинения под названием «Основы химии» я прилагаю описываемую систему к элементарному изложению химии и там привожу доказательства сходства в группах, определенных вышеназванным способом, а потому здесь больше не распространяюсь об этом предмете. Теперь же обращаю внимание на то, что сопоставление элементов по упомянутым здесь принципам находит некоторое подтверждение и в сличении физических свойств простых тел, взятых в отдельности, а тем более в их соответственных соединениях. В предлагаемой статье я остановлюсь исключительно только на сличении удельных весов и удельных объемов, тем более что сличение других физических свойств в настоящее время по недостатку сведений почти невозможно. В доказательство же естественности системы, предлагаемой мною, в отношении к другим свойствам можно привести из замечательных исследований Видемана (Pogg. Ann., 1865 и 1869), что элементы группы церия и группы железа оказываются магнитными в своих соединениях и атомный магнетизм их представляет сходство в изменении при переходе от одного аналога к другому. Было бы наиболее интересным исследовать теперь в этом отношении элементы платиновой группы и их соединения, наиболее сходные по химическим особенностям с церитовыми и железными соединениями.

Привожу за сим таблицу элементов, в которую вставлены и тела, обладающие близкими атомными весами из ряда железа и платины:

Li	Be	B	C	N	O	F			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni*
*Cu	Zn	—	—	As	Se	Br			
Rb	Sr	—	Zr	Nb	Mo	—	Rh	Ru	Pd*
*Ag	Cd	—	Sn	Sb	Te	J			
Cs	Ba	—	—	Ta	W	—	Pt	Ir	Os

Чтобы ясно выставить ту зависимость, которая существует между атомными весами и удельными объемами различных групп элементов, сличим их сперва по вертикальным, а потом по горизонтальным рядам таблицы. Давно известно, что такие гомологические элементы, как калий, рубидий, цезий или кальций, стронций, барий, или фосфор, мышьяк, сурьма и т. п., представляют постепенность в изменениях удельных объемов с изменением атомного веса. Это выставлено в первый раз, если не

ошибаемся, Дюма и Ройе; они утверждают, и это оправдывается во множестве случаев, что сходственные элементы и соединения представляют или близкие между собою удельные объемы, или объемы, постоянно увеличивающиеся с увеличением атомного веса, что и позволяет уподобить последний разряд сходных тел с гомологами, для которых существует именно последний вид соотношений. Вот несколько примеров этого: литий имеет удельный вес 0,594, следовательно его объем = 1,8; калий имеет объем атома, равный 44,8; рубидий — 56,1; глиций, соответствующий в ряду щелочноземельных металлов литию, имеет удельный вес 2,1, а потому его объем = 4,5; он меньше, чем объем лития, так же как и объем кальция и стронция меньше атомных объемов калия и рубидия. Действительно, удельный вес кальция = 1,58, а его объем = 25,5; объем стронция = 35,5, а бария около 30. Мы здесь замечаем уже не столь быстрое изменение в возрастании атомного объема, какое существует в ряду щелочных металлов. Но как для первых, так и для вторых с возрастанием атомного веса возрастает и атомный объем, а также увеличивается и энергия элемента. Это последнее объясняется тем значительным различием в расстояниях атомов, которое существует здесь при возрастании атомных весов. Атомы бария хотя и более тяжелы, чем атомы кальция, но зато и удалены более значительно, чем последние. Влияние расстояния на ход реакций, если не ошибаюсь, указано сперва Авогадро. Оно проявляется в образовании соответственных соединений, двух названных элементов. Так, водная окись бария (удельный вес 4,5, а объем = 30) имеет меньший объем, чем сам металлический барий, т. е. два водяных остатка, присоединяясь к барии, не только не раздвинули его атомов, но даже заставили их сблизиться. Значит, нашлось между атомами бария достаточно места для помещения этих элементов. Атомы кальция представляют уже значительно меньший объем, и его водная окись занимает уже больший объем (34, потому что удельный вес = 2,2), чем самый металл, потому-то кальций и менее энергичен, чем барий. Водяные остатки его гидрата не сблизили атомов металла, а раздвинули их. Но в окиси, как и во фтористом кальции, происходит еще сближение, как происходит оно и при образовании большинства соединений калия. Так, гидрат окиси калия занимает объем 35, а металлический калий, в нем находящийся, объем около 45. За литием и бериллием, следует в нашей системе бор, но его истинных аналогов мы не знаем. Объем лития близок к 12, бериллия к 5; бор в отдельности имеет объем около 4, по-

тому что его удельный вес $= 2,68$. Углерод, следующий за бром в ряду упомянутых элементов, имеет удельный вес весьма различный, смотря по изменению, и только в состоянии алмаза, которого удельный вес $= 3,54$, объем углерода меньше, чем бора; в состоянии же графита, он уже больше, а именно $= 5,7$, так как удельный вес графита близок к $2,1$; в состоянии угля объем атома углерода еще больше. Поэтому нет возможности сказать с уверенностью, будет ли возрасти объем или уменьшиться, когда мы перейдем в первом ряду элементов от углерода к азоту, кислороду и фтору. По аналогии с другими строками однако вероятнее допустить возрастание, например подобное тому, какое существует при переходе от Si к P, S и Cl, или от Sn к Sb, Te и J.

Второй ряд, или правильнее — вторая строка элементов, заключающая натрий и хлор, представляет особое явление, к рассмотрению которого мы вслед затем и обратимся, а теперь упомянем, что в тех горизонтальных строках, к которым принадлежат калий, рубидий и цезий, нам известно мало несомненных примеров. Но если мы возьмем строку калия, то встретим в ней калий, объем которого близок к 45, кальций, объем которого $= 25$, титан, которого удельный вес 5,3 указывает на атомный объем около 7,5; потом хром, объем которого около 7,4, и марганец, объем которого $= 7,0$, потому что удельный вес около 8,0. Это показывает, что в строке калия с возрастанием пая объем уменьшается, как мы это видели и в строке лития; но уменьшение здесь еще быстрее, чем для строки лития. В строке рубидия это замечается еще в большей мере, потому что рубидий имеет объем 56, стронций — 34, молибден — 8,5, палладий — около того же. Таким образом для вертикальных рядов, соответствующих литию (Li, K, Rb, Cs — Be, Ca, Sr, Ba — Cr, Mo, W — Ni, Pd, Os), мы замечаем увеличение объема по мере возрастания атомного веса, а по горизонтальным строкам, соответствующим Li, K, Rb, Cs, по мере увеличения атомного веса, сперва объем быстро уменьшается, а потом остается почти постоянным. Особенности явления представляют натрий и элементы, аналогичные с ним и стоящие в одной горизонтальной с ним строке. Объем натрия $= 23,7$, потому что удельный вес $= 0,97$; объем меди $= 7,2$, серебра $= 10,3$. Объем магния $= 13,7$, гораздо меньше, чем объем натрия. Пока явления те же, что и для предшествующих, но далее — различие. Цинк имеет атомный объем 9,1, т. е. больший, чем медь, равно как и кадмий, имеющий объем 12,8, больший, чем серебро. В строке серебра

мы замечаем наибольшую полноту и притом правильность, а именно следующую: палладий, рутений и родий представляют близкий объем 9,1; серебро 10,3; кадмий 12,8; олово, принадлежащее несомненно к этому ряду как аналог кремния, имеет объем 16,2; сурьма из ряда фосфора имеет объем 18,1; теллур из ряда серы 20,7 и иод из ряда хлора имеет объем 26, потому что его удельный вес = 4,93. Для этой строки, значит, с увеличением пая увеличивается и удельный объем, несмотря на различие в химическом характере; значит, здесь изменение по горизонтальным строкам иное, чем то, какое мы замечали в строках выше рассмотренных элементов. Это еще яснее в строке тяжелых металлов, не приведенных в таблице.

$$\text{Объем Pt} = \frac{197}{21} = 9,4; \text{Au} = \frac{197}{19,3} = 10,2; \text{Hg} = \frac{200}{13,6} = 14,7;$$

$$\text{Ti} = \frac{204}{11,89} = 17,2; \text{Pb} = \frac{207}{11,35} = 18,2 \text{ и } \text{Bi} = \frac{210}{9,8} = 21,4,$$

т. е. с возрастанием атомного веса по горизонтальной строке объем увеличивается, а не уменьшается или не остается постоянным, как это мы видели для горизонтальных строк, отвечающих калию, рубидию, цезию. Для элементов той же категории из строк, отвечающих меди и натрию, мы видим однако переход к свойству строк, отвечающих K, Rb, Cs. Так, для элементов, соответствующих меди, мы не замечаем уже быстрого возрастания, а именно видим следующее: железо, кобальт и никель имеют близкие объемы, около 7,1; медь 7,2; цинк 9,1; аналогов алюминия и кремния в этом ряду мы не знаем, но из ряда фосфора мы имеем мышьяк, объем которого = 13 или 16, смотря по тому, возьмем ли кристаллическое или аморфное состояние мышьяка. Во всяком случае объем значительно увеличивается. Селен в этом же ряду имеет еще больший объем — 19,4, бром еще больший — 27, а потому мы сперва видим чрезвычайно медленное увеличение объема, а потом — чрезвычайно быстрое. В удельном же весе для ряда серебра мы замечаем непрерывное и правильное уменьшение, начиная от палладия до иода. В самом деле, удельный вес $\text{Pd} = 11,7$, $\text{Ag} = 10,5$, $\text{Cd} = 8,6$, $\text{Sn} = 7,3$, $\text{Sb} = 6,7$, $\text{Te} = 6,2$, $\text{J} = 5,0$, тогда как в ряду меди замечается явление уже иного рода: сперва удельный вес возрастает, а потом уменьшается; Fe имеет удельный вес = 7,8; Co = 8,6; Ni = 8,5; Cu = 8,8; Zn = 7,1;

As = 5,7; Se = 4,3; Br = 3,0. Очевидно, что та правильность, которая в ряду серебра столь очевидна, здесь уже менее явственна, хотя еще и существует непрерывное возрастание удельного объема с возрастанием веса атома. Поэтому можно сказать, что те два элемента, которых недостает еще в системе и которые должны представлять сходство с алюминием и кремнием и имеют атомный вес около 70, будут представлять атомный объем около 10 или 15, т. е. будут иметь удельный вес около 6 и таким образом займут как раз во всех отношениях середину или составят переход по свойствам от цинка к мышьяку. Может быть, индий занимает именно это место в ряду алюминия, если в определении его веса атома можно допустить погрешность, происходящую, может быть, от неполного очищения от металлов, более тяжелых, чем он (может быть кадмий). После сказанного будет понятно, что в строке натрия мы встречаем явление, совершенно отличное от предыдущих. Действительно, натрий представляет объем 24, магний — 13,7, алюминий — 10,3, т. е. до этих пор объем атома с увеличением атомного веса уменьшается, а удельный вес увеличивается. Идя далее, мы встречаем усложнение: кремний имеет объем разве немного больше, чем алюминий, а именно около 11; фосфор в своих двух изменениях представляет удельный вес 1,96 для красного фосфора и 1,83 для белого фосфора, т. е. имеет объем атома 15,8 и 17,0, так же как и сера в своих двух изменениях, которых удельный вес почти такой же, как и для двух видоизменений фосфора: призматическая сера имеет удельный вес 1,96, а обыкновенная сера 2,06, т. е. объем атомов серы в обоих состояниях = 15,5 и 16,3. Для хлора, следующего за серою в этом ряду, объем атома близок к 26, потому что жидкий хлор имеет удельный вес, близкий к 1,3. Итак, начиная от натрия до алюминия, мы имеем уменьшение в объеме, а потом увеличение, но при этом нет надлежащей правильности. Последнее отчасти объясняется тем различием физического состояния, какое существует для элементов, находящихся в этом ряду, и какого нельзя предполагать для элементов, находящихся в двух предыдущих рядах, по крайней мере в столь значительной мере, как здесь. Натрий и магний, по крайней мере последний, вероятно в своей частице заключают по 1 атому; аналогия с кадмием и летучесть это могут подтвердить. Для кремния едва ли можно сомневаться в том, что его частица заключает, как и частица углерода, значительное число атомов, чем и объясняется то отступление, которое представляют углерод и кремний от закона Дюлонга и Пти, как я постараюсь это доказать в особой

статье *. Фосфор в своей частице заключает по крайней мере 4 атома; красный вероятно еще сложнее; чем белый; его атомы еще более сближены, полимерное состояние еще более сложное. То же самое должно заметить и относительно серы. Призматическая сера прочее ромбической, но и в первой заключается по крайней мере 6 атомов в частице, как видно по плотности паров серы, наблюдаемой при температуре около 600°. Хлор, находящийся в этом же ряду, содержит только 2 атома в своей частице. Если бы сера была известна в жидком виде и в таком же полимерном состоянии, в каком известен хлор, то вероятно представляла бы гораздо больший объем атома. Таким образом в строке натрий — хлор сгруппировались элементы, весьма различные по числу атомов, заключающихся в их частице; оттого немудрено, что мы здесь замечаем отсутствие той стройности, которая свойственна другим разобраннам нами рядам. Если мы возьмем крайние члены рассмотренных нами строк, то заметим следующее: серебро имеет объем, значительно отличающийся от объема йода; объем меди еще более разнится от объема брома, но объем натрия мало разнится от объема хлора. Не зависит ли это от того, что частицы натрия и меди составлены различным образом? Рассматривая описываемые ряды элементов по вертикальным рядам, заметим следующую особенность, ясно отличающую эти ряды от ряда лития, калия, рубидия, цезия и сходных с ними, ранее того рассмотренных. Действительно, там мы видели возрастание и удельного веса, и атомного объема, соединенное с увеличением атомного веса и химической энергии; здесь замечается как бы обратное: натрий, медь и серебро при увеличении атомного веса представляют уменьшение в химической энергии так же; как и при переходе от магния к цинку и кадмию. Объем атома магния (13,7) больше объема цинка (9,1) и кадмия (12,8), точно так, как объем натрия больше объема меди и серебра. Притом медь и цинк представляют меньший объем, чем серебро и кадмий, совершенно точно так, как и в соответственных рядах правой стороны таблицы. Действительно, фосфор в обоих своих видоизменениях представляет больший объем, чем мышьяк; но объем сурьмы больше, чем объем мышьяка, подобно тому как объем кадмия и серебра больше, чем объем цинка и меди; но объем селена больше, чем серы, а теллура еще больше, чем селена; для хлора же, брома

* Статья эта помещена уже в «Журнале русского химического общества», 1870, вып. 2.

и иногда объемы атомов, как известно, близки между собою. Из сказанного явственно, что существует некоторая правильность в изменении удельных весов и атомных объемов в рядах элементов, распределенных в общую систему по величине атомных весов. Но эта правильность нарушается теми изменениями в физической и химической природе элементов, от которых зависит количество их атомов, входящих в частицу, и качество атомов или способность их вступать в химические соединения. Если мы обратим для примера внимание на первый ряд элементов, куда относятся щелочные металлы, медь и серебро, то найдем следующие числа: $\text{Li} = 11,8$; $\text{Na} = 23,7$; $\text{K} = 44,8$; $\text{Cu} = 7,2$; $\text{Rb} = 56,1$; $\text{Ag} = 10,3$; $\text{Tl} = 17,2$, т. е. на вид не увидим никакой правильности в изменениях объема атома. Но, обращая внимание на ближайшее сходство, существующее между литием, калием, рубидием и цезием, с одной стороны, и натрием, медью и серебром — с другой, мы увидим уже некоторую правильность, в первом ряду несомненную, а во втором повидимому состоящую в том, что медь имеет наименьший объем; для элементов, стоящих ниже и выше ее, объем атома больше, чем для меди. Это совершенно параллельно тому, что в ряду магния, цинка и кадмия объем цинка значительно меньше, чем магния, и даже меньше, чем кадмия; свинец же представляет больший объем, чем таллий, как и цинк — больший, чем медь, и как кадмий — больший, чем серебро; но магний имеет объем меньший, чем натрий. В ряду фосфора объем мышьяка меньше объема фосфора и меньше объема сурьмы и висмута; но объем висмута больше, чем свинца, так же как объем сурьмы больше, чем кадмия. Эти сложные отношения приобретают особый смысл, когда сопоставить свойства элементов со свойствами их соединений и особенно с реакциями, в которые они вступают. Эти отношения излагаются мною во втором томе моего сочинения «Основы химии» и не входят в задачу этой статьи. Но для того чтобы дополнить сказанное выше указанием на то разнообразие отношений, которое замечается при этом, прибавлю несколько отрывочных замечаний, касающихся до удельного веса и объема аналогических соединений, принадлежащих к рядам, рассмотренным ранее.

Удельный вес соединений калия всегда немного меньше, чем соответственных соединений натрия; например хлористый калий имеет удельный вес 1,9, а хлористый натрий — 2,1; селитра поташная — 2,1, а натровая — 2,2; едкое кали — 2,0, а едкий натр — 2,1; окись калия — 2,7, а окись натрия — 2,8; металличе-

ский калий — 0,87, а натрий — 0,95. Совершенно в таком же отношении между собою находятся магний и кальций: соединения магния обыкновенно несколько тяжелее соединений кальция. Например окись кальция имеет удельный вес 3,2, а окись магния — 3,7; водная известь 2,2, а водная магнезия — 2,3; хлористый кальций — 2,1, а хлористый магний — 2,2*; углеизвестковая соль в состоянии шпата имеет удельный вес 2,72, а углемагнезиальная соль в состоянии шпата — 2,95; кальций имеет удельный вес 1,58, а магний — 1,74. Таким образом соединения кальция относятся к соединениям магния совершенно точно так, как соединения калия относятся к соединениям натрия; поэтому с увеличением пая здесь будет и увеличение объема. Но если пойдем далее, то заметим вновь уменьшение в объемах; так, аналогические соединения меди и натрия близки по объему, например окись натрия Na_2O имеет объем частицы 22, а закись меди Cu_2O — 25; объем частицы хлористого натрия = 28, а полухлористой меди, соответствующей поваренной соли, также 28, потому что удельный вес ее = 3,5, хотя натрий и медь в свободном состоянии и представляют, как мы видели, весьма значительную разницу в объемах; удельные веса соединений меди и натрия весьма различны. Так точно и цинк в своих соединениях имеет объем, немного меньший, чем кальций, а именно близкий к магнию; так, окись цинка представляет объем частицы 45, потому что удельный вес 5,6, а окись магния имеет объем 11. Хлористый цинк представляет объем 48, а хлористый магний — 43; серноцинковая соль в безводном состоянии — 43, а серномагнезиальная соль — 44. Следовательно переход от натрия к меди (в солях закиси) и от магния к цинку в соответственных соединениях не влечет за собою значительного изменения в объемах, несмотря на значительную разницу в объемах самих металлов и в энергии в свободных металлах. Соединения серебра в солях окиси представляют почти такой же объем, как и соединения

* Серноизвестковая соль представляет удельный объем 2,95, а безводная серномагнезиальная соль — 2,65. Это кажущееся отступление зависит, по моему мнению, от того, что серноизвестковая соль в безводном состоянии является в двух полимерных состояниях. В том виде, в каком она получается при прокаливании гипса, она способна соединяться с водою и тогда вероятно имеет меньший удельный вес; должно полагать, он будет около 2,5; в состоянии же ангидрида серноизвестковая соль не имеет способности соединяться с водою, и в этом виде она едва ли не представляет полимерного состояния тому, в котором находится в алебастре, и никак уже не в состоянии аналогическом с безводною серномагнезиальною солью. Впрочем и последняя после сильного прокалывания очень медленно растворяется в воде, что может зависеть от происходящего при этом молекулярного изменения.

меди в солях закиси, следовательно такой же, как и соединения натрия. Достаточно например указать на то, что азотносеребряная соль имеет частичный объем 39,0 (удельный вес 4,34), тогда как азотнонатровая соль представляет частичный объем 37,9, а удельный вес 2,24; полухлористая медь имеет объем 28,0, а хлористое серебро 26,3. Замечательно при этом еще и то, что медь в солях окиси, представляя изоморфизм и сходство с солями магнезии, представляет с ними близость и в величине удельных объемов. Так например безводная серномагнезиальная соль имеет объем 44, а безводная серномедная соль — 45. Это сходно с тем, что хромовая соль представляет объем (72), близкий к объему сернокалиевой соли (66), а марганцевокалиевая соль, KMnO_4 имеет объем 58,3, немногим только больший, чем хлорнокалиевая соль KClO_4 , которой объем = 54,6. Объем хромовой и марганцевой солей здесь оказывается больше, чем соответственных солей, заключающих серу и хлор, хотя объем атомов хлора и серы гораздо больше, чем хрома и марганца. Из этого видно, что в соединениях, составленных аналогически, нередко замечается сходство в величине объемов и такое отношение объемов, которое несколько не предугадывается и несколько не согласуется с такими объемами, какие имеют входящие элементы в отдельном состоянии. Оттого и становится понятным, что в системе, предложенной нами и основанной на величине атомных весов и сходстве в химическом характере, заключаются указанные выше отступления от того простого порядка, которого можно было бы ожидать. Атомные веса, как и аналогии, определяются не по свойствам отдельных элементов, а по свойствам и составу соединений.

Замечания, приведенные выше, могут служить новым доказательством того положения, которое я защищал в своей статье «Удельные объемы» и которое можно формулировать следующим образом: по объему соединений нельзя судить об объеме составных частей. Потому-то и должно с весьма большою осторожностью принимать те системы удельных объемов, которые основываются на допущении противоположного положения.

Примечание. Изложенное здесь было сообщено мною на съезде в августе 1869 г. В 1870 г. в Анналах Либиха (после того, как эта статья была отослана мною для напечатания) появилась статья Лотара Мейера, трактующая о том же предмете. Выводы г. Мейера основаны на допущении предложенной мною системы элементов и согласны с теми, которые сделаны мною в отноше-

нии к объемам атомов. Он также обращает особое внимание на нисходящие и восходящие ряды элементов и на последовательность изменения объемов. Но выводы выиграли в ясности от графического изображения, приложенного к статье. Помещая эту приписку, я не имею желания поднимать вопроса о научном первенстве (по моему мнению, эти вопросы не имеют часто никакого научного интереса), а желаю только указать на таблицу, приложенную к статье г. Мейера, как на средство, помогающее уловить и изъяснить те сложные отношения, на которые указано в предыдущих строках.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

Заседание 2 октября 1869 г.

2. Д. Менделеев сообщил, что количество кислорода, могущее заключаться в соляных окислах, определяется порядком элементов по величине их атома, что видно в примере:

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Na ² O	Mg ² O ²	Al ² O ³	Si ² O ⁴	P ² O ⁵	S ² O ⁶	Cl ² O ⁷
	или		или		или	
	MgO		SiO ²		SO ³	

О КОЛИЧЕСТВЕ КИСЛОРОДА В СОЛЯНЫХ ОКИСЛАХ И ОБ АТОМНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ

Сообщение, сделанное Д. И. Менделеевым в заседании Русского химического общества 2 октября 1869 г. «Журнал русского химического общества», т. II, стр. 14—21, 1870

Образование окислов в прежнее время сравнивали с образованием хлористых соединений, потому что в большинстве случаев состав обоих родов соединений оказывался соответственным. В настоящее время наиболее распространено такое представление о кислородных соединениях, которое не допускает аналогии между окислами и хлористыми соединениями, что отчасти и оправдывается отсутствием хлористых соединений, соответствующих перекисям, а иногда и кислотным окислам, т. е. ангидридам кислот. По этому представлению хлор есть элемент одноатомный и потому могущий присоединяться к данному элементу только сообразно с его атомностью, тогда как кислород может присоединяться в неопределенно значительном количестве вследствие своей двухатомности. В частицу, содержащую например два одноатомных элемента (например как H, Cl, K), можно вставить любое количество кислорода, не разрывая связи; а потому одноатомный хлор может образовать окислы состава Cl^2O , Cl^2O^2 , Cl^2O^3 , Cl^2O^4 и Cl^2O^7 . Кислород образует с марганцем окислы, содержащие на 2 пая марганца 2, 3, 4, 6 и 7 паев кислорода; но он образует с хлором только немногие соединения. Таким образом атомность элемента, указывающая на предел в соединениях с хлором, вовсе не служит указанием для суждения о количестве окислов, образуемых данным элементом. В предлагаемом сообщении я желал указать на возможность обобщения ныне существующих сведений об образовании окислов, а именно тех, которые способны вступать в соляные разложения.

Между окислами доныне известно не более 8 самостоятельных атомических форм, а именно: R^4O , т. е. квадратные окислы,

весьма мало исследованные и отличающиеся большою непрочностью; они известны только для так называемых одноатомных элементов, как серебро и натрий; затем следуют более обыкновенные, R^2O , RO , R^2O^3 , RO^2 , R^2O^5 , RO^3 и R^2O^7 . Судя по тому, разнообразию окислов, какое образуют некоторые элементы, можно думать, что всякий элемент способен давать окислы всевозможных форм. Некоторые элементы и в настоящее время получены или непосредственно в виде большинства этих степеней окисления, или по крайней мере образуют соли, им соответствующие. Таковы например азот, марганец, хлор, молибден, вольфрам и др. Даже калий дает по крайней мере 4 таких соединения: K^4O , K^2O , KO и KO^2 . Однако для данного элемента постоянство различных окислов, образуемых им, весьма разнообразно. Некоторые окислы, как например для калия перекиси KO , KO^2 и недокиси K^4O , столь непостоянны, что мы не получаем соляных соединений, соответствующих этим степеням окисления, или они непрочны. Некоторые окислы элементов так мало прочны, что и получить их в отдельности иногда весьма затруднительно; таковы например высшие степени окисления хрома, меди и др. Можно даже думать, что всякий элемент способен дать все возможные формы окисления, если бы находился в подходящих для этого условиях, но только известные формы его окислов обладают постоянством, а потому вопрос об окислах сводится к вопросу о прочности известных химических соединений. Нельзя избрать лучшего признака для определения относительной степени прочности окислов, как способность их образовывать соляные соединения. Признак этот тем более важен, что о многих степенях окисления мы судим только по соляным соединениям, образуемым этими окислами. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем иметь в виду только те окислы элементов, которые способны давать соли. Между этими окислами достаточно указать обобщение для высших степеней окисления, потому что низшие окислы будут представлять неопредельные соединения, соответствующие высшим степеням, составляющим предел для соляных окислов. Между этими низшими степенями окисления известен ряд квадратных окислов, отличающихся уже столь большим непостоянством во всех донныне известных примерах, что этого рода окислы по справедливости можно назвать недокисями, тем более что они во множестве обстоятельств легко разлагаются на элемент (металл) и высшую степень окисления. Притом такие окислы известны только для тех элементов, которые образуют одну из семи других форм окисления. Итак мы

имеем в виду только семь предельных форм соляных окислов. Эти формы для параллелизма сравнения могут быть выражены так:



Этому ряду окислов как раз соответствуют те семь рядов простых тел, в которые естественнее всего распределяется большинство элементов, группируемых по сходству свойств и по определенной периодичности в величине их атомного веса. В статье об этом предмете, помещенной мною в 3-м номере этого журнала (1869), выражены принципы той системы, которая лежит в основании приводимого сопоставления:

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 33,5
K = 39	Ca = 40	—	—	—	—	—
	Zn = 65	—	—	As = 75	Se = 79	Br = 80
Rb = 85	Sr = 87	—	Zr = 90	—	—	—
Ag = 108	Cd = 112	—	* Sn = 118	Sb = 122	Te = 128	I = 127
Cs = 133	Ba = 137					

Приведенная здесь система элементов** удовлетворяет не только естественной их группировке, не только отличию их по химическому характеру (с одной стороны помещаются наиболее резкие металлы, с другой стороны — самые энергические металлоиды), но также удовлетворяет и тому порядку, в котором распределяются элементы по величине их пая. В сообщении, сделанном на II Съезде естествоиспытателей, я указал на то, что и физические свойства элементов до некоторой степени удовлетворяют такому распределению элементов. Естественность этой группировки дополняется тем, что она оказывается удовлетворяющей и тому порядку, в каком распределяются элементы по образованию предельных соляных окислов. Элементы первого столбца образуют высшие степени соляных окислов состава R^2O . Между ними калий, натрий, серебро, а вероятно и все другие, дают высшие степени окисления; но эти последние соляным характером не обладают и составляют тот отдел окислов, кото-

* В первом сообщении я считал уран ($U = 116$), занимающим это место системы; но в настоящее время по многим соображениям считаю это неверным, как о том будет сообщено, когда начатые в этом отношении исследования будут окончены.

** Сверх этих элементов существуют еще два разряда: 1) элементы с высоким паем Ti, Pb, Bi, Hg, Au, химический характер которых не имеет резкости, и 2) элементы сходные и близкородственные. Между ними группа Fe, Co, Mn, Co, Ni и вероятно Cu имеет пай от 52 до 65, другая группа содержит Pd, Ru, Rh, пай около 107, третья Pt, Os, Ir, пай 197. Эти группы составляют переход от элементов последнего столбца к элементам первого столбца.

рый справедливо называется перекисями. Во втором столбце помещаются щелочноземельные и сходные с ними металлы, для которых соляные окислы представляют состав RO . Высшие степени окисления для них составляют перекиси того же самого характера, какой свойствен и перекисям щелочных металлов. Элементы третьего столбца дают соляные окислы состава R^2O^3 , и эти последние в отличие от предыдущих уже обладают слабым основным характером, появление кислотного характера становится уже очевидным. Такое свойство этих окислов зависит конечно не только от свойства самих элементов, но и от количества присоединенного к ним кислорода. Элементы четвертого столбца (C, Si, Sn) дают кислотные окислы формы RO^2 или R^2O^4 , — в этих окислах еще не резко выражен кислотный характер. Зависит это опять от тех же причин, которые обуславливают основные свойства окислов предыдущей группы. Несомненно однако, что последовательно переходя в ряду элементов от одной группы к другой, мы встречаем окислы, все более и более богатые кислородом и более обладающие кислотным характером. Это относится в наивысшей мере к тем остальным трем группам элементов, которых высшие степени соляных окислов представляют состав R^2O^5 (пятый столбец), куда относятся азот, фосфор, мышьяк и другие; а особенно к тем (шестой столбец), которые дают соединения вида R^2O^6 или RO^3 , куда относятся сера, селен и др., но еще более к последней группе, образующей высшие соединения вида R^2O^7 , куда принадлежат галоиды.

Для большей ясности сопоставляем элементы второй строки с их предельными соляными окислами:

Na = 23,	Mg = 24,	Al = 27,4,	Si = 28,	P = 31,	S = 32,	Cl = 35,5
Na^2O	Mg^2O^3	Al^2O^3	Si^2O^4	P^2O^5	S^2O^6	Cl^2O^7
	или		или		или	
	MgO		SiO ²		SO ³	

Сопоставляя элементы в группы, мы руководились преимущественно величиною их атомного веса. Такое распределение удовлетворило естественной группировке элементов, и оно оказывается удовлетворяющим и составу высших степеней соляных окислов, образуемых элементами отдельных групп. В этом смысле щелочные металлы суть элементы преимущественно одноатомные, а щелочноземельные металлы оказываются двухатомными, как их обыкновенно и рассматривают, азот и его аналоги — пятиатомными, сера и сходные с нею — шестиатомными, а галоиды — семиатомными элементами. Немало подтверждений для этого найдется и между другими соединениями названных

элементов. Достаточно указать например на образование нашатыря, иодистого фосфония PH^+I , чтобы убедиться в пятиатомности элементов фосфорной группы. Рассматривают эти элементы как трехатомные, основываясь на том, что такие соединения, как нашатырь, неспособны перегоняться, а при перегонке разлагаются подобно соединениям с кристаллизационною водою и т. п. молекулярным присоединениям. Но в таком случае и медь нельзя считать элементом двухатомным, так как ее соединение CuCl^2 при накаливании разлагается, образуя хлор и CuCl . Многоатомность галоидов проявляется явственным образом не только в окислах, образуемых ими, но также и во взаимных соединениях JCl^3 , JCl^5 , равно как и в некоторых соединениях их с металлами. Таково например соединение треххлористого иода с хлористым калием KJCl^4 . Если же галоиды принять за многоатомные элементы, то все наши представления, основанные на атомности элементов, изменятся в такой мере, что, по моему мнению, уничтожится вся та простота представлений, которая свойственна гипотезе об атомных свойствах элементов. По моему мнению, понятие об атомности элементов, оказавшее свою долю влияния на развитие нашей науки, в настоящее время недостаточно уже для уяснения совокупности известных нам фактов; оно стремится выразить относительную прочность известных степеней соединения, но при этом ограничивается только соединениями с так называемыми одноатомными элементами — водородом, галоидами, щелочными металлами и т. п., — не объясняя с достаточною полнотою и последовательностью образования соединений многоатомных элементов между собою, например с кислородом, азотом и др. Достаточно для убеждения в этом напомнить, что высшие кислородные соединения хлора более прочны, чем его низшие степени окисления, и не только в солях, но и в отдельности. Учение об атомности элементов есть естественное, хотя и формальное развитие типического представления и, как последнее, пригодно преимущественно для обобщения одних реакций замещения.

Если приложить вышеприведенную систему элементов к сравнению водородных их соединений, то оказывается для этих последних порядок обратный тому, который существует для кислородных соединений. Галоиды удерживают 1 пай водорода, кислород, сера и аналоги — 2 пая водорода, азот, фосфор и пр. — 3, углерод, кремний — 4, а для первых трех групп водородных соединений до сих пор неизвестно. По аналогии можно судить, что бор и алюминий могут образовать как выс-

шие степени соединения с водородом BH^3 и AlH^3 . В том различии, которое существует в степенях соединений элементов с кислородом и водородом, можно найти ключ к разрешению многих вопросов, рождающихся при сравнении элементов по их способности соединения. Так, углерод оказывается четырехатомным и по отношению к кислороду, и по отношению к водороду, следовательно он и элементы, стоящие с ним в одной группе, обладают четырехатомностью в высшей мере, чем другие элементы; оттого-то над углеродистыми соединениями столь явственно и можно развивать учение об атомности элементов, оказывающееся несостоятельным в применении к другим элементам. Углерод по отношению к водороду, кислороду, хлору и целому ряду других элементов четырехатомен, тогда как например азот по отношению к кислороду пятиатомен, а к водороду — трехатомен; сера в одном смысле двухатомна, в другом — шестиатомна. Этим, мне кажется, достаточно уясняются многие недоразумения в применении системы атомности элементов и полная применимость этого учения к рассмотрению углеродистых соединений. Углерод проявляется во всех своих соединениях с одною только атомностью, тогда как большинство других элементов изменяет эту атомность.

В том ряду идей, до которых касается это сообщение, мне кажется весьма важным тот факт, что хлористый алюминий в своей частице заключает Al^2Cl^6 , а не AlCl^3 , как хлористый бор BCl^3 , хотя окиси обоих суть R^2O^3 . По смыслу учения об атомности образование окисла Al^2O^3 может быть объяснено столь же просто, как и образование борного ангидрида, считая алюминий трехатомным. Но частичный состав хлористого алюминия, сопоставленный с частичным составом металлоорганических соединений алюминия, заставляет признать в алюминии более трех средств, потому что здесь связаны чем-либо (считая хлор одноатомным элементом) 2 атома алюминия, входящие в частицу его хлористого соединения. Если принять алюминий трехатомным, нельзя допустить, что два пая его Al^2 шестиатомны, если же признать а priori алюминий четырех- или пятиатомным (тогда Al^2 можно признать шестиатомным), то будет непонятно отсутствие предельных соединений. Итак мы впадаем в ряд противоречий. Для того чтобы объяснить подобного рода факты, необходимо или получить высшие степени соединения алюминия, или устранить, что мне кажется наиболее верным, представление об атомности элементов, т. е. резко и ясно определенной или ограниченной для всех случаев равной способности

к соединениям. Словом, мне кажется, что количества элементов, соединяющихся в частицы, подчиняются немногим, еще не формулированным, но очевидно простым и общим законам, не имеющим ничего общего с понятием об атомности элементов. При выводе этих законов необходимо будет принять во внимание ту связь между весом атомов и их способностью к соединениям, указание которой составляет предмет этой статьи.

В заключение считаю не излишним сделать вывод из всего сказанного:

1. Естественное распределение элементов по группам на основании величины их атомного веса отвечает тому количеству кислорода, которое могут удержать эти элементы в высших степенях своих соляных окислов.

2. Чем более вес атома элемента (в ряду несходных, но близких по величине атома, например Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl), тем больше кислорода и тем меньше водорода он может удерживать в своем соединении*.

3. Этим объясняется до некоторой степени способность азота и фосфора давать кислоты, отвечающие окислам R^2O^5 , серы и т. п. элементов RO^3 , и способность галоидов давать высшие, очень постоянные кислоты, отвечающие окиси состава R^2O^7 , что не предугадывается ныне распространенным представлением об атомности элементов.

4. Количество водорода, способного удерживаться элементами различных групп, представляет порядок, противоположный тому, в котором эти группы распределяются по отношению к соединению с кислородом; оттого становится понятным, что сера, с одной стороны, соединяется с тремя паями кислорода, а с другой, — только с двумя паями водорода. Углерод по соединениям с кислородом и водородом четырехатомен.

5. Таким образом должно допустить, что атомность элемента меняется не только в разных степенях его окисления, но и в соединениях его с различными элементами. А так как этим разрушается та простота воззрений, какая свойственна учению

* Между элементами с близкими величинами атомов существуют и такие, которые весьма близки между собою по химическим свойствам. Таковы например ряды церия (Ce, La, Di), палладия, платины и железа. Так, в последнем ряде мы имеем Cr = 52, Mn = 55, Fe = 56, Co = 59, Ni = 59,5. Хром составляет переход к Ti = 50 и V = 51, а никель к Cu = 63,4 и Zn = 65,2. Для этих рядов, имеющих особый самостоятельный интерес, заставляющий меня отложить замечания о них до другого раза, для этих рядов: чем меньше вес атома, тем более резко выражена способность образования высших прочных соляных окислов и кислот. Но достойна замечания последовательность в изменении этой способности, совпадающая опять с последовательным изменением в величине атомов.

об атомности элементов, то его должно считать неудовлетворительным во многих отношениях, а потому пригодным разве (и то временно) только для облегчения изложения некоторых фактов химии, но не для понимания причины химических явлений.

6. Атомный вес элементов, определяя их сходство и многие свойства, дает возможность предвидеть и формы атомных соединений, которые они образуют*. Химические свойства элементов суть периодические функции атомного их веса.

* Чтобы выразить это в наиболее резкой, хотя и совершенно гипотетической форме, я приведу следующий пример: натрий одноатомен; оттого он образует соединения Na^2O и NaOH ; пай его равен 23. Магний двухатомен и образует окисел вида MgO ; пай его равен 24. При этом с одним паем кислорода в окиси магния соединено 24 части этого элемента, точно так как в едком натре 23 части натрия и 1 весовая часть водорода. Магний эквивалентен водородистому натрию и даже равен с ним в весе. Точно так кальций имеет одинаковый вес (40) с водородистым калием KH ($39 + 1$) и подобно ему соединяется с 1 атомом кислорода. Это как будто бы показывает, что кальций есть соединение водорода с калием; увеличение в весе атома влечет за собою изменение в способности соединяться с другими элементами. Такое изменение после некоторого предела возвращается опять к первоначальной форме соединения, так что относительно способности образовывать известные атомные соединения существует та периодичность зависимости от атомного веса, которая оправдывается и в отношении к изменению многих других свойств элементов, что составляло предмет моего предшествующего сообщения, помещенного в I томе «Химического журнала».

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА.

3 декабря 1870 г.

4. Д. Менделеев сообщает видоизменение прежде предложенной им системы элементов, при котором она удовлетворяет условиям естественной системы. М. указывает место индия, церия, тория и урана в этой системе и на основании ее определяет свойства некоторых еще неизвестных элементов.

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕЕ К УКАЗАНИЮ СВОЙСТВ НЕОТКРЫТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Из лаборатории С.-Петербургского Университета

«Журнал русского химического общества», том III, стр. 25—56, 1871

Так как разделение элементов на основании электрических и металлических свойств, так же как и на основании способности разлагать воду, совершенно не удовлетворяет естественному сходству, существующему между многими из них, и так как деление элементов на основании их так называемой атомности основано на совершенно условных допущениях, а потому оно и соединяет нередко в одну группу столь различные элементы, как K, Na, Cl, F, то и должно считать предложенные до сих пор системы элементов как искусственные, т. е. основанные на одном или немногих признаках. Распределение элементов по величине их атомного веса в том виде, как оно было предложено мною в прошлом году, удовлетворяет требованиям более строгой системы, чем предшествовавшие; но однако оно представляло два важных недостатка: во-первых — тот, что часть элементов, а именно цери́товые элементы, уран и индий не находили надлежащего места в этой системе, а потому можно было думать, что принцип периодической зависимости свойств от величины атомного веса, лежащий в основе предложенной мною системы, не отличается тою общностью, какая должна составлять свойство принципов естественной системы, а во-вторых, в той форме, которая казалась мне тогда наиболее удобною для выражения всех соотношений, предложенное мною распределение элементов представляло близкое сопоставление таких двух групп элементов, как щелочные металлы и галоиды, которые по химическому характеру наиболее отличны между собою. Одни суть представители истинных металлов, а другие — самых резких металлоидов; одни соединяются с небольшим ко-

личеством кислорода, а другие — с значительным; одни образуют соединения с водородом, а другие не дают таких соединений. Эти два недостатка той системы элементов, которая была предложена мною первоначально, в настоящее время уже могут быть устранены с гораздо большею полнотою, чем то было возможно в прежнее время, и вследствие того есть возможность, применив те самые начала, которые изложены были в «Химическом журнале» за 1869 г., стр. 60, положить основание совершенно естественной системы элементов, указание существенных свойств которой и составляет предмет этой статьи.

Но прежде чем перейти к этому предмету, считаю не излишним упомянуть о том, что в моем сочинении «Основы химии», том II, стр. 383, я предложил изменение в атомном весе урана, а именно ныне принятый атомный вес его $U = 120$ мне кажется возможным и необходимым изменить в $U = 240$; тогда обыкновеннейшая форма урановых соединений U^2X^6 превращается в UX^6 , т. е. окись урана получает формулу UO^3 — такую же, как ангидриды хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот, с которыми окись урана представляет то сходство, что она дает соединение со щелочами, подобное щелочным солям, образованным названными кислотами, а именно — состава $K^2U^2O^7$ ($U = 240$), такого же как и $K^2Cr^2O^7$, или как $K^2Mo^2O^7$, или всего ближе к $K^2W^2O^7$. Правда, что эти щелочные соединения окиси урана весьма мало прочны и разлагаются легко кислотами, и UO^3 есть в то же время основание, но в этом отношении мы замечаем здесь то же уменьшение кислотного характера с возрастанием атомного веса, какое существует при переходе от хромовой и молибденовой кислот к вольфрамовой. В этом частном случае можно видеть только новое подтверждение того, что известная форма окисления представляет последовательное изменение химического характера от резких кислот к основаниям и обратно; так например в SiO^2 ясно видны кислотные свойства и незаметны основные; в TiO^2 уже гораздо яснее проявляются свойства основные, а в ZrO^2 уже мало заметны кислотные свойства, и окись циркония в самом деле с трудом разлагает угленатровую соль при сплавлении с нею; вода совершенно отнимает натр из этого сплава, а с кислотами ZrO^2 образует уже прочные соли. Точно так же последовательно, идя в ряду окислов P^2O^3 , As^2O^3 , Sb^2O^3 , Bi^2O^3 , мы переходим по мере возрастания атомного веса элемента от кислотных окислов к основным. Относительное, или процентное, содержание кислорода в окисле уменьшается, и он приобретает вместо кислотного основной ха-

ракти, а потому основные свойства окиси урана при той формуле, которая, по моему мнению, принадлежит этому веществу, UO^3 , не должны служить препятствием для предлагаемого изменения в атомном весе урана. Но конечно полная уверенность в справедливости этого предположения относительно урана может быть получена только тогда, когда теплоемкость этого металла или изоморфизм его соединений, или плотность паров одного из них будут установлены с достоверностью, чего я предполагаю со временем достичь. Первые опыты, сделанные в прошлом году г. Бауером в нашей лаборатории и направленные на получение сплавленного металлического урана, были безуспешны. Уран в том порошкообразном виде, в каком его получил и описал первоначально Пелиго, получается весьма легко; но впоследствии Валансьен и Пелиго показали, что уран может быть сплавлен в однородный металл, и образец такого металла я сам видел на парижской выставке в 1867 г. у г. Менье. Попытки получения сплавленного урана, произведенные г. Бауером несколько раз и согласно тому описанию, которое дают Валансьен и Пелиго, были безуспешны. Уран не сплавлялся, а с порошкообразным ураном я не решился еще делать определений теплоемкости, потому что такой порошкообразный металл не представляет ручательства чистоты*. Из группы церитовых металлов лучше других определен торий. Окиси этого очень редкого элемента придают формулу магнезии, ThO , причем пай тория = 116. Но так как Хидениус и Де-ля-Фонтен (1863) получили для тория ряд двойных фтористых солей, таких же как и для циркония, и так как хлористый торий летуч, как и хлористый цирконий, хотя и труднее его, и так как между торием и цирконием существует несомненное сходство химического характера, то формулу окиси тория должно изменить сообразно с тем изменением, которому подвергается формула окиси циркония. Эта последняя, как известно, должна быть приведена в соответствие с формулою кремнезема, потому что цирконий, как и кремний и титан, образует ряд изоморфных фтористо-щелочных солей, исследованных столь тщательно Мариньяком, а потому пай тория должен быть увеличен вдвое $Th = 232$, и тогда формула окиси тория будет ThO^2 . При этом пай тория и при этой формуле его окиси торий становится в системе эле-

* В письме к г. Менье я обращался с просьбою выслать, если возможно, некоторое количество сплавленного металла и к сожалению получил ответ, что весь бывший в его распоряжении металл был уже к началу 1870 г. роздан разным лицам.

ментов отлично в ряд титана и циркония. При этом изменении торий и уран делаются элементами с самым высоким атомным весом между всеми, донные известными.

Затем следуют церитовые металлы — церий, лантан и дидим — и гадолиниты — иттрий и эрбий, — а может быть и тэрий. Из этих пяти или шести металлов только один хорошо и подробно исследован, а именно церий, не только в свободном состоянии, но также и в разнообразных солях и степенях соединения. Всем обыкновенным основным окислам этих металлов придают формулу магнезии RO , хотя на это и нет особых доказательств. Случаи изоморфизма с положительностью ни разу не были исследованы. Так как при этой формуле основных окисей и при соответственных атомных весах* этих металлов нет возможности поместить их в системе, не разрушая ее стройности, то можно думать, что по крайней мере для некоторых из них необходимо произвести изменение в формуле окисей. Это касается особенно церия, для которого точность в определении величины эквивалента уже достаточно велика, тогда как для лантана, дидимия, иттрия и эрбия и до сих пор есть еще сомнение не только в точности величины их эквивалента, но даже и в некоторых свойствах тех окисей, которые они образуют. В особенности важно было бы убедиться в том, окисляются ли и не подвергаются ли раскислению обыкновенные, основные окислы, образованные этими металлами. Пока не восполнятся недостающие сведения, относящиеся до этих металлов, нет возможности придать их окисям надлежащей формулы и дать им место в системе элементов. Относительно же церия сведения уже весьма выработаны и потому-то я предложил на основании совокупности сведений, относящихся до этого металла, изменение в формуле окислов церия, о чем более подробную статью и представил недавно в здешнюю Академию наук. Предложенное мною изменение состоит в том, что закиси церия SeO должно придать формулу глинозема Se^2O^3 , тем более что высшая степень окисления церия при нынешнем его лае представляет формулу промежуточных окисей Se^3O^4 , а между тем она способна, как простые окиси, давать солеобразные тела. При том изменении, которое предложено мною для церия, эта окись получает простую формулу SeO^2 . При этом атомный вес церия из 92 изменяется в $Se = 138$, и тогда церий

* $Se = 92$ (Герман, Бунзен, Рамельсберг и др.), $La = 93,6$ (Герман, Бунзен, Мариньяк, Рамельсберг, Чуднович), $Di = 95,8$ (Мариньяк и др.), $Yt = 61,7$ (Бунзен, 75, Де-ля-Фонтен), $Er = 112,6$ (Бунзен).

хорошо становится в систему элементов. Такое изменение оказалось довольно хорошо согласующимся с определенной мною теплоемкостью металлического церия, полученного с завода Шухарда в Герлице. Относительно подробности тех следствий, которые вытекают из такого изменения в атомном весе церия, ссылаюсь на статью, представленную в Академию и печатаемую в ее бюллетенях.

Затем остается еще один элемент, не подходящий под систему, прежде мною предложенную, а именно — индий. На основании краткого извлечения из моей статьи, помещенного редакцией журнала «*Zeitschrift für Chemie*» 1869 г., Лотар Мейер («*Ann. d. Chemie u. Pharm.*», VII Supplementband, 1870, p. 354) уже предложил изменить атомный вес индия, придавши его окиси формулу In_2O_3 , и упоминает о том, что тогда удельный объем индия, как и его атомный вес, сделается средним между удельным объемом кадмия и олова. Независимо от него я сделал то же самое предположение и только что приступил к определению теплоемкости этого металла для проверки такого представления, как получил сведения о статье Бунзена, появившейся в сентябрьской книжке *Анналов Поггендорфа* за 1870 г. В этой статье Бунзен предложил новый и весьма изящный способ калориметрических исследований посредством измененного им ледяного калориметра, и для испытания применимости этого прибора он определил теплоемкость некоторых металлов, между прочим рутения и индия, которых теплоемкость до тех пор была неизвестна. Число, полученное им, а также и то, которое найдено мною, показывает, что атомный вес индия должен быть изменен, согласно чему формула окиси индия превращается в In_2O_3 , причем пай индия из 75,6 превращается в $\text{In} = 113$. Это подтверждение теоретического заключения, основанного чисто на допущении той периодической зависимости свойств от атомного веса элементов, которая была положена мною в основание системы элементов, утверждает меня еще более в уверенности относительно справедливости начала периодичности. Полагаю даже, что закон периодичности (т. е. периодической зависимости в изменении свойств элементов от их атомного веса) дает нам новый способ определения величины атомного веса элементов, потому что вот уже на двух примерах, а именно над индием и церием, оправдались те предположения, которые выведены были на основании закона периодичности. Это приобретение кажется мне тем более существенным, что до сих пор средствами или критериями для суждения о вели-

чине атомного веса элементов были только способы чисто физические, а именно: определение плотности паров, теплоемкости и изоморфизма, а та, периодическая зависимость, которая лежит в основе предлагаемой мною системы, основывается исключительно на чисто химических данных, т. е. на определении величины эквивалента и на указаниях, доставляемых изучением химического характера как самого элемента, так и его соединений.

Когда таким образом (определением места U, Th, Ce, In) устранилось важнейшее препятствие для применения начала периодичности ко всей совокупности элементов, я считал полезным попытаться вновь переработать предложенную мною систему элементов, и предлагаемая таблица выражает результаты этой попытки в том виде, в каком теперь представляется дело. Осмеливаюсь назвать предлагаемую ныне систему — естественною системою элементов, потому что сравнения, уже сделанные мною относительно множества более или менее точно наблюдаемых признаков не только элементов, но и разнообразных их соединений, показали мне, что ни в одном случае не встречается ни одного существенного препятствия для применения этой системы к изучению свойств элементов и их соединений, а напротив того многие свойства элементов и их соединений при этой системе получают ясную, а иногда и неожиданную простоту и последовательность. Следующее затем изложение основных свойств предлагаемой системы я считаю, так сказать, программю для дальнейших, более подробных исследований, касающихся этого предмета, и думаю, что будет возможно распространить и применить эту систему и к изучению многих новых еще мало наблюдаемых отношений элементов.

Прежде всего в основании системы лежит распределение элементов по величине их атомного веса. Начиная от водорода и кончая ураном, мы располагаем все элементы в арифметическом порядке по величине их атомных весов; при этом тотчас замечается периодичность и притом двоякого рода: начиная от лития до натрия, калия и т. д., через семь элементов повторяется та же последовательность в общем химическом характере, а именно сперва идут металлы все высшей и высшей атомности, а потом металлоиды или по крайней мере металлы, способные образовать кислоты все меньшей и меньшей атомности. На основании этого составляется для элементов семь групп или семь семейств, которые обозначены в таблице римскими цифрами. Но кроме этой периодичности, на ко-

	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII переходя к группе I
Типичные элементы	H = 1							
Первый период {	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
»	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
Второй период {	2-й K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 50?	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
»	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
Третий период {	4-й Rb = 85	Sr = 87	(Yt = 88?)	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 104, Ag = 108
»	(Ag = 109)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 128?	J = 127	
Четвертый период {	6-й Cs = 133	Ba = 137	— = 137	Ce = 138?	—	—	—	—
»	—	—	—	—	Ta = 182	W = 184	—	Os = 192, Ir = 198? Pt = 197, Au = 197
Пятый период {	9-й (Au = 197)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
»	—	—	—	Th = 232.	—	U = 240	—	
Высшая соляная окись	R ₂ O	R ₂ O ₃ или RO	R ₂ O ₃	R ₂ O ⁴ или RO ²	R ₂ O ⁵	R ₂ O ⁶ или RO ³	R ₂ O ⁷	R ₂ O ⁸ или RO ⁴
Высшее водородное со- единение			(RH ³)	RH ⁴	RH ⁵	RH ⁶	RH	—

торую я обратил внимание и в первой своей статье и которую особенно развил в статье, помещенной в декабрьской книжке «Русского химического журнала» за прошлый год, существует еще периодичность другого рода: после каждого двух таких периодов или строк встречается ряд элементов, которые отнесены к VIII группе. В периоде, начинающемся с натрия, нет VIII группы, но в периоде, начинающемся с калия, есть; точно так же в следующей строке нет группы, соответствующей железу, а в строке, соответствующей рубидию, есть такая группа; точно так и во всех строках, обозначенных четными арабскими цифрами в предлагаемой таблице, есть VIII группа, а в рядах, обозначенных нечетными цифрами, нет членов в этой VIII группе. Таким образом одна четная и одна нечетная строки вместе с одним рядом элементов, помещенных в VIII группе, образуют один б о л ь ш о й п е р и о д, повторяющийся по крайней мере 3 раза в известных ныне элементах. Если в периоде первого ряда существует только 7 членов, то в периоде второго ряда должно считать по крайней мере 17 членов, потому что в VIII группе находится по крайней мере 4 члена, но из них последний член (а именно Cu, Ag, Au) составляет переход к следующей строке и может быть помещен в первой группе следующей строки, как это и обозначено для меди, серебра и золота в предлагаемой таблице. При этом должно обратить внимание на то, что члены этой VIII группы, а именно — металлы, сходные с железом Fe, Co, Ni, а также легкие платиновые металлы Ru, Rh, Pd и тяжелые платиновые металлы Os, Ir, Pt, все эти металлы представляют множество общих свойств. Это видно даже в том, что они одни только пропускают водород чрез свои поры; как видно из замечательных исследований Де-Вилля, Грема и Рауля, они обладают в высшей мере способностью образовывать аммиакальные соединения особого характера, столь характерные для кобальта, и им свойственно также образовывать двойные синеродистые соединения и кислоты, столь характерные опять-таки для платины и для железа; им принадлежат близкие и притом малые объемы атомов, а именно: для элементов железной группы около 7,1; для легких платиновых металлов 9,1, а для тяжелых платиновых элементов около 9,4; наконец их атомные веса находятся приблизительно в простом между собою отношении, что давно уже замечено Клаусом между легкими и тяжелыми платиновыми металлами. Атомные же веса железа, никеля и кобальта находятся в таком же почти отношении к атомным весам палладия и его аналогов, как эти последние относятся к платине

и ее аналогам. Эта естественность VIII группы и отсутствие ее в нечетных рядах элементов заставляют утверждать, что кроме семерного периода существует еще и период, состоящий из двух рядов элементов и содержащий около 17 членов*. Вследствие того два соседних ряда элементов, расположенных в четных и нечетных строках, должны представлять между собою некоторое характерное различие, и это заключение действительно подтверждается разительным образом во всей совокупности свойств элементов, принадлежащих к четным и нечетным строкам или рядам. Элементы четных рядов образуют наиболее энергические основания, и притом основная способность для них возрастает в данной группе по мере увеличения величины атомного веса. Известно, что цезий более электроположителен и образует основание более энергическое, чем рубидий и калий, как показал это Бунзен в своих исследованиях этого металла; относительно бария, стронция и кальция это известно каждому по давнему знакомству с соединениями этих элементов. То же повторяется и в такой же мере при переходе в IV группе от тория к церию, цирконию и титану, как видно по таблице, а также и при переходе от урана к вольфраму, молибдену и хрому, о чём было уже говорено выше. Эти металлы четных рядов характеризуются ещё и тем, что для них неизвестно ни одного металлоорганического соединения, а также ни одного водородистого соединения, тогда как металлоорганические соединения известны почти для всех элементов, расположенных в нечетных рядах. В первом ряду известны подобные соединения и для магния, и для алюминия, и для кремния, фосфора, серы и хлора, тогда как для элементов второго ряда ни для одного не получены еще металлоорганические соединения. Попытки Кагура и Буктона получить титановоэтиловые соединения были, как известно, вполне безуспешны; хотя хлористый кремний и хлористый титан и по своей формуле и по отношению к воде, равно как по множеству других свойств столь сходны между собою, в отношении к цинкэтилу они резко различаются, а именно, хлористый кремний легко дает с ним кремнеэтил, тогда как хло-

* Существование этого-то периода и заставило меня в моей первой статье придать предложенной мною системе тот вид, под которым она наиболее известна, о чем я подробнее и говорю в Русском химическом журнале, 1869 г., стр. 69—73. То что тогда составляло для меня некоторое затруднение, то ныне и служит главною причиною общности системы. Вероятно, что существует еще и большой период, состоящий из четырех рядов; оттого сходство Mo — W, Nb — Ta, Sb — Bi, Sn — Pb, Pd — Pt и пр. особенно велико.

ристый титан не вступает в такое с ним двойное разложение*. Это различие простирается до самых последних членов а именно в девятом ряде и ртуть, и свинец, и висмут переведены в металлоорганические соединения. Для таллия по крайней мере известно эфирное соединение, отвечающее низшей степени окисления, и можно думать, что ни уран, ни тантал, ни вольфрам, так же как ни церий, ни цирконий, ни молибден не дадут металлоорганических соединений, подобно тому как это не происходит с титаном. Напротив того, индий и таллий, относясь к нечетным рядам, конечно дадут металлоорганические соединения: InEt^3 , TlEt^3 , изучение которых было бы интересно для разрешения сомнений в формуле алюминийэтила. Такое, на первый раз кажущееся странным, различие элементов четных и нечетных рядов основывается однако при рассмотрении системы, предложенной в прилагаемой таблице, на следующем простом соображении: элементы нечетных рядов относительно ближайших элементов той же группы, но принадлежащих к четным рядам, оказываются более кислотными, если можно так выразиться, а именно, натрий и магний образуют основания менее энергические, чем кадий и кальций; серебро и кадмий дают основания и подавно еще менее энергические, чем цезий и барий. В элементах нечетных рядов основные способности различаются гораздо менее при возрастании атомного веса, чем в элементах четных рядов. Окись ртути, правда, вытесняет окись магния из растворов, окись таллия конечно образует основание, более энергическое, чем окись индия и алюминия, но все же это различие в основных свойствах не столь резко, как между барием и кальцием и цезием и кадмием. Это особенно справедливо для элементов последних групп из нечетных рядов. Кислоты, образованные фосфором, мышьяком и сурьмою, а также серою, селеном и теллуром, весьма сходны между собою при одинаковости состава; только прочность высших степеней окисления с возрастанием атомного веса здесь, как и во всех других рядах, уменьшается, а кислотный характер изменяется весьма мало. Перекись свинца PbO^2 разлагается несравненно легче, чем SnO^2 , и образует кислоту, явственно более слабую, чем оловянная кислота, совершенно точно так, как Ti^2O^3 относится к окиси индия; поэтому для индия и должно ожидать хотя мало прочного, легко окис-

* Конечно тогда происходит восстановление, TiCl^4 раскисляется. Я предполагаю для полного убеждения повторить эти опыты, а также и попытки получения титанового эфира, предполагая действовать TiO^4 на этилат натрия. Полезно также произвести наиболее критический опыт: сравнить действие кадия на цинкэтил с известным действием на него натрия.

ляющегося, но все-таки могущего существовать основного окисла состава такого же, как и низшая степень окисления таллия, а именно $\text{In}^{\circ}\text{O}$. Для алюминия эта степень окисления может быть даже вовсе и не существует, хотя он и помещается в той же группе, к которой относятся два предыдущих элемента. Окись ртути раскисляется гораздо легче, чем стоящие в нечетных рядах в той же группе окиси кадмия, цинка и магния. Совершенно те же отношения свойств представляют и теллуровая, селеновая и серная кислоты; первые способны раскисляться, выделяют хлор из хлористого водорода весьма легко, тогда как серная кислота раскисляется с гораздо большим трудом. Точно так как SO^2 восстанавливает окисленные соединения селена и теллура, так низшая степень окисления олова восстанавливает перекись свинца. По той же причине висмутовая, сурьмяная и мышьяковая кислоты действуют окислительно, что несвойственно фосфорной кислоте, и кислотные свойства висмутовой кислоты конечно менее обозначены, чем такие же свойства у мышьяковой или фосфорной кислот. Это видно из того, что Bi^2O^3 есть основание, хотя и не энергическое, тогда как P^2O^3 основными свойствами, сколько то известно, не обладает. В элементах четных рядов способность раскисляться повидимому гораздо меньше развита, даже для высших членов данной группы, чем для элементов нечетных рядов, и кажется, что в этом отношении здесь замечается обратный порядок, т. е. элементы с высоким атомным весом образуют высшие степени окисления, более прочные, чем те, которые образуются элементами, стоящими в той же группе, но имеющими меньший атомный вес; так, UO^3 раскисляется затруднительнее, чем WO^3 , а MoO^3 раскисляется еще легче; легче же всех подвергается раскислению CrO^3 . Так точно ниобиевая и ванадиевая кислоты раскисляются легче, чем танталовая, а церий и титан (вероятно также и цирконий) раскисляются из своих окислов RO^2 легче*, чем торий ThO^2 . Но восстановление низших степеней окисления до металла повидимому и здесь подчиняется тому же свойству, какое замечается и во всех элементах, а именно, более тяжелые элементы легче раскисляются до металла, чем соответствующие им более легкие элементы. Это видно в особенности из ряда Th, Ce, Zr, Ti, потому что в этом ряду торий давно уже известен в отдельности и повидимому легко получается в свободном со-

* Можно думать, что над некоторыми из церитовых металлов повторяется то же, что было с пеллоповой кислотой, т. е. что они окажутся низшими прочными степенями окисления других элементов той же группы. Вообще опыты восстановления и окисления церитов заслуживают подробного ознакомления.

стоянии, тогда как титан и лантаны еще мало известны в свободном состоянии. Поэтому-то есть больше надежды получить металлический тантал, чем ниобий или ванадий. Хром, как известно, очень трудно получается в свободном состоянии, тогда как молибден и вольфрам весьма легко получаются в этом виде. В самой же резкой форме это заметно в VIII группе.

Сверх этих, если можно так назвать, качественных отношений элементов и их соединений, естественность группировки определяется и многими точно выраженными количественными отношениями. Так, все элементы I группы, как из четных, так и из нечетных рядов образуют высшую степень окисления состава R^2O ; хлористые соединения их RCl ; водородистых соединений не дают. Элементы II группы образуют окислы состава RO , а хлористые соединения RCl^2 ; элементы III группы образуют окислы состава R^2O^3 , а высшие хлористые их соединения имеют состав RCl^3 ; этот последний состав отвечает вполне частичной формуле хлористого бора BCl^3 . Хлористый алюминий, как известно из определений Де-Вилля, имеет частичный состав Al^2Cl^6 . Это повидимому нарушает стройность тех отношений, которые здесь высказываются, но в действительности здесь нет никакого отступления от периодичности, выражаемой предлагаемою системою, потому что этот частичный состав хлористого алюминия есть не что иное, как полимерная форма хлористого соединения RCl^3 . По частичному составу хлористого алюминия думают заключать, что алюминий есть элемент четырехатомный, как углерод, и полагают, что хлористый алюминий составлен, как C^2Cl^6 , т. е. представляет гомологическую форму несуществующего соединения $AlCl^4$; но если можно предположить эту последнюю форму, то отчего же не предположить и формы $AlCl^3$? Нам кажется последнее предположение еще более вероятным, чем то первое, которое считает алюминий четырехатомным, и вот именно на каких основаниях: сравнивая летучий борный ангидрид с нелетучим и неплавким глиноземом и в особенности сравнивая газообразный ангидрид CO^2 с нелетучим SiO^2 , можно ясно видеть, что в элементах первого ряда сравнительно с тем рядом, который назван типическим, существует, даже при полном равенстве состава соединений, гораздо более развитая способность к полимерным соединениям, потому что соединения углерода при равном составе с соединениями кремния, как это видно из исследования Фриделя и Ладенбурга, имеют близкую температуру кипения и близкие частичные объемы, следовательно и SiO^2 должно было бы представлять объем и темпера-

туру кипения, близкие к тем, которые свойственны CO_2 ; так как этого нет, то нельзя себе объяснить подобного различия чем-либо иным, как существованием в SiO_2 способности к полимерии, несуществующей в CO_2 . Частичная формула кремнезема вероятно весьма велика, чему доказательство мы видим в том, что кремнезем легко становится в своем гидрате коллоидным телом, а коллоидами являются вещества только с высоким весом и большим частичным объемом. Доказательством полимерии служит также и то обстоятельство, что кремнезем образует разнообразные степени соединений, т. е. различные так называемые поликремнезые кислоты, что несвойственно в такой мере угольной кислоте. Подобное же отношение встречается при сравнении легколетучей азотной кислоты HNO_3 с труднолетучей метафосфорной кислотой HPO_3 ; для последней исследования Розе и Флейтмана заставляют допустить несколько полимерных форм и вероятно согласно предположению Лорана существует и несколько полимерных форм кремнезема, а что такое предположение в действительности близко к делу, тому подтверждением, по моему мнению, служит еще один факт, который мало замечен, насколько то мне известно, а наблюден уже давно Мичерлихом. Плотность паров мышьяковистого ангидрида заставляет придать ему частичный состав As_4O^6 , а не тот обыкновенный, каким его изображают, придавая формулу As_2O_3 . Способность к полимеризации, развитая столь резко в нетипических элементах, определяет конечно и способность многих их соединений вступать в дальнейшие присоединения, хотя бы вещество находилось в так называемой предельной форме соединения. Известно, что SiCl_4 , так же как и PCl_5 , TiCl_4 и т. п., вступают во многие разнообразные соединения друг с другом и с различными хлористыми соединениями. Хлористый алюминий обладает этою способностью в значительной мере; он соединен не только с PCl_5 , POCl_3 и NaCl , но и со многими другими хлористыми соединениями, и мне кажется наиболее просто представлять при этом дело в следующем виде: AlCl_3 способен соединяться с различными хлорангидридами, например с POCl_3 , и в такой же мере на основании тех же сил соединяется и сам с собою, т. е. полимеризует, образуя $\left. \begin{matrix} \text{AlCl}_3^6 \\ \text{AlCl}_3^3 \end{matrix} \right\}$, т. е. Al^2Cl_6 , подобное $\left. \begin{matrix} \text{POCl}_3^6 \\ \text{AlCl}_3^3 \end{matrix} \right\}$.

В этом отношении особенно поучителен тот факт, который в недавнее время наблюдал г. Густавсон, но еще не опубликовал. Он нашел, что хлористый бор с большою энергиею соединяется с хлорокисью фосфора, образуя $\text{BCl}_2\text{POCl}_3$, т. е. дает соединение

такого же типа, как и хлористый алюминий. Другой род доказательства справедливости того предположения, что алюминий образует соединения типа AlX^3 , а не только Al^2X^6 , состоит в том, что, изображая соединения алюминия в виде формул типа Al^2X^6 , мы замечаем всегда, что количество присоединяющейся воды есть величина четная, а потому все формулы водных соединений этого типа будут $Al^2X^6 \cdot 2nH^2O$, делимы на 2 и тогда представятся в виде $AlX^3 \cdot nH^2O$. То же относится и ко всем обыкновеннейшим соединениям алюминия как основания; например формула квасцов может быть представлена как $KAlSi^3O^8 \cdot 12H^2O$, а полевого шпата — $KAlSi^3O^8$ и т. п. На основании этих соображений естественность сопоставления алюминия и бора в одну группу подтверждается, а не отрицается существованием Al^2Cl^6 *.

Элементы следующей затем IV группы образуют не только высшие степени окисления общего вида RO^2 , но также и хлористые соединения состава RCl^4 и водородистые соединения RH^4 . Что касается до последних, то они получены в этой группе только для углерода и кремния, и если есть вероятность получения водородистых соединений, то в гораздо большей мере для олова и свинца, чем для титана, циркония, церия и тому подобных, судя по причинам, изложенным выше, так как первые элементы этой группы относятся к нечетным, а вторые — к четным рядам. Относительно этого ряда весьма важно заметить то, что для него одного и ни для каких других рядов не повторяется такая одинаковость атомного состава как кислородных соединений RO^2 , так и хлористых RCl^4 и, что всего важнее, водородистых RH^4 . Для всех других групп существует различие в способности элементов к соединению с водородом и кислородом, а элементы этой группы оказываются четырехатомными как по отношению к кислороду, так и в отношении к хлору и водороду, этилу и т. п. Это весьма важно для объяснения той применимости учения об атомности элементов к рассмотрению углеродистых соединений, которая и составляет главную опору этого учения. Сера соединяется с H^2 и O^2 , а потому ее рассматривают как двухатомную и шестиатомную. Углерод, как и кремний, оказывается и по водороду и по кислороду одинаково четырехатомным, а потому и можно было представить себе, что атом элемента обладает некоторым постоянным числом сродств, которыми он способен удерживать атомы других элементов. Но это неприменимо ни к какой другой группе элемен-

* Можно думать, что плотность пара хлористого алюминия при некоторой возвышенной температуре будет соответствовать $AlCl^3$.

тов кроме IV. Элементы первых групп вовсе неспособны давать водородистых соединений, элементы последних групп представляют высшие формы кислородных соединений, чем водородных (см. таблицу), и притом способность соединения с водородом и кислородом изменяется совершенно правильно, так что при возрастании способности соединяться с кислородом уменьшается способность к соединению с водородом. Может ли быть поэтому речь об атомности элементов, как о присущем им свойстве удерживать определенное число атомов других элементов, когда эта способность правильно меняется в отношении к разным элементам при переходе от элементов одной группы к другой? Ревностные последователи учения об атомности элементов конечно ссылаются в применении этого учения к рассмотрению неорганических соединений на тот факт, что количество кислорода не подлежит какой-либо строгой законности; кислород может присоединяться к веществу, не меняя, говорят они, его строения, потому что кислород двухатомен и может присоединяться к каждой группировке, и потому хотя хлор с водородом и образует насыщенное соединение HCl , тем не менее он может, говорят они, образовать соединение HClO_4 потому только, что кислород двухатомен и, так сказать, втиснут между связанными хлором и водородом. Но если бы присоединение кислорода действительно не определялось основными свойствами тех элементов, с которыми он соединяется, а только способностью кислорода по его двухатомности входить во всякое соединение, то нельзя было бы заметить никакой стройности в образовании окисленных соединений элементов, а между тем, как видно из таблицы, выражающей естественную систему элементов, такая правильность в присоединении количества кислорода совершенно согласуется с правильностью в присоединении водорода, а потому нет никакого права отдавать предпочтение водородным соединениям пред кислородными, и если по водороду хлор одноатомен, то по кислороду он семиатомен. Хотя углерод и можно считать четырехатомным во всех его соединениях, но элементам всех других групп нельзя приписывать постоянной атомности, т. е. определенной способности удерживать только данное число атомов или эквивалентов других элементов. А если так, то серу должно представлять, употребляя обычное название, двухатомною по отношению к водороду и шестиатомною по отношению к кислороду; и потому в каждом данном случае должно разбирать, с чем связана сера: если с кислородом, то нужно приписывать ей шестиатомные свойства, с водо-

родом — двухатомные [свойства]. Собственно говоря, и такое изменение учения об атомности недостаточно для выражения всей совокупности добытых сведений, потому что в соединениях серы с углеродом нельзя считать серу ни двух-, ни шестиатомною, и относительно каждого элемента придется тогда изучить и определить отдельно атомность каждого простого тела. Так и поступают некоторые в применении учения об атомности элементов к изложению совокупности химических сведений. Они не считают атомность элемента постоянной, а изменяют ее сообразно со степенями соединения. Так например иные признают, что сера бывает одно-, двух-, четырёх- и шестиатомна, а кислород является в форме элемента одно- и двухатомного и т. п. Но в таком случае под названием атомности не подразумевается конечно никакого определенного понятия, отличающегося сколько-либо от простого понятия о законе кратных отношений. Если хлор счесть одно-, двух-, ... семиатомным, то конечно нельзя уже будет видеть в атомности элементов какое-либо постоянное их свойство. Эти замечания сделаны мною ради того, чтобы содействовать приведению учения об атомности к тому состоянию, какое должно принять оно при знакомстве с соединениями других элементов кроме углерода. Дальнейшая разработка идей этого рода должна оказать, по моему мнению, плодотворное влияние на развитие современных химических сведений, потому в наших мыслях, стесненных ограниченным представлением об атомности элементов, нередко слагаются совершенно искусственные представления об обыкновеннейших химических соединениях и чрез то закрываются глаза на те аналогии, которые без предвзятых идей, вносимых учением об атомности, становятся очевидными при современном состоянии сведений.

В V группе находятся элементы, образующие с водородом RH^3 , с хлором — в пределе RCl^3 , а с кислородом — окислы R^2O^3 . Все элементы этой группы способны давать низшие степени окисления типа RX^3 , соответствующего водородному соединению. В следующей затем VI группе находятся элементы, образующие с водородом соединения типа RH^2 , а с кислородом RO^3 . Эти последние суть ангидриды более или менее энергических кислот, и для всех элементов этой группы известны разные степени соединения, в особенности типов RX^2 и RX^4 ; так, сера дает SCI^2 , селен, а в особенности теллур, — $TeCl^4$, а вольфрам даже и WCl^6 . В VII группе находятся элементы, дающие с водородом соединения RH , а с кислородом — разные степени соединений, высшая форма которых есть R^2O^7 .

Во всех группах указанные свойства ясно развиты в типических элементах, обладающих наименьшим атомным весом, только для кислорода неизвестна форма, имеющая состав OO^3 , да для фтора нет R^2O^7 . Судя по исследованиям Сорэ, озон имеет состав O^3 , а не O^4 , но может быть, что озон в действительности и обладает этою последнею формулою. Кислород с хлором дает, как и сера, OCl^2 и никакой высшей степени соединения с хлором не образует, т. е. не дает OCl^4 , как сера не дает SCl^4 . Что касается до фтора, то судя по его сходству с кислородом и судя по тем опытам получения фтора, которые показывают выделение его вместе с кислородом, можно думать, что он вовсе не образует или образует весьма непрочные соединения с кислородом. Наконец, в элементах VIII группы замечается характерная способность к образованию непрочных соединений с водородом. Эти соединения не походят на обычные водородные соединения, не летучи, легко разлагаемы, и ни одно из таких соединений до сих пор не получено в форме вещества совершенно определенного состава. Вероятно, что в пределах водородные соединения этих элементов будут иметь состав RH (может быть R^2H), потому что такова последовательность в изменении состава водородистых соединений предшествующих групп. Это предположение можно подтвердить проще всего исследованием водородистой меди, а водородистый палладий, судя по исследованиям Грема, подходит к формуле средней между PdH и Pd^2H (по опыту около 0,73% H, а по формуле Pd^2H следует около 0,5%). Можно ждать также подобных же соединений для золота и серебра, так как они соответствуют меди, судя по аналогиям, выставляемым системою. Это последнее сходство меди, серебра и золота проявляется уже в том, что все три элемента образуют как низшую степень соединения окисел R^2O и соответственное ему хлористое соединение RCl , в воде нерастворимое, растворяющееся в соляной кислоте, аммиаке, серноватистонатриевой соли, синеродистом калии и т. п. Что касается до окислов металлов VIII группы, то между ними известна одна и притом единственная форма высшей степени окисления, не встречающаяся ни в какой другой группе, а именно так называемый осмовый и рутеновый ангидриды, состава OsO^4 и RuO^4 , для других же элементов высшей формой окисления служат типы RX^6 , а именно — для железа, родия и иридия, или форма RX^4 — для платины, палладия и кобальта. Все же элементы этой группы способны образовать притом разные степени окисления.

Итак при той последовательности в изменении свойств, какая замечается в членах одной группы с возрастанием атомного веса и сообразно различию четных и нечетных рядов, замечается однако много и общих свойств, принадлежащих всем элементам, отнесенным к одной из вышеуказанных восьми групп элементов, так что сходство каждого элемента выражается его местом в горизонтальных и вертикальных рядах. Эту двоякую сходственность элементов я предлагаю назвать их атоманалогией. Так, цирконий представляет атоманалогию с Ti, Ce, Th, потому что находится с ними в одном вертикальном ряде и представляет много сходного, а также с Sr (Yt?), Nb, Mo, потому что имеет близкий к ним пай и сходство в свойствах соединений. Природные спутники обыкновенно суть атоманалоги.

Естественность всей системы, построенной на началах периодичности и атоманалогии, выражается еще и в следующих отношениях: удельные объемы (а также и другие физические свойства) как самих элементов, так и их окислов, хлористых, металлоорганических соединений и солей представляют правильность в изменении, сообразную с распределением элементов по группам и рядам.

Так называемые молекулярные соединения, а преимущественно соединения с кристаллизационною водою, аммиаком и другими солями, образуемые элементами, представляют также много правильных отношений, сообразных с распределением элементов по группам и по рядам.

Разности в величине атомных весов соседних элементов представляют последовательную изменяемость, в которой можно проследить периодичность; это дает возможность теоретически исправить атомные веса тех элементов, которые определены с малою точностью в настоящее время. Эти и некоторые другие выводы, основанные на предлагаемой здесь системе элементов, составят предмет других моих сообщений, а теперь я желаю для дальнейшего уяснения дела высказать некоторые заключения относительно свойств как химических, так и физических тех элементов, которых недостает еще в системе и которые еще не открыты, но которых открытие весьма вероятно. Я думаю, что мы не имели до сих пор никакой возможности предвидеть отсутствие тех или других элементов, потому именно, что не имели никакой строгой для них системы, а тем более не имели поводов предсказывать свойства таких элементов. Составлявшиеся системы ограничивались одним приведением в некоторый порядок известных или

открытых элементов. С указанием периодической и атомологической зависимости между весом атома и свойствами всех элементов оказывается возможным не только указать на отсутствие некоторых из них, но даже определить и с большею уверенностью и положительностью свойства этих, еще ныне неизвестных, элементов; можно указать их атомный вес, плотность в свободном состоянии или в форме окисления, кислотность или основность степеней окисления, способность к раскислению и образованию двойных солей, обозначить при этом свойства металлоорганических и хлористых соединений данного элемента, даже есть возможность описать и свойства некоторых соединений этих неизвестных элементов с гораздо большими еще подробностями. Решаюсь сделать это ради того, чтобы хотя современем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании всего этого исследования.

В ряду наиболее обыкновенных элементов яснее всего поражает недостаток большого числа аналогов бора и алюминия, т. е. элементов, относящихся к III группе, а именно несомненно, что недостает элемента из этой группы, следующего тотчас за алюминием и долженствующего находиться в четном, а именно, во втором ряду вслед за калием и кальцием. Так как атомный вес этих последних близок к 40 и так как затем в этом ряду следует элемент из IV группы, титан $Ti=50$, то атомный вес этого недостающего элемента должен быть близок к 45. Так как этот элемент принадлежит к четному ряду, то он должен представлять более основные свойства, чем низшие элементы III группы, т. е. чем бор и алюминий, т. е. его окись R^2O^3 должна быть основанием более энергическим, чему доказательством служит уже и то, что и окись титана TiO^2 обладает свойствами весьма слабой кислоты и даже представляет уже многие признаки ясных оснований. Но основные свойства окиси этого металла должны быть еще слабы, подобно тому как слабы основные свойства окиси титана; сравнительно же с глиноземом эта окись должна представлять более резкий основной характер, а потому вероятно она не будет образовывать прочного, водою неразлагаемого, соединения со щелочами, а с кислотами будет

образовать постоянные соли; во всяком случае аммиак ее растворять конечно не будет, но, может быть, гидрат и будет растворим слабо в едком кали, хотя это последнее и представляется еще сомнительным потому именно, что этот элемент относится к четному ряду и к группе элементов, окиси которых содержат небольшое количество кислорода. Элемент этот предлагаю предварительно назвать *экабором*, производя это название от того, что он следует за бором как первый элемент четных групп, а слог *эка* производится от санскритского слова, обозначающего один. $Eb = 45$. Экабор в отдельности должен представлять металл, имеющий объем атома около 15, потому что в ряду элементов второго ряда, как и во всех четных рядах, объем атома быстро уменьшается при переходе от первых групп к следующим. Действительно объем калия близок к 50, кальция — к 25, а объем титана и ванадия — к 9, хрома, молибдена и железа — к 7; при этом удельный вес этого металла должен быть близок к 3,0, так как вес его атома $= 45$. Этот металл будет нелетуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) нелетучи; следовательно он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду во всяком случае он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит подобно тому, как это производят и многие в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет конечно растворяться в кислотах. Хлористое соединение его $EbCl^3$ (может быть Eb^2Cl^6) должно представлять вещество летучее, но солеобразное, так как отвечает основному окислу. Вода будет на него действовать подобно тому, как она действует и на хлористые соединения кальция и магния, т. е. хлористый экабор образует тело тигроскопическое и с водою могущее выделять хлороводород, но не обладающее хлорангидридным характером. Так как объем хлористого кальция $= 49$, а хлористого титана $= 109$, то объем хлористого экабора должен быть близок к 78, а потому удельный вес его вероятно будет близок к 2,0. Окись экабора Eb^2O^3 должна быть веществом нелетучим, вероятно и неплавким, в воде нерастворимым, потому что даже и окись кальция в воде весьма мало растворима, а в кислотах однако растворяющимся. Удельный объем ее должен быть близок к 39, потому что в этом ряду окись калия имеет объем 35, объем $CaO = 18$, $TiO^2 = 20$, $CrO^3 = 36$, т. е. при содержании 1 атома кислорода объемы сперва быстро уменьшаются, а потом слабо возрастают, а именно следующим образом: для калия $= 35$, для кальция $= 18$, для ти-

тана = 10, для хрома = 12, а потому объем для окиси экабора должен быть близок к 13, следовательно формула Eb^2O^3 должна отвечать объему около 39, а потому окись экабора будет представлять в безводном состоянии удельный вес близкий к 3,5. Будучи основанием довольно энергическим, эта окись должна представлять малую склонность к образованию квасцов, хотя вероятно она и даст квасцеобразное соединение, т. е. двойную соль с сернокалиевою юльюю. Металлоорганических соединений экабор конечно не образует, точно так, как ни один из элементов четных рядов. Судя по известным ныне данным для элементов, сопровождающих церий, ни один из них не подходит к тому месту, которое принадлежит экабору, так что этот металл наверное не из числа спутников церия, известных ныне. Этого нельзя сказать об остальных элементах III группы четных рядов, потому что их эквиваленты подходят отчасти к тем, какими должны обладать следующие неизвестные члены этой группы. В этой группе недостает из третьего ряда элемента, следующего за цинком, а потому долженствующего обладать атомным весом близким к 68. Этот элемент мы назовем *э к а л ю м и н и е м* $EI = 68$, потому что он следует тотчас за алюминием в III группе. В отличие от экабора он должен обладать способностью давать металлоорганическое соединение и, занимая положение среднее между алюминием и индием, он должен иметь свойства, близкие к этим двум элементам; квасцы конечно он образует. Его водная окись будет растворяться в водном калии, соли его будут постояннее, чем соли алюминия; так и хлористый экаалюминий должен обладать большим постоянством, чем сам $AlCl^3$. Объем его атома, судя по соображениям того же рода, какие приложены при определении свойства экабора, должен быть близок к 11,5, т. е. удельный вес его в металлическом состоянии будет близок к 6,0. Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большею летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому как открыты следующие за ним индий и таллий, хотя он и будет конечно менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних. Вероятно и этот элемент не находится в числе спутников церия, хотя его пай и подходит к пая иттрия, но ни форма окисления, которая свойственна иттрию при этом атомном весе RO , ни резкие основные свойства этой окиси не позволяют считать иттрий

принадлежащим к этому месту в системе элементов; но следующее затем место в этой же группе, место III—4, весьма вероятно принадлежит иттрию, так как этот элемент, следующий за стронцием и представляющий переход от него к цирконию, должен обладать в своей окиси R^2O^3 свойствами резкого во всех отношениях основания, каким и должно представлять, судя по описанию, иттровую землю. При этом пай этого элемента должен быть близок к 89, т. е. средний между паями стронция и циркония; атомный объем металла должен быть близок к 27, а следовательно удельный вес металла близок к 3,3. Окись этого металла должна иметь объем больший, чем окись экабора, по той причине, что и окись стронция имеет больший объем, чем окись кальция и даже окись циркония, больший, чем окись титана, хотя разница в этом последнем случае уже невелика. Объем окиси этого металла таким образом должен быть близок к 45, а потому удельный вес окиси должен быть близок к 5,0. Судя по тем соображениям, которые развиты при описании экабора, и судя по тому, что и окиси стронция и циркония представляют основания более энергические, чем окиси кальция и титана, должно думать, что окись металла III—4 (если это не иттрий, то его можно назвать двибором) формы R^2O^3 должна быть основанием весьма энергическим, так как и окись циркония есть уже основание весьма явственное, хотя и включает еще больше кислорода, чем окись этого металла. Сравнивая с этими, несомненно принадлежащими этому металлу свойствами, те свойства, какие известны для иттрия, можно думать, что он помещается действительно в этом месте. По определению Бунзена эквивалент иттрия водороду = 30,8, а потому, придав окиси иттрия формулу R^2O^3 , должно придать иттрию атомный вес 92, который весьма близок к атомному весу элемента, долженствующего стоять на месте III—4. Подобным же образом можно вывести и свойства элемента, стоящего на месте III—6, долженствующего иметь атомный вес около 137. Этот элемент должен образовать энергическую окись состава R^2O^3 , в свободном состоянии должен иметь объем близкий к 30, следовательно удельный вес близкий к 4,5, а в состоянии окиси он должен обладать объемом около 52, а следовательно удельным весом 6,2. Эти свойства близки к тем, которые принадлежат лантану и дицимму.

Эти последние имеют эквивалентный вес близкий к 47, как показали исследования Германа, Мариньяка и других, следовательно придавая их окислам формулу R^2O^3 , пай их будет близок к 140, а пай того элемента, который помещается на месте

III—6, должен быть близок к 137, потому что этот элемент помещается между барием и цезием. Это нахождение после цезия и это совпадение известных ныне свойств лантана и дицима с свойствами ожидаемого металла позволяет думать, что один из названных металлов должен быть помещен на месте III—6, тем более что Герман определил для окиси дицима и лантана (1861 г.) удельные веса, близкие к тем, которые вычисляются, а именно, для окиси лантана он дал 5,94, а для окиси дицима 6,6. Но который из этих металлов принадлежит к указанному месту и принадлежит ли в действительности один из них, — это могут показать только дальнейшие более подробные исследования дицима и лантана в их соединениях*. Может быть, также окись металла, стоящего на месте III—6, будет раскисляться, подобно тому как раскисляется и окись цезия CeO^2 , и окись талия Tl^2O^2 ; последнее неизвестно для лантана и дицима. Судя по тому, что высшая окись цезия CeO^2 весьма легко раскисляется и дает обыкновенную степень соединения Ce^2O^2 , должно думать, что и металл, стоящий на месте III—6, будет раскисляться в основную окись состава RO , которая однако должна обладать способностью легко окисляться в R^2O^2 , и обе эти окиси конечно будут обладать для этого металла основными свойствами, как обладают этим свойством и обе окиси цезия и талия.

Но, мне кажется, наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, именно к третьему ряду. Это будет металл, следующий тотчас за кремнием, и потому назовем его **экасилицием**. Экасилиций должен обладать атомным весом около $\text{Es} = 72$, потому что за ним следует в этом ряду мышьяк. По свойствам своим экасилиций должен обладать качествами, средними между кремнием и оловом, точно так как и экаалюминий должен обладать свойствами, средними между алюминием и индием. Экасилиций (довольно легко восстанавливаемый из EsO^2 и K^2EsF^6) должен иметь объем около 13, по-

* Вероятнее, что сюда относится именно дицим, потому что исследование его соединений показывает, что при формулах RO в его соли очень часто входят (как и в соединения других церитов и гадолинитов, только не лантана) три пая, например осадок с K^2SO^2 имеет ($\text{Di} = 96$) состав $\text{Di}^2\text{K}^2(\text{SO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$. Эта формула при пая $\text{Di} = 144$ превратится в $\text{DiK}(\text{SO}^2)^2\text{H}^2\text{O}$, т. е. в формулу квасцов. При этом положении дицима лантану вероятно принадлежит место IV—8, пая = 180, окиси формула LaO^2 , осадок с сернокислелевой солью $\text{LaK}^2(\text{SO}^2)^2$ вероятно такого же состава, как и для циркона и высшей окиси цезия. Ербию вероятнее всего принадлежит место III—8 = 178, окись состава Er^2O^2 . Тогда все цериты и гадолиниты суть атоманалоги и относятся к четным рядам.

тому что объем кремния = 11, а объем олова = 16. Того же самого результата достигаем, если пойдем в ряду третьем и пойдем от цинка, объем которого = 9, к экаалюминию, экакремнию и мышьяку, объем которого = 14, а потом перейдем к Se = 18 и Br = 27. В этом, как и в следующих нечетных рядах, объем последовательно увеличивается, начиная с меди до брома, следовательно свободный экасилиций должен иметь удельный вес около = 5,5. Остальные его свойства будут настолько напоминать свойства кремния и мышьяка, насколько свойства самого мышьяка напоминают свойства фосфора и селена, т. е. это будет во всяком случае плавкий металл, способный в сильном жару улетучиваться и окисляться, с трудом разлагающий водяные пары, не действующий почти на кислоты, т. е. не выделяющий из них водорода, и образующий очень малопостоянные соли. Щелочи конечно будут оказывать на него действие, подобное тому, которое оказывают они на цинк и мышьяк. Окись экасилиция EsO^2 должна обладать удельным объемом близким к 22, потому что этот объем свойствен и окиси кремния и окиси олова и потому что такой же объем получается, сопоставляя свойства других окисей элементов, относящихся к третьему ряду, а потому удельный вес окиси этого металла должен быть близок к 4,7. Что касается до основных свойств этой окиси EsO^2 , то они должны быть весьма малы: в кремнеземе их почти не существует, а в окиси олова они также слабо развиты, а потому ближе всего в этой окиси должно ожидать свойств титановой кислоты. Она конечно образует студенистый гидрат, способный растворяться в щелочах и кислотах и выделяющий однако из них весьма легко и многими способами, подобно тому как это замечается для титановой кислоты. Однако же по сравнению с этой последней окись экасилиция должна обладать более ясными кислотными свойствами и потому, если экасилиций сопровождает титан в его соединениях, то должно думать, что при прочих равных условиях из кислого раствора экасилиций будет выделяться раньше титановой кислоты, а из щелочных — после титановой кислоты. Если он сопровождает окись циркония, то из кислых растворов он будет выделяться во всяком случае раньше, чем цирконий, а также вероятно и из щелочных. Этими немногими указаниями, относящимися до него, можно, кажется, руководствоваться при отыскании этого элемента в соединениях титана и циркония, в которых уже многие исследователи старались открыть новые элементы. Достаточно при этом припомнить не только недавний

пример жаргония, но также и ильмений, донарий, вазий и др., которые открывали было в циркониевых и подобных им соединениях. Можно думать, что те опровержения, которые сделаны относительно существования этих элементов, заслуживают дальнейшей проверки, потому что экасилиций по своим свойствам должен обладать во многих отношениях свойствами, близкими к цирконию и титану, в особенности в виде окиси RO_2 . Экасилиций конечно, как и все металлы этой группы, будет давать с плавиковой кислотой кислоту состава H^+EsF_6 , способную образовывать соли, изоморфные с солями кремнефтористоводородной кислоты, но вероятно сам фтористый экасилиций не будет уже газообразным телом, как не газообразны фтористый цирконий и фтористое олово. Хлористый экасилиций EsCl_4 должен разлагаться водою, как разлагается хлористый кремний и хлористое олово, и в этом отношении будет представлять свойства, промежуточные между двумя последними. Он будет вероятно жидок и будет иметь частичный объем около 113, потому что объем хлористого кремния = 112 (при 0° , Pierre), а объем хлористого олова = 115 (при 0° , Pierre), а потому удельный вес хлористого экасилиция будет около 1,9. Способность раскисляться в низшие формы окисления для экасилиция будет конечно мало развита, и в этом отношении, как и в других, он вероятно будет ближе всего подходить к титану. Температура кипения хлористого экасилиция должна быть близка к 90° . Он будет конечно образовывать металлорганические соединения, как образуют их и кремний, и олово, и цинк, и мышьяк, атоманалогические с ними, и этим будет отличаться от Ti, Zr, в которых эта способность не развита. EsEt_4 будет кипеть при 160° , удельный вес 0,96. Для него можно ждать и водородистого соединения, хотя его свойства и должны быть резки, а именно, EsH_4 должен разлагаться легко на водород и металл, потому что даже и водородистый мышьяк обладает уже этою способностью, так же как и водородистый кремний. Во всяком случае для него вероятнее существование водородистого соединения, чем для олова, однако и для олова еще можно ждать водородистого олова SnH_4 , как вещества газообразного, однако чрезвычайно малопрочного. Судя по этим указаниям, мне кажется наиболее вероятным найти экасилиций в соединениях титана и циркония, хотя обработка минералов, содержащих эти элементы, представляет по нерезкости окисленных форм титана и циркония много важных практических затруднений. Из этих соединений всего вероятнее, мне кажется, искать экасилиций в перовските, т. е.

титановоизвестковой соли, являющейся иногда в природе. Думаю так потому, что титановая окись обладает весьма слабыми кислотными свойствами, а с известью однако она образует хорошо кристаллизующиеся кубические перовскиты, что происходит, может быть, отчасти от того, что часть титановой окиси заменена здесь окисью экасилиция. Может быть даже, что большинство обыкновенных титановых соединений, особенно извлекаемых из TiFeO_3 , эпинитов и т. п., содержат кроме титана подмесь какого-либо сходного элемента с высшим паем, потому что сравнивая пай титана с паями соседних с ним элементов, можно видеть, что он сравнительно высок. Переход от кальция $\text{Ca} = 40$ к $\text{Ti} = 50$ очень быстр, а от $\text{Ti} = 50$ к $\text{V} = 51$ очень мал, и если бы титан обладал в действительности атомным весом около 48, то отношение его атомного веса к весам других, соседних с ним элементов было бы более правильным. Может быть, впрочем, что определение атомного веса титана неверно еще и потому, что титановые соединения нельзя с уверенностью получить в совершенно чистом виде по нерезкости свойства титановой кислоты. Только и есть две формы, в которых титан отделяется особенно хорошо от подмесей, а именно — летучий хлористый титан, но в форме летучих соединений, конечно еще ни разу не удалось получить какое-либо вещество в совершенно чистом виде, другая форма есть TiK^2F^6 , но такие формы даст и экасилиций. Более точные опыты в определении атомного веса титана во всяком случае были бы не лишены большого интереса *.

Приведенные выше указания на свойства ожидаемых элементов конечно никому не покажутся лишенными твердых оснований, и было бы немаловажным приобретением для теоретической стороны предмета, если бы хотя один из ожидаемых элементов был с положительностью открыт и свойства его оказались бы такими, какими можно представить их себе при сравнениях, основанных на естественной системе, в которую должно расположить элементы по величине их атомного веса. Но кроме этих несомненно возможных и вероятно еще только неоткрытых элементов есть целый ряд других, самое существование которых до некоторой степени подвержено еще сомнению, потому что нам вовсе неизвестна природа тех сил, которые производят так называемую элементарную форму материи. Судить об элементах, стоящих внутри системы в тех пределах, для которых из-

* Ильмений Германа, может быть, есть экасилиций, о чем я предполагаю сообщить впоследствии.

вестны уже многие элементы, мы имеем полное право; но нельзя того же сказать об элементах, долженствующих помещаться в крайних частях системы. Может быть, некоторые равновесия, т. е. некоторые атоманалоги просто невозможны, точно так как и некоторые члены гомологических рядов при всех условиях, потребных для их образования, не получаются, а переходят в другие, более постоянные полимерные и иные формы. Таков например метилен. Точно так же, может быть, невозможны элементы с низшим атомным весом от 1 до 7, т. е. заключающиеся между водородом и литием, и элементы из VIII группы с атомным весом около 20, т. е. помещающиеся между фтором и натрием, как элементы железной группы помещаются между марганцем и медью. Обращу еще при этом внимание на тот разительный факт, что в системе элементов ныне недостает как раз 17 элементов (т. е. целого двухрядного периода), имеющих атомный вес от 138 до 182. Это явление едва ли случайно, потому что как между элементами с меньшим атомным весом, так и между элементами с большим атомным весом нам известны уже весьма многие члены. В это пространство однако, может быть, будут помещены хотя некоторые щелочные металлы, потому что, придав обыкновенной их окиси состав R^2O^3 , или RO^2 , мы получим для их атома вес от 140 до 180, если известные ныне определения их эквивалентов достаточно точны. Из элементов с малым атомным весом можно ждать элемента более аналогического с марганцем, чем рутений, и принадлежащего к платиновой группе, имеющего меньший атомный вес, чем рутений, а именно — около 100, и относящегося к VII группе, способного давать соль KRO^4 , сходную с марганцевокалиевою солью. Может быть, также существуют элементы и аналогические с натрием из I группы и обладающие атомными весами, близкими к меди и серебру, хотя эти последние металлы и способны образовать, как натрий, соединения RON , RCI и т. п., а потому может быть, и составляют переход от элементов VIII группы к элементам I группы. Между тяжелыми металлами, т. е. имеющими большой атомный вес, можно ожидать элемента, аналогического с теллуром и имеющего атомный вес больший, чем висмут. Он должен обладать вполне металлическими свойствами, способностью давать кислоту состава и свойств серной кислоты, но действующую еще более окислительно, чем теллуровая кислота. Окись этого элемента RO^2 , стоящего на месте VI—9, должна уже конечно быть основанием довольно энергическим, подобным окиси висмута, так что для

оксида состава RO^2 здесь уже нельзя ожидать кислотных свойств, какие замечаются еще в теллуристой кислоте. Этот элемент должен конечно образовать и металлоорганические соединения; водородистые соединения вероятно для него не будут существовать, потому что по мере повышения атомного веса и при увеличении основного, металлического характера уменьшается способность соединения с водородом, как это мы замечаем при переходе от хлора к бром и иоду. Затем в десятом ряду можно ждать еще основных элементов, принадлежащих к I, II и III группам. Они должны обладать атомным весом около 210—230. Первый из них должен образовать окисел R^2O , второй — RO , а третий — R^2O^2 ; первый будет сходен с цезием, второй с барием, а все их окиси должны обладать конечно характером самых энергических оснований, потому что из этого ряда (10) даже и торий в своей окиси ThO^2 обладает уже свойствами ясного основания, и даже уран, стоящий в том же ряду, в своем окисле UO^2 , обладает еще ясным основным характером. Между торием и ураном в этом же ряду можно еще ожидать элемента также с основными свойствами, хотя и слабо развитыми, с атомным весом около 235. Этот элемент должен образовать высшую свою степень окисления состава R^2O^5 , как ниобий и тантал, с которыми он должен быть аналогичен. Может быть, в минералах, заключающих эти элементы, и находится некоторое количество слабой кислоты, образованной этим металлом.

Десятым рядом прекращаются известные до сих пор элементы, и если в ряду типических элементов мы встречаем много кислотных элементов, что не повторяется в следующих затем рядах, то в десятом ряду мы встречаем много основных элементов, что также не повторяется в других рядах, из чего есть повод заключить, что мы уже близки к концу возможных форм элементарных соединений. Подкрепление этому предположению еще является в том, что типические элементы отличаются от элементов первого ряда, стоящих в тех же группах по своему атомному весу, примерно на 16, тогда как в следующих за тем рядах эта разность достигает до 25 и даже больше, тогда как разность между соседними элементами последних рядов опять повидимому ниспускается.

Приложение начала периодичности к отысканию неоткрытых элементов и к определению их свойств, по моему мнению, составляет наиболее резкую форму для суждения о практической применимости к научной разработке химических данных тех вы-

водов, которые основаны на естественной системе элементов и на совокупности сведений, которые мы имеем об известных уже элементах. Не увлекаясь представляющимися с первого раза достоинствами подобной системы, должно будет однако признать окончательно ее справедливость по крайней мере тогда, когда выведенные на основании ее свойства неизвестных еще элементов оправдаются действительным их открытием, потому что нужно же сознаться, что до сих пор химия не обладала средством предугадывать существование новых простых тел, и если их открывали, то только путем непосредственного наблюдения. Думаю, что применение предложенной системы элементов к сличению как их самих, так и соединений, образуемых ими, представляет уже и в настоящее время такие выгоды, каких не давала ни одна из точек зрения, до сих пор применяемых в химии. Но для окончательной убедительности в справедливости заключений, основанных на применении этой системы, необходимы еще и некоторые новые подкрепления, в особенности более точные исследования атомных весов некоторых элементов и определение физических свойств некоторых их соединений. Когда же периодическая зависимость свойств от атомного веса и атомологические соотношения элементов можно будет подчинить точным законам, тогда мы приблизимся еще более к постижению самой сущности различия элементов между собою и тогда конечно химия будет уже в состоянии оставить гипотетическое поле статических представлений, господствующих в ней ныне, и тогда явится возможность подчинения ее динамическому направлению, уже столь плодотворно примененному к изучению большинства физических явлений.

ψ

29 ноября 1870.

ЗАМЕТКА О ПЕРЕКИСЯХ

«Журнал русского химического общества», т. III, стр. 284—286, 1871

Понятие о перекисях лишено определенности, если к числу их относить не только H_2O^2 , Na_2O^2 , BaO^2 , но и MnO^2 , PbO^2 . Высшие степени окисления, особенно Bi^2O^3 , Ti^2O^3 , CeO^2 ($\text{Ce} = 138$), даже CrO^3 , TeO^3 и др., обладают такою же способностью выделять хлор из HCl , как и MnO^2 , PbO^2 , но к числу перекисей их не относят. Ни в составе (припомним Na_2O^2 и KO^2), ни в отсутствии способности давать соли (Фреми получил из перекиси свинца соль PbK^2O^3), ни в каких-либо химических или физических особенностях нет у перекисей чего-либо отличительного.

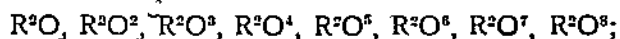
Чтобы устранить эту неопределенность в понятии о перекисях, я предлагаю называть перекисями только те окислы, которые способны давать перекись водорода. Если воду рассматривать как тип оснований и кислот, то перекись водорода есть тип перекисей. Основные и кислотные окислы часто дают в своих реакциях воду, вода вступает в такие же соединения, как окислы этих двух родов, а потому она и считается для них типическим телом. Таково же должно быть отношение перекиси водорода к другим перекисям, а потому MnO^2 и PbO^2 не должно относить к числу их. Если воду считать отвечающею обыкновенному кислороду, то перекиси должно сблизить с озоном. Поэтому все окислы должно разделить на два разряда:

- | | |
|---|---|
| 1) Соляные окислы, способные
давать соли (кислоты, щелочи
и т. п.), подобны H_2O , | } основные, напр. . . . Na_2O , BaO .
промежуточные . . . Al_2O^3 , PbO^2 .
кислотные CO^2 , SO^3 . |
| 2) Перекиси солей не дают, подобно перекиси водорода, например Na_2O^2 , BaO^2 , KO^2 . | |

Деление окислов на перекиси и соляные окислы необходимо иметь в виду, применяя закон периодичности* к определению

* «Журнал русского химического общества», 1870, стр. 14; 1871, стр. 25.

состава высших окислов. Только соляные окислы и встречаются во всех группах элементов, только для них и справедливо то, что элементы, расположенные в порядке по возрастанию атомного веса, дают повторяющиеся ряды высших окислов состава:



истинные перекиси не входят в эти ряды, встречаются только в первых группах, соляные окислы которых имеют ясный основной характер. Между перекисями состава RO^2 и соляными окислами того же состава RO^2 нет никакого подобия в реакциях. Если назвать перекисями только те окислы, которые дают H^2O^2 , то для таких, ныне называемых перекисями, окислов как PbO^2 , и MnO^2 , должно дать подходящее название другого рода. Их можно бы назвать двуокисями свинца и марганца. Для PbO^2 однако по справедливости можно удержать название свинцового ангидрида, если SnO^2 , TiO^2 называют оловянным и титановым ангидридом, потому что в PbO^2 кислотные свойства развиты в некоторых отношениях не менее ясно, чем в TiO^2 . Во всяком случае, как это видно по сличению величин атомного веса ($Ti=204$, $Pb=207$, $Bi=208$), и по сравнению физических свойств, PbO^2 должно отнести к тому же разряду окислов, как и Ti^2O^4 и Bi^2O^6 . Если Ti^2O^4 есть основной окисел, а Bi^2O^6 считают кислотным, то двуокись свинца PbO^2 или Pb^2O^4 , занимающую во всех отношениях середину между двумя вышеупомянутыми, должно отнести к числу промежуточных окислов. Придавая PbO^2 название перекиси, а не считая за перекись Bi^2O^6 и Ti^2O^4 , мы разрываем естественную связь здесь существующую.

Что касается до перекиси марганца, то она не есть высший окисел, а потому в ее составе можно предполагать большую сложность. Для CrO^2 , ближайшего аналога двуокиси марганца, обыкновенно признается, что оно есть тело солеобразное: $3CrO^2 = Cr^2O^3 + CrO^3$, то ее считают за основную соль хромовой кислоты, отвечающую окиси хрома, так как она и получена двойным разложением (Велер). Для двуокиси марганца возможно предполагать еще и иной состав, относя ее к числу солей марганцевой кислоты: $5MnO^2 = 3MnO + Mn^2O^7$ или $6MnO^2 = 2MnO + Mn^2O^3 + Mn^2O^7$ и т. л. Ничего подобного нельзя предположить для истинных перекисей, потому что они суть высшие окислы.

Однако же деление окислов на соляные окислы и перекиси не должно принимать за абсолютно резкое. Его можно уподо-

бить различию оснований и кислот. Сущность дела состоит здесь в том, что понятию о типе нередко придается чересчур резкое значение. Состояние кислорода даже в Na_2O и Cu_2O нельзя считать совершенно таким же, как в H_2O , а отношение его к соединенному с ним элементу в HgO , CO^2 , P^2O^5 , SO^8 и т. п. конечно еще более отлично от того, какое существует между ним и водородом в воде. Разность в количестве тепла, отделяемого на одно и то же количество кислорода, различие в прочности и физических свойствах не позволяют думать, что химическое состояние кислорода в соляных окислах совершенно одинаково. Вероятнее всего допустить, что по мере увеличения непрочности окисла и по мере возрастания в нем количества кислорода состояние кислорода в окисле приближается к тому, в каком он находится в перекисях, а потому в Mn^2O^7 можно скорее искать подобия с перекисями, чем в MnO^2 . Медь, как и водород, дает два окисла:

Cu_2O подобно H_2O

Cu_2O^2 или CuO » H_2O^2 или HO .

Если типическое представление довести до арифметической крайности, то в CuO надо видеть ближайший аналог перекиси водорода, если Cu_2O уподобить воде. К этому разряду элементов относятся еще Na и Ag , дающие кроме основных окислов Na_2O и Ag_2O еще и перекиси NaO и AgO .

Однако CuO не дает перекиси водорода и образует соли, а потому причислять ее к числу истинных перекисей невозможно.

Между тем она с KJ выделяет иод, а потому в ней есть уже переход к свойствам перекисей, состояние половины кислорода в ней не такое, как в закиси меди, но и не такое, как в перекиси водорода и как в других истинных перекисях. Дело сводится здесь, как и всюду в классификации, к тому, что деления, не основанные на числах, приобретают вид резкости, различие кажется качественным, тогда как оно в сущности количественное.

Отделяя в особый класс истинные перекиси, отвечающие перекиси водорода, и не включая в этот разряд двуокиси марганца и свинца, я думаю прежде всего достичь выгоды педагогической, а потом обратить вновь внимание исследователей на изучение истинных перекисей, коренные свойства которых и в настоящее время, по недостатку работ с этого рода телами, почти совершенно нам неизвестны. Путем для изучения при-

роды перекисей конечно прежде всего должно служить изучение органических перекисей и многосернистых соединений, но при переходе от них к металлическим перекисям не должно забывать тех глубоких различий, какие существуют между углеводородными радикалами и металлами, между серою и кислородом. Из металлических же перекисей наиболее заслуживает изучения перекись калия KO_2 , так как состав ее не отвечает составу перекисей водорода, натрия.

Октябрь 1871.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

2 декабря 1871 г.

5. Д. Менделеев сообщает, что данный им * атомный вес для иттрия, Yt—88, принимая для окиси иттрия формулу Yt^2O^3 , подтверждается определениями атомного веса иттрия, сделанными Де-ля-Фонтемом, а также Берлином, и давшими для иттрия эквивалент около 29.

* «Журнал русского химического общества», т. III, стр. 27.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Русский текст немецкого перевода, помещенного в *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1871, Supplementband, VIII, 2 Heft, S. 133—229 под заглавием: «Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente, von D. Mendeleef (Aus dem Russischen von Felix Wreden)» *.

Подобно тому как до Лорана и Жерара обозначения «молекула» (частица), «атом», «эквивалент» употреблялись без различия, так и теперь нередко понятие о простом теле смешивается с понятием об элементе; однако эти понятия должно резко различать, чтобы предотвратить путаницу в химических идеях. Простое тело есть нечто материальное, металл или металлоид, одаренное физическими свойствами и химической деятельностью. Понятию о простом теле отвечает частица, состоящая из 1 атома (например Hg, Cd и, вероятно, многие другие простые тела) или из нескольких (S^2 , S^8 , C^2 , H^2 , Cl^2 , P^4 и т. д.). Простое тело может существовать в изомерных и полимерных видоизменениях и отличается от сложного тела только одинаковостью своих материальных частичек. Напротив того, надо называть элементами те материальные составные части простых и сложных тел, которые обуславливают их физическое и химическое отношение. Элементу отвечает понятие об атоме. Так углерод есть элемент, но уголь, графит и алмаз суть простые тела.

Современная химия ставит своей главной задачей изучение зависимости состава, реакций и свойств простых и сложных тел от основных свойств заключающихся в них элементов, чтобы сделать возможным обратно, по известному характеру элемента, определять неизвестные состав и свойства их соединений.

Если поэтому мы говорим об углероде, как о многоатомном элементе, то тем самым указываем то основное свойство этого элемента, которое проявляется в его соединениях.

* Перепечатано из серии «Классики естествознания», кн. 16. Д. И. Менделеев. Периодический закон. Под ред. проф. Б. Н. Меншуткина. ГИЗ. 1926.

Из точно измеряемых свойств элементов только для двух имеется налицо богатый фактический материал, именно для атомного веса и для способности появляться в различных формах соединений. Последнее свойство нашло себе выражение в особом учении об атомности элемента. Из прочих свойств элементов, влияющих на характер тел, свойства физические (например сцепление, теплоемкость, удельный вес, показатель преломления, спектральные явления и т. д.) пока еще слишком недостаточно разработаны, чтобы можно было из них делать строго научные обобщения. Имеющиеся налицо данные об этих свойствах элементов по сравнению с нашими сведениями об атомных весах и об атомности элементов еще недостаточны и отрывочны. Однако многие исследователи уже указывали на взаимную зависимость физических свойств, а также на их зависимость от атомного и преимущественно частичного веса соединений, особенно благодаря тому что физические свойства легко и точно измеряются. Значение расширения этой области для развития химии можно уже видеть из того, что понятия об атоме и частице основаны главным образом на изучении физических свойств.

Кроме названных измеримых свойств элементы обладают еще рядом так называемых химических свойств, которые хотя пока и не могут быть измерены, но постигаются химиками и служат для характеристики элементов. Так, одни элементы не соединяются с водородом, по принятому выражению они обла- дают основным характером и дают основания, присоединяя кис- лород, а с хлором соединяются в соли; другие (кислотообра- зующие элементы) соединяются с водородом, дают с кислородом только кислоты, с хлором хлорангидриды; в третьих, имеются элементы, составляющие переход от элементов первой группы к элементам второй группы; в четвертых, существуют элементы, в высших формах соединений обладающие кислотным, в низ- ших — основным характером. Эти свойства служат для качествен- ного различения элементов, потому что наука еще пока не обладает способом их измерить. К числу их принадлежат также те свой- ства элементов, которые обуславливают большее или меньшее постоянство соединений. Так, некоторые элементы могут соеди- няться со всеми другими и давать сравнительно легко разлагае- мые соединения, а у соответственных соединений других эле- ментов те же самые разложения не могут быть воспроизведены. Так как только что упомянутые химические и подобные им свойства не позволяют точного измерения, то едва ли они мо-

гут служить для обобщения химических сведений; воззрения, основанные только на этих свойствах, шатки. Однако их нельзя совсем оставить без внимания, потому что многое в химических явлениях находит себе объяснение в названных свойствах. Как известно, Берцелиус и др. считали эти свойства главными отличительными признаками элементов, на которых и была основана электрохимическая система. Вообще при изучении свойств элементов, долженствующем дать практические выводы и химические предсказания, заслуживают равного внимания как общие свойства группы, к которой принадлежит данный элемент, так и его индивидуальные свойства; только после такого сравнительного изучения на основании какого-либо точно измеримого свойства можно обобщить свойства элементов. В настоящее время и надолго в будущем мы имеем такое свойство в атомном весе, потому что наши представления об атомном весе приобрели, особенно в последнее время после применения закона Авогадро и Ампера, а также трудами Лорана, Жерара, Реньо, Розе и Канниццаро, такую непоколебимую твердость, что можно смело утверждать, что понятие об атомном весе (как мельчайшей части элемента, содержащейся в частице его соединений) сохранится без изменения при всех переменах теоретических представлений химиков. Правда, обозначение «атомный вес» основывается на гипотезе об атомистическом строении тел*; но здесь дело идет не о названии, но об условном обозначении. Одно только сравнительное сопоставление элементов по их атомным весам позволяет расширить наши химические сведения с механической точки зрения; поэтому мне кажется самым естественным и целесообразным исследовать свойства элементов в зависимости от их атомных весов. В выяснении этой зависимости я вижу одну из главных задач химии будущего, потому что теоретическое значение этой задачи столь же велико, как и исследование изомерных отношений. В предлагаемом труде я постараюсь установить упомянутую связь между атомными весами элементов и другими их свойствами, особенно со свойствами их давать определенные формы соединений.

Это последнее свойство их давно уже было ясно высказано; еще более определенное выражение оно нашло в последнее время в учении о пределе химических соединений, об атомности элементов и о способах связи атомов в частице. Как известно, Даль-

* Заменяя обозначение «атомный вес» выражением «элементарный вес», как мне кажется, можно обрести, когда говорим об элементах, представление об атомах.

тон назвал виды соединений одного элемента R с другим X (RX , RX^2 , RX^3 , ...) соединениями в кратных отношениях, Жерар обозначил их типами, а теперь они служат для установления так называемой атомности элементов. Недостаточность современного учения об атомности элементов очевидна из того, что даже о таких элементах, как Na, Cl, S, N, P, Ag мнения химиков неодинаковы; некоторые считают атомность неизменным свойством атомов, другие утверждают обратное. Неуверенность в представлении об атомности частью проистекает и от того, что оно лишь недавно стало достоянием науки и включает гипотезу о связи элементов при помощи частей их сродства. Неуверенность эта, по моему мнению, обусловлена еще и односторонним изучением форм соединений элементов вне связи с прочими свойствами элементов. Упомянутые недостатки в учении о формах соединений, вызванные принятым ныне учением об атомности элементов, исчезают, как я покажу ниже, если положить в основание изучения главных свойств элементов их атомные веса.

С 1868 г., когда появился первый выпуск моего сочинения «Основы химии», я был занят разрешением этой задачи. В предлагаемом труде я позволяю себе сообщить полученные в этом направлении результаты*. Установление таких естественных групп, как галоиды, металлы щелочей и щелочных земель, аналоги серы, азота и т. п. дало первый толчок для сравнения различных свойств элементов с их атомным весом. Сперва в названные группы помещались элементы на основании сходства их между собою в некоторых отношениях; позднее некоторые ученые, особенно Гладстон, Кук, Петтенкофер, Кремерс, Дюма, Ленссен, Одлинг и др., нашли, что атомные веса отдельных членов этих групп стоят друг к другу в простых правильных отношениях. Нахождение таких отношений привело к сравнению членов отдельных групп с их гомологами и затем к химико-механическому представлению о сложной природе атома, которая считается вероятной большинством химиков, однако до сих пор не нашла себе окончательного выражения. Все открытые взаимоотношения атомных весов элементов до сих пор вследствие их недостаточности не привели к какому-либо логическому выводу и химическому предсказанию и, может быть, поэтому не привидись в науке. Во-первых, до сих пор, сколько мне известно, еще не предложено никакого сравнительного сопоставления друг с другом всех естественных групп, и замеченные отношения для:

* Об исторических и полемических замечаниях по этому вопросу см. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1871, 348.

отдельных членов групп, как неожиданные явления, остались без объяснения; о них вполне справедливо говорит Штрекер («Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente», S. 146, 1859): «Трудно допустить, что все подмеченные соотношения между атомными весами подобных в химическом отношении элементов только простая случайность. Отыскание проглядывающей в этих числах законной связи надо однако предоставить будущему». Во-вторых, для некоторых сходственных элементов (у Mn, Fe, Co, Ni, у Pd, Rh, Ru, у Pt, Os, Ir) наблюдаются лишь небольшие колебания в величине атомных весов. Следовательно можно было только сделать вывод, что сходство элементов стоит в связи с близкими величинами атомных весов или с возрастанием величин их. В-третьих, атомные веса несходственных элементов никак не были сравнимы между собою, а как раз на несходственных элементах и обнаруживается закономерная зависимость свойств от изменений атомного веса. До сих пор опубликованные факты как слишком одиночные не могли вызвать нового теоретического развития химии; но они несут зародыш важных приращений химических знаний, особенно по отношению к таинственной для нас природе элементов.

Я обозначаю периодическим законом развиваемые далее взаимоотношения свойств элементов с их атомными весами, приложимые ко всем элементам; эти соотношения имеют вид периодической функции.

I. Сущность периодического закона

Давно уже среди элементов высокого атомного веса наблюдались аналоги элементов со значительно меньшими атомными весами. Так, Клаус указал на то, что Os, Ir, Pt с атомным весом около 195 имеют свойства, сходственные с Ru, Rh, Pd, обладающими значительно меньшим атомным весом (около 105). Мариньяк показал аналогию Ta=182 и W=184 с Nb=94 и Mo=96. Au и Hg отвечают более легкие аналоги Ag и Cd также, как и еще более легкие Cu и Zn. Цезий и барий — аналоги калия, кальция и т. д. Сравнения такого рода приводят к мысли расположить все элементы по величине их атомных весов, а при этом открывается удивительная простота взаимоотношений. Чтобы показать это, даем пример, где все легкие элементы с атомными весами от 7 до 36 расположены в арифметическом порядке по величине их атомных весов:

Li = 7; Be = 9,4; B = 11; C = 12; N = 14; O = 16; F = 19;
Na = 23; Mg = 24; Al = 27,3; Si = 28; P = 31; S = 32; Cl = 35,5.

Очевидно характер элементов изменяется правильно и постепенно с возрастанием величины атомных весов и периодически, т. е. в обоих рядах одинаково, так что соответственные члены их являются аналогами: Na. и Li, Mg и Be, C и Si, O и S и т. д. Так, соответственные члены обоих рядов дают одинаковые формы соединений, обладают, как говорят, той же атомностью. Особенно важно то обстоятельство, что переходы от одного элемента к соседнему представляют правильности в формах соединений, которые обнаруживаются при сравнении водородных и кислородных соединений названных элементов. Эта правильность доказывает, что приведенное сопоставление элементов представляет собою естественный ряд, в котором нельзя допускать каких-либо промежуточных членов. Так, с водородом могут соединяться только последние четыре члена с образованием соединений (R обозначает элемент):



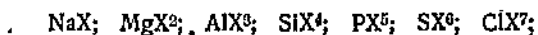
Постоянство или способность этих водородных соединений распадаться под влиянием различных действующих причин, так же как их кислотный характер, т. е. способность водорода замещаться металлом, и другие свойства, изменяются постепенно, соответственно положению элементов в рядах. Так, HCl — резкая кислота большого постоянства, H²S — слабая, разлагающаяся при нагревании кислота, в H³P кислотный характер совершенно исчез, а легкость распадаения увеличилась, что еще явственнее проявляется в H⁴Si.

Так как все элементы второго ряда соединяются с кислородом, то на этих соединениях лучше всего наблюдать совершенно одинаковые постепенные изменения свойств элементов с изменением атомного веса. Для такого сравнения мы берем высшие безводные окислы, именно ряда, отвечающего воде, с нею соединяющиеся в гидраты и между собою образующие соли. Те окислы, которые по составу и свойствам отвечают перекиси водорода (например Na²O²), здесь не рассматриваются, потому что только немногие элементы способны давать такие соединения. Семь элементов последнего ряда дают следующие высшие солеобразующие окислы:



Таким образом семи членами написанного ряда отвечают в той же последовательности семь вообще известных форм окисления.

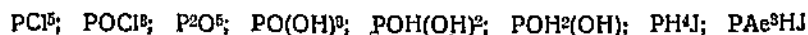
Хотя последние открыты уже давно, но их связь с важнейшими свойствами элементов осталась незамеченной. Как очевидно уже из простого сопоставления этих семи форм, их порядок отвечает уменьшению основных и увеличению кислотных свойств. Они дают следующие нормальные соляные производные:



например:

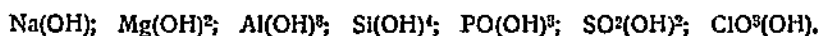


Через X можно обозначить следующие элементы и группы: $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}^3, \text{OH}, \text{CH}^3, \text{K}, \text{OK}$ и др.; затем $\text{X}^2 = \text{O}, \text{S}, \text{SO}^4, \text{CO}^3$ и пр. Так форме PX^5 отвечают:



и т. д.

В составе гидратов также наблюдается своя правильность:



В гидратах не содержится более четырех гидроксидов, а всего в гидратах и оксидах не бывает более четырех кислородов на 1 атом элемента. $\text{RO}^4, \text{RH}^4, \text{R}(\text{OH})^4$ — высшие известные формы соединений. Форме SX^6 отвечает непостоянный гидрат $\text{S}(\text{OH})^6$ (хотя и известны отвечающие этому гидрату основные соли), он переходит по выделении $2\text{H}^2\text{O}$ в $\text{SO}^2(\text{OH})^2$, в которой имеется O^4 как в $\text{Si}(\text{OH})^4, \text{PO}(\text{OH})^3, \text{ClO}^3(\text{OH})$.

Закономерная связь наблюдается не только в формах соединений элементов, расположенных по величине атомных весов, но и в других их химических и физических отличительных признаках.

В начале рядов стоят тела с ясно выраженным металлическим характером, в конце — представители металлоидов; первые обладают основными, вторые — кислотными свойствами; стоящие в середине тела представляются по своим свойствам переходными. В Li^2O и Na^2O основные свойства выступают резко, чем в BeO и MgO ; в B^2O^3 и в Al^2O^3 они выражены слабо, эти соединения показывают уже отчасти и кислотные свойства; CO^2 и SiO^2 обладают уже только кислотным, хотя и слабым характером, который резко выступает в N^2O^5 и P^2O^5 , а также в SO^3 и Cl^2O^7 .

Чтобы доказать правильность изменения в приведенных рядах физических свойств, дадим изменения удельных весов и атомных объемов членов второго ряда:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Удельный вес	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,33
Атомный объем	24	14	10	11	16	16	27
	Na ² O	Mg ² O ²	Al ² O ³	Si ² O ⁴	P ² O ⁵	S ² O ⁶	Cl ² O ⁷
Удельный вес	2,8	3,7	4,0	2,6	2,7	1,9	?
Атомный объем	22	22	25	45	58	82	?

Летучесть уменьшается у начальных членов первых рядов от Na к Si, затем увеличивается; то же наблюдается и для окислов, из которых средние, MgO, Al²O³, SiO², нелетучи.

Соединения начальных элементов рядов с другими металлами называются сплавами, обладают видом и свойствами металлов. Даже в фосфоре и в сере эти свойства не совсем исчезли; так, фосфористая медь, сернистый свинец и тому подобные соединения обладают еще нередко металлическим видом; напротив того хлористые металлы, как и многие другие соединения фосфора и серы, более солеобразны.

В совершенно подобные же, более или менее полные ряды можно расположить и все другие элементы; вот например ряд серебра:

Атомный вес

Ag = 108; Cd = 112; In = 113; Sn = 118; Sb = 122, Te = 125; J = 127.

Я ограничусь приведением удельных весов этих металлов, потому что и прочие свойства изменяются так же, как и в предыдущем ряде и это сходство не требует дальнейшего пояснения.

Удельный вес

Ag = 10,5; Cd = 8,6; In = 7,4; Sn = 7,2; Sb = 6,7; Te = 6,2; J = 4,9.

Такие сопоставления, как будет показано далее и как очевидно из приводимых ниже таблиц, приложимы ко всем элементам, что указывает на тесную зависимость свойств элементов от их атомных весов. Эту зависимость уже можно было предвидеть, на основании учения об атомах, так как атомный вес является одной из переменных величин, определяющих функцию атома. Такие соображения и привели меня к открытию вышеупомянутой зависимости, почему я о них здесь и упоминаю.

Из предыдущего, а также из других приведенных мной сопоставлений, следует, что все функции, выражающие зависимость свойств от веса атомов, являются п е р и о д и ч е с к и м и. Сперва свойства элементов изменяются соответственно увеличивающемуся атомному весу, потом они повторяются в новом ряду элементов, в н о в о м п е р и о д е, с той же правильностью, как

в предшествовавшем ряду. Поэтому периодический закон может быть выражен так: свойства элементов (а следовательно и образованных ими простых и сложных тел) находятся в периодической зависимости от их атомных весов.

Теперь перейдем к определению функций, которыми выражается эта зависимость; для этого надо прежде всего определить длину одного периода или, лучше сказать, число членов, образующих один период. Выражение этой функции в некоторых случаях (например для форм окислов) понятно само собою; в других случаях пока еще нет возможности найти точное выражение функции, все-таки проявляющейся своим периодическим характером.

Уже из предшествующего сопоставления делаются очевидными существование и свойства периода из семи элементов, отвечающего периоду Li, Be, B, C, N, O, F. Мы называем его малым периодом, или рядом. Если считать H стоящим в первом ряду, то Li, ... принадлежат ко второму ряду, Na, ... к третьему и т. д.

Но в малых рядах могут быть помещены далеко не все до сих пор известные элементы и, что еще важнее, между членами четных и нечетных рядов (за исключением двух первых, см. ниже) замечается ясное различие, в то время как между собою члены четных и нечетных рядов показывают большую аналогию. Пример достаточно это доказывает:

Четвертый ряд	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn
Пятый ряд	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br
Шестой ряд	Rb	Sr	—	Zr	Nb	Mo	—
Седьмой ряд	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J

Члены четвертого и шестого рядов показывают между собою больше сходства, чем с членами пятого или седьмого ряда. Члены четных рядов — не столь явственные металлоиды, как рядов нечетных; последние члены четных рядов похожи во многих отношениях (в низших степенях окисления) на первые члены нечетных рядов. Так, Cr и Mn в основных своих окислах подобны элементам меди и цинку. С другой стороны, наблюдаются резкие различия между последними членами нечетных рядов (галлоидами) и первыми членами (щелочными металлами) следующих за ними четных рядов. В то же время между последними членами четных рядов и первыми членами нечетных рядов располагаются по своим свойствам и атомным весам все те элементы, которых нельзя поставить в малые периоды. Так между Cr и Mn, с одной

стороны, и Cu и Zn — с другой, стоят Fe, Co и Ni, образующие такой переходный ряд:

Cr = 52; Mn = 55; Fe = 56; Co = 59; Ni = 59; Cu = 63; Zn = 65.

Как после четвертого ряда следуют Fe, Co, Ni, так после шестого ряда идут Ru, Rh, Pd, после десятого ряда Os, Ir, Pt. Два ряда (четный и нечетный) с только что упомянутыми промежуточными элементами образуют один большой период из семнадцати членов. Так как приведенные промежуточные члены не отвечают какой-либо из семи групп малых периодов, то они образуют самостоятельную (восьмую) группу; члены этой группы:

Fe = 56	Ni = 59	Co = 59
Ru = 104	Rh = 104	Pd = 106
Os = 193?	Ir = 195?	Pt = 197

в той же мере сходственны между собою, как и соответственные члены четных рядов, как например V, Nb, Ta или Cr, Mo, W и пр. Эта сходственность очевидна из следующего:

1. Металлы восьмой группы все серого цвета и трудноплавки. Плавкость увеличивается от Fe к Co и Ni, как и в рядах Ru, Rh, Pd или Os, Ir, Pt.

2. Эти металлы обладают даже по сравнению с соседними членами низкими атомными объемами, например атомные объемы Cr = 7,6; Mn = 7,0; Fe = 7,2; Co = 7,0; Ni = 7,0; Cu = 7,2; Zn = 9,2. Объем Mo = 11,2; объемы Ru, Rh, Pd приблизительно равны 9; Ag = 10,3; Cd = 13,0; точно так же объемы Os, Ir, Pt равны примерно 9,5, а объем W = 10,1; Au = 10; Hg = 15. Небольшие атомные объемы, или расстояния между центрами атомов, придают металлам восьмой группы трудноплавкость, малую химическую энергию и другие отличительные их свойства.

3. Эти металлы в высшей степени обладают способностью сгущать и пропускать водород, что доказано для Ni, Pd, Fe и Pt (Грем, Рауль)

4. Высшие степени окисления их — основания или кислоты малой силы, легко переходящие в низшие окислы более явственного основного характера.

5. Только среди этих металлов встречаются такие, которые дают форму соединения RO^4 или R^2O^8 (почему их группу и называем восьмой), именно OsO^4 , RuO^4 *. В последовательности от Fe к Cu, от Ru к Ag, от Os к Au мы замечаем в высших окислах уменьшение количества кислорода. Так, Fe дает FeO^3 , Co

* Железная кислота вероятно даст FeO^4

только CoO^2 , Ni только Ni^2O^3 , так же как Os дает OsO^4 , Ir — лишь с трудом IrO^3 , Pt — только PtO^2 , золото — только Au^2O^3 .

6. Они дают постоянные соли с цианистым калием. Fe, Ru и Os дают аналогичные соединения K^3RCu^6 ; Co, Rh, Ir образуют соли формулы K^3RCu^6 ; Ni, Pd, Pt — общей формулы K^2RCu^4 .

7. Они дают постоянные и во многих отношениях сходственные металлоаммиачные соли. Так, Клаус приготовил соли родия и иридия, отвечающие розеокобальтиакам $\text{RX}^3, 5\text{NH}^3$, например $\text{RhCl}^3, 5\text{NH}^3$.

8. Некоторые, особенно из высших форм соединения этих металлов, отличаются своим характерным цветом и т. д.

Для дальнейшего пояснения всего вышесказанного помещены две таблицы. В первой элементы расположены вместе с их атомными весами в большие периоды; во второй они расположены по группам и периодам так, что явственно выступают различия четных и нечетных рядов.

Таблица I

Типичные элементы H = 1			K = 39	Rb = 85	Cs = 133	—	—
			Ca = 40	Sr = 87	Ba = 137	—	—
			—	?Yt = 88?	?Dl = 138?	Er = 178?	—
			Tl = 48?	Zr = 90	Ce = 140?	?La = 180?	Th = 231
			V = 51	Nb = 94	—	Ta = 182	—
			Cr = 52	Mo = 96	—	W = 184	U = 240
			Mn = 55	—	—	—	—
			Fe = 56	Ru = 104	—	Os = 195?	—
			Co = 59	Rh = 104	—	Ir = 197	—
			Ni = 59	Pd = 106	—	Pt = 198?	—
Li = 7		Na = 23	Co = 59	Rh = 104	—	Ir = 197	—
		Be = 9,4	Ni = 59	Pd = 106	—	Pt = 198?	—
		B = 11	Cu = 63	Ag = 108	—	Au = 199?	—
		Al = 27,3	Zn = 65	Cd = 112	—	Hg = 200	—
		Si = 28	—	In = 113	—	Tl = 204	—
		P = 31	—	Sn = 118	—	Pb = 207	—
		S = 32	—	Sb = 122	—	Bi = 208	—
		Cl = 35,5	As = 75	Te = 125?	—	—	—
			Se = 78	J = 127	—	—	—
			Br = 80		—	—	—

Примечания к таблице I. Для краткости атомные веса в этих таблицах приведены округленными, потому что в большинстве случаев нельзя иметь уверенность в правильности десятой и даже единицы. Знак вопроса (?) перед символом элемента обозначает, что элементу в системе вследствие недостаточных исследований нельзя дать вполне определенного места; знак вопросительный после атомного веса указывает, что наличные

Ряды	Группа I R ² O	Группа II RO	Группа III R ² O ³	Группа IV RH ⁴ RO ²	Группа V RH ⁵ R ² O ⁵	Группа VI RH ² RO ³	Группа VII RH R ² O ⁷	Группа VIII RO ⁴
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Tl = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59 Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	*Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104 Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197 Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	—
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	—

сведения о величине атомного веса оставляют сомнения, т. е. что до настоящего времени эквивалент элемента не установлен точно. Некоторые атомные веса изменены в таблице согласно требованиям периодического закона (см. главу V); так, у теллура в соответствии с периодическим законом стоит 125?, не 128 по Берцелиусу и др.

Примечания к таблице II. Здесь группы обозначены римскими цифрами. Первые семь групп отвечают семи членам каждого ряда; восьмая группа охарактеризована уже раньше (см. выше). В восьмую группу включены вследствие аналогичных свойств Cu, Ag, Au, которые в то же время по составу их низших окислов могут быть включены и в первую группу. Первые два ряда по причинам, далее разъясняемым, отделены от прочих и составляют типические ряды.

В членах четных рядов проявляется более основной металлический характер, в то время как соответственные члены нечетных рядов обладают скорее кислотными свойствами. Так, существует ясное различие между V, Nb, Ta из четных рядов пятой группы и P, As, Sb, Bi, хотя все они дают высшую степень окисления R^2O^5 , однако из первых получаются менее энергические кислоты, чем из последних. Насколько известно, члены четных рядов не дают летучих водородных и металлоорганических соединений, как соответствующие члены нечетных рядов. Так как из нечетных элементов Zn, Cd, As, Sb, Se, Te, Br, J, Sn, Pb, Hg, Bi могут быть превращены по общему способу в металлоорганические соединения, то можно с уверенностью утверждать, что принадлежащие сюда же элементы In и Tl будут давать металлоорганические соединения $InAc^3$ и $TlAc^3$ [Ac = этил, C^2H^5]. Ни один член четных рядов из высших групп пока не дал металлоорганических соединений. Попытки Буктона, Кагура и др. получить из $TiCl^4$ $TiAc^4$ остались безрезультатными, несмотря на большое взаимное сходство $TiCl^4$, $SiCl^4$ и $SnCl^4$. Если поэтому и будут получены металлоорганические соединения четных рядов, то по своим отношениям они будут совершенно отличными от известных до сих пор металлоорганических тел, подобно тому как водородные соединения Pd, Cu, Ni в своих свойствах нетождественны с соответствующими соединениями нечетных рядов. Трудно будет получить летучие водородные и этиловые соединения и для Zr, Nb, Mo, W, U.

Казалось бы, что существование второго ряда противоречит общему разделению на четные и нечетные ряды, так как многие члены этого четного ряда (Li, Be, C, N, O, F) обладают кислот-

ными свойствами, дают водородные и металлоорганические соединения (BAe^2 , $\text{CAe}^4 = \text{C}^3\text{H}^{20}$, NAe^2 , OAc^2 , FAe), и некоторые из последних газообразны, т. е. имеют подобные нечетным элементам свойства. Но по отношению ко второму ряду надо иметь в виду, что 1) к этому ряду не примыкает никакой восьмой группы, как у прочих четных рядов; 2) атомные веса принадлежащих сюда элементов отличаются от соответственных атомных весов следующего ряда приблизительно на 16, в то время как во всех других рядах разница $= 24$ до 28. Разность атомных весов элементов, стоящих в последовательных четных рядах, примерно $= 46$, а элементы второго и четвертого рядов различаются в атомных весах всего на 32—36:

Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Разн. 32	31	—	36	37	36	36	40	41	—	—	44	46	45

Этим объясняются видимые исключения и, наоборот, только подтверждается высказанное нами основное положение о зависимости свойств элементов от их атомных весов. Раз наблюдается иная разность в величинах атомных весов, то и взаимоотношение свойств элементов должно быть другим. Элементы второго ряда соответствовали бы элементам четвертого ряда только в том случае, если бы обладали более низкими атомными весами, чем им присущие в действительности. Эти отступления обнаруживаются еще при сравнении Na с Cu, Mg с Zn; они, наоборот, исчезают у P по отношению к As, S к Se, Cl к Br, где различия в атомных весах и свойствах не отступают от обычных границ. На основании этих особенностей членов второй группы, я их обозначаю типическими элементами, к которым кроме H можно еще причислить по приведенным выше причинам Na и Mg.

Если сравнить взаимоотношения прочих аналогов с взаимным отношением соединений в гомологических рядах, то типические элементы отвечают начальным членам гомологических рядов, которые, как известно, обладают не всеми свойствами высших гомологов. Так, начальные члены (H^2O и CH^4O) ряда спиртов $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$ имеют некоторые особые свойства, исчезающие у высших членов.

Из сказанного выясняется изолированное, самостоятельное положение водорода, элемента наименьшего атомного веса. По форме солеобразного окисла H^2O и солей HX он должен быть помещен в первую группу; следующий аналог водорода есть Na,

который тоже надо поставить в нечетный ряд первой группы. Отдаленные аналоги водорода — Cu, Ag и Au. Все пять дают соответствующие соединения RO или $R^2O^2(H^2O^2, Na^2O^2*, Cu^2O^2, Ag^2O^2 \text{ и } Au^2O^2)$. Если представить окись меди формулой CuO, то и прочие перекиси надо изобразить через RO, NaO, AgO, AuO. Правда, CuO дает соответствующие соли CuX^2 , а перекиси, например AgO^{**} , насколько известно, подобных солей не дают, но такое же различие имеем у Ni и Pd, в системе стоящих — Ni непосредственно перед Cu, а Pd непосредственно перед Ag; никель не дает солей NiX^4 , а палладий таковые PdX^4 , хотя и мало стойкие дает. Далее мы замечаем в четном ряду от первой группы до восьмой увеличение количества кислорода, с каким элемент может вступать в соединение; в восьмой группе эта способность уменьшается с увеличением атомного веса (см. выше) и достигает при Cu, Ag, Au минимума; затем (у Zn, As, у Cd, In; у Hg, Tl) она снова увеличивается. Поэтому Cu, Ag, Au, как очевидно из табл. II, занимают двоякое положение — в первой и в восьмой группе; в низших формах соединений они отвечают H и Na (первая группа). Особенно такое сходство проявляется у Ag, что не требует никаких дальнейших пояснений; также не подлежит сомнению сходство закисных соединений меди и золота с соединениями окиси серебра; сравнение свойств $CuCl$, $AgCl$, $AuCl$ достаточно это доказывает. При некотором сходстве их с соединениями HX и NaX между теми и другими имеется ряд общеизвестных различий, напоминающих различия между угольною кислотою и сходными с нею во многих отношениях высшими гомологами (гликолевыми кислотами). Как ясный пример упомянутой аналогии между соединениями H, Na, Cu (в виде закисы), Ag и Au (в виде закисы) даем сопоставление объемов:

	Удельный вес	Объем
HCl	1,27	29
NaCl	2,16	27
CuCl	3,68	27
AgCl	5,55	26
AuCl	9,37	25

* Как известно, K дает перекись KO^2 . Было бы интересно ближе исследовать перекись лития, чтобы решить, не будет ли формула ее LiO и не будет ли она, хотя и в слабой степени, обладать основными свойствами. В этом отношении стоит также исследовать AgO .

** Как известно, перекись натрия дает при действии иода Na^2OJ^2 , которая имеет состав, отвечающий Cu^2OCl^2 .

	Объем		Объем		Объем
Na^2CO^3	43	H^2O	20	H^2SO^4	53
Ag^2CO^3	46	Na^2O	21	Na^2SO^4	54
HNO^3	41	NaOH	19	Ag^2SO^4	58
NaNO^3	39	Cu^2O	25	NaClO^3	46
AgNO^3	39	Ag^2O	28	AgClO^3	44

Очевидно, что соответствующие члены обладают приблизительно одинаковым объемом. Напротив, Li и K в одинаковых формах соединений имеют различный объем. Так, объем $\text{LiCl} = 21$, $\text{KCl} = 37$, $\text{LiNO}^3 = 29$, $\text{KNO}^3 = 48$, $\text{Li}^2\text{SO}^4 = 50$, $\text{K}^2\text{SO}^4 = 66$. Соединения калия обладают большим объемом (и всегда низшим удельным весом), чем соответствующие соединения Na (или Li). Несмотря на приведенную близость свойств одноименных соединений Na, Cu, Ag, металлы эти резко отличаются друг от друга, что вполне согласно с их различными объемами в этом состоянии. Объем $\text{Na} = 24$, $\text{Cu} = 7$, $\text{Ag} = 10$. Атомы первого находятся в значительно больших расстояниях друг от друга и более деятельны, чем атомы Cu и Ag. Когда Na вступает в соединение, часто происходит значительное сокращение объема; так, объем $\text{Na} = 24$, а $\text{NaOH} = 19$; 24 объема Na дают 27 объемов NaCl , в то время как 10 объемов Ag производят 26 объемов AgCl . Этот пример, подобно многим другим, дает ясное указание на тот произвол, с каким сопряжены заключения о неизвестном объеме элементарных частей, сделанные на основании известного объема соединения.

Из табл. I очевидно, что начальные члены больших периодов (так же, как и начинающихся с Li и Na малых периодов) представляют металлы резко выраженной щелочной природы, а конечные — энергические галоиды. Уже во времена электрохимиков названные элементы занимали в качестве конечных членов то же положение в системе. Несомненно, что электрохимическое учение имело большое влияние на дальнейшее развитие химии. Но я далек от того, чтобы выступать защитником его. Правильность этого заключения вполне очевидна из табл. I, где только первые и последние члены больших периодов имеют резкий химический характер, т. е., другими словами, они одни только реагируют и при не очень высоких температурах с большинством прочих тел, обладают близкими атомными весами и некоторыми другими схожими признаками. Так, объем сложного тела при замене водорода хлором ($= 35,5$) или калием ($= 39$) увеличивается почти одинаково. При замещении металептического водорода хлором объем всегда увеличивается, например так:

Объем	$C^5H^{12} = 110$	$C^8H^8 = 87$	$C^7H^8 = 104$
»	$C^5H^{11}Cl = 117$	$C^8H^5Cl = 97$	$C^7H^7Cl = 110$
Разность объемов при замене водорода хлором	7	10	6

Совершенно так же увеличивается объем при замене водорода в кислотах калием примерно на ту же величину:

Объем	$HCl = 29$	$H^2O = 20$	$HNO^3 = 41$	$H^2SO^4 = 53$
»	$KCl = 37$	$KOH = 28$	$KNO^3 = 48$	$K^2SO^4 = 66$
Разность объемов при замене водорода калием	8	8	7	2·6,5

По величине атомного веса и резкой реакционной способности можно сопоставить следующие, отдаленные друг от друга элементы:

O = 16	F = 19	Na = 23	Mg = 24
S = 32	Cl = 35,5	K = 39	Ca = 40
Se = 78	Br = 80	Rb = 85	Sr = 87
Te = 125?	J = 127	Cs = 133	Ba = 137

согласно расположению, примененному для всех элементов в табл. I.

Переход от хлора к калию и т. д. указывает на сходство между ними в некоторых отношениях, хотя в то же время никакие элементы при столь близком атомном весе не обладают такими различными свойствами. Вследствие этого обстоятельства всего лучше именно здесь прервать ряды так, чтобы новый период начинался калием и предыдущий заканчивался хлором. Но в действительности порядок расположения элементов непрерывен и отвечает до известной степени спиральной функции.

Итак концы больших периодов заняты наиболее несходными элементами; в середине стоят во многих отношениях похожие друг на друга элементы, и ближайшие аналоги расположены ближе всего друг к другу, так за элементами щелочей и щелочных земель идут те редкие элементы (гадолиниевые и церитовые металлы, Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W, U), которые даже с аналитической точки зрения близки друг к другу. Они нелетучи, трудноплавки, трудно восстанавливаются, обладают и в высших формах соединения слабой реакционной способностью встречаются в природе часто вместе, редко в больших количествах и т. д. Редкость этих элементов я считаю не случайностью, — это обусловлено их природой. Для сравнения можно привести, что из углеводородов ряды C^nH^{2n+2} и C^nH^{2n-6} часто встречаются в природе и образуются при многих реакциях, обладают хара-

ктерной реакционной способностью и дают разнообразные производные, в то время как члены промежуточных рядов особенно C^nH^{2n} и $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ образуются реже и не дают столь разнообразных самостоятельных соединений, как предшествующие ряды. Наши сведения об упомянутых редких элементах еще к сожалению очень неполны, и если бы у нас не было классических исследований Мариньяка о соединениях Zr, Nb, Ta, то целая группа была бы собранием элементов, не имеющих значения для системы. Работы Бломстранда, Роско, Де-ля-Фонтена и Бунзена многое разъяснили, хотя имеется еще немало вопросов относительно этих элементов, остающихся без ответа.

После этих редких элементов особенно выделяется группа так называемых благородных металлов; в системе все они стоят вместе. К ним примыкают в системе тяжелые металлы, которые чрез As, Sb, Bi составляют переход к металлоидам.

В группах аналогичных элементов элементы с высшим атомным весом обладают ясно выраженными основными свойствами или образуют лишь слабые кислоты. Так, Бунзен показал, что Cs электроположительнее, чем K и Rb. Основные свойства в BaO проявляются более резко, чем в CaO; в ThO² явственнее, чем в ZrO² или TiO²; HgO выделяет из соединения MgO или BeO; Bi²O³ — более энергическое основание, чем Sb²O³ или As²O³, а в P²O³ не заметно каких-либо основных свойств, разве что PO³H не трехосновная, но двухосновная кислота. По этой же причине Ta дает более слабую кислоту, чем Nb или V или Te в сравнении с Se и S. Кислотные свойства очень слабо проявляются в PbO²*, хотя Фреми получил соль K²PbO³, 3H²O, отвечающую солям, образуемым оловянной и кремневой кислотами; SnO² обладает уже слабыми основными и кислотными свойствами, а SiO² дает лишь кислоту, хотя и слабую.

Кроме того у членов данной группы с повышающимся атомным весом увеличивается не только способность восстанавливаться до простого тела (Te и Se по сравнению с S, J по сравнению с Cl, Au с Cu и т. д.), но также и способность давать низшие степени окисления, нередко отличающиеся большим постоянством и способностью вступать в соединения. Так, Bi лишь с трудом образует Bi²O³, обыкновенно соединения висмута отвечают

* Как истинный аналог SnO², PbO² должна быть в состоянии действовать и как основание, но поставленные мною опыты, особенно действия HF, не привели к какому-либо результату. Вероятно известная форма PbO² отвечает метаоловянной и метатитановой кислотам. Следует ожидать открытия PbO² с основными свойствами.

форме Bi^2O^3 или BiX^3 ; так же точно Pb дает не только PbO^2 , но и очень стойкую окись PbO , к чему Sn и Si неспособны в такой степени; Tl дает также не только Tl^2O^3 , но и Tl^2O , чего не наблюдается ни у In ни у Al. В группе Mg, Zn, Cd, Hg заметно с возрастанием атомного веса ясное увеличение летучести; основных свойств окисла RO , восстанавливаемости до металла и способности давать низший окисел R^2O *. Летучесть увеличивается с возрастающим атомным весом только в этом и соседних рядах; в последних рядах она, наоборот, уменьшается, как ясно указывает пример Cl, Br, J. Так называемые благородные металлы стоят по только что выясненным причинам в указанных в системе местах, именно в середине больших периодов среди членов с высоким атомным весом, куда и принадлежат элементы большой восстанавливаемости и слабой реакционной способности.

В предыдущем выяснена сущность периодического закона. Каждый естественный закон только тогда имеет научное значение, если он, так сказать, позволяет делать практические выводы, т. е. такие логические следствия, которые объясняют еще необъясненное, дают указания на до тех пор неизвестные явления, и особенно когда закон позволяет делать предсказания, доступные опытной проверке. В таком случае польза закона самоочевидна и есть возможность проверить его справедливость; он будет по крайней мере побуждать к разработке новых областей науки. Поэтому я хочу подробнее рассмотреть некоторые следствия периодического закона и именно его приложения:

К системе элементов.

К определению атомного веса недостаточно исследованных элементов.

К определению свойств пока еще неизвестных элементов.

К исправлению величин атомных весов.

К умножению наших сведений о формах химических соединений **.

Я не буду ни здесь, ни далее выставлять гипотезы для

* Следует ожидать, что окись кадмия будет давать явственно основную, на воздухе конечно очень непостоянную закись Cd^2O или ей отвечающие соли CdX .

** Я предполагаю со временем, по окончании начатых уже опытов, опубликовать некоторые дополнения к этой работе о приложимости периодического закона:

к установлению правильного воззрения на так называемые молекулярные соединения;

к определению случаев полимерии неорганических соединений; для сравнительного изучения физических свойств простых и сложных тел.

На эти вопросы я указываю уже в своем труде «Основы химии».

объяснения сущности периодического закона *, во-первых, закон для этого слишком прост; во-вторых, эта новая область слишком еще мало разработана в своих отдельных частях, чтобы можно было предложить гипотезу, а третья и самая главная причина заключается в том, что периодический закон может быть приведен в соответствие с атомистическим учением лишь при условии изменения некоторых численных данных — именно считающихся весьма точно определенными величин атомных весов. Во всяком случае, я полагаю, что между рядами элементов и гомологическими рядами существует не близкое, но лишь отдаленное сходство, как это для меня очевидно из изучения физических свойств элементов одной группы, о чем речь будет ниже.

II. О применении периодического закона к систематике элементов

Система элементов имеет не только чисто педагогическое значение, как пособие для более легкого усвоения разнородных, систематически расположенных и взаимно связанных фактов, но и научное, так как она открывает новые аналогии и таким образом дает новые пути к исследованию элементов. Все до сих пор известные системы можно подразделить на две строго отличные категории:

К первой категории принадлежат системы (искусственные системы), основанные только на немногих признаках элементов; например системы распределения элементов по их родству, по их электрохимическим свойствам, по физическим свойствам (деление на металлы и металлоиды), по их отношению к кислороду и водороду, по их атомности и т. п. Несмотря на самоочевидные недостатки эти системы все-таки заслуживают внимания, так как они обладают известной точностью, и каждая из них способствовала с разных сторон развитию химических представлений.

Системы второй категории (естественные) распределяют элементы на основании многих разнообразных и притом чисто химических признаков на группы аналогов. Всем известные результаты этих систем дают им преимущество перед искусственными, но и им свойственны немалые недостатки.

1. Им не хватает твердых принципов для подразделения элементов, так что такие элементы, как Tl или даже Ag, Hg и др.,

* Хотя я знаю, что для полного понимания предмета надо кроме наблюдений (а также опытов) и закономерностей (а также систем) еще давать и толкование их

относятся к различным группам. Так, Na и K, Li и Rb, часто также Tl относят к щелочным металлам, хотя между K и Na несмотря на малую разницу в атомных весах в свойствах больше стилий, чем между K, Rb, Cs. Так, Na и все его соединения имеют больший удельный вес, чем K и ему отвечающие соединения, и это несмотря на то, что атомы натрия легче атомов калия. Так, NaCl и KCl кристаллизуются в кубах (KCl часто в комбинации куба и октаэдра), но изоморфных смесей их не встречено в природе и не получено искусственно. В Стассфуртских месторождениях часто встречаются совместно кристаллы NaCl и KCl, ясно отделенные друг от друга. Точно так же сомнительно положение Mg по отношению к Ca или Pb к Ba, Sr, Ca или Tl к K, Rb, Cs. За отсутствием точных принципов при распределении элементов результаты естественных систем очень неопределенны.

2. Некоторые элементы при этом оставались без аналогов, например Au, Al, B, F, U и еще другие.

3. Недостает общего выражения взаимных отношений отдельных групп друг к другу; даже с внешней стороны нельзя было все соединить в одно целое, а потому эти системы всегда были неполными.

Так как периодический закон располагает в формах окислов и в атомных весах постоянными величинами, по которым распределяются элементы, то он обуславливает группировку друг около друга действительно очень сходных элементов и в то же время соответствует принципам, прилагавшимся один за другим к созданию искусственных систем. Поэтому этот закон позволяет дать систему, по возможности совершенную и свободную от всякого произвола. Из вышеизложенного и приводимых далее рассуждений с очевидностью выясняются преимущества и особенности этой системы. Я хочу несколько остановиться только на приложении этой системы к определению места некоторых элементов, которые раньше давали повод к самым разнообразным предположениям. Но сперва надо предпослать несколько общих замечаний.

Местоположение элемента R в системе определяется рядом и группой, к которым принадлежит этот элемент R, следовательно соседними элементами того же ряда X и Y, а также двумя элементами той же группы со следующим меньшим (R') и следующим большим атомным весом (R''). Свойства R определяются из известных свойств элементов X, Y, R' и R''. Так мы находим в системе следующие ряды:

($n-2$)-й ряд $X' R' Y'$

n -й ряд $X R Y$ ($R'' - R'$ примерно $= R - R' =$ около 45)

($n+2$)-й ряд $X'' R'' Y''$

Отсюда можно для определения свойств соответствующих соединений установить пропорции, найти среднюю величину; так что собственно все элементы находятся по своим свойствам в тесной взаимной связи. Отношение R , с одной стороны, к X и Y , с другой, к R' и R'' я называю атоманалогией элемента; так, с одной стороны, As и Br , с другой, Sn и Te — атоманалоги селена, атомный вес которого имеет среднюю величину

$$78 = \frac{75 + 80 + 32 + 125}{4};$$

соответственно SeH^2 по своим свойствам стоит по середине между AsH^2 — BrH и SnH^2 — TeH^2 и т. д. Только в конечных рядах и конечных группах атоманалогические отношения не имеют полной силы, хотя и здесь явственно наблюдаются взаимоотношения, которые условно можно выразить также арифметическими (не геометрическими) пропорциями, например:

$X' : X = R' : R = Y' : Y$ или $X' : R' = X : R = X'' : R''$ и т. д.

В этих взаимоотношениях, на которые указывает основанная на периодическом законе система, кроется возможность разъяснения многих единичных сомнительных фактов.

О положении в системе бериллия со времени исследований Авдеева высказываются различные мнения. Авдеев придал окиси формулу магнезии, но, с другой стороны, она по свойствам отвечает глинозему. Периодический закон позволяет привести доказательства, подтверждающие формулу BeO . Если допустить формулу Be^2O^3 , то атомный вес бериллия должен был бы быть $\frac{3}{2} \cdot 9,4 = 14,1$, а в таком случае его нельзя было бы поместить в систему, потому что он встал бы рядом с азотом, должен был бы обладать ясными кислотными свойствами, давать высшие окислы состава Be^2O^5 или BeO^3 , к чему однако он неспособен. Если же, наоборот, принять для окиси формулу BeO и для металла атомный вес 9,4, то тогда он помещается в соответствии с формулой окиси и всеми свойствами между $Li = 7$ и $B = 11$. Для доказательства достаточно привести такие пропорции:

1. $Be : Li = B : Be$. И в самом деле основные свойства в BeO гораздо слабее выражены, чем в Li^2O , а в B^2O^3 еще слабее, чем в BeO . Хлористый бериллий летит легче хлористого лития, хлористый бор еще легче и т. д.

2. $\text{Be} : \text{Mg} = \text{Li} : \text{Na} = \text{B} : \text{Al}$. Окись бериллия менее энергичное основание, чем MgO ; соответственно этому LiO^2 реагирует слабее, чем Na^2O , а B^2O^3 — слабее чем Al^2O^3 . Поэтому-то глициновая земля тоже растворяется к КОН. Также не имеет значения несовершенный изоморфизм солей BeO и MgO , которые иногда показывают значительные различия в кристаллической форме, потому что такие же отношения наблюдаются между солями Li и Na , а также между соединениями B и Al . Далее например фтористый бериллий в воде растворим, фтористый магний нерастворим, совершенно как фтористый бор растворим, а фтористый алюминий нет.

3. $\text{Be} : \text{Al} = \text{Li} : \text{Mg} = \text{B} : \text{Si}$. Если несмотря на различные формы окислов окись бериллия во многих отношениях отвечает окиси алюминия, то и Li^2O и MgO обладают некоторыми схожими свойствами, а также B^2O^3 и SiO^2 . Если далее объем эквивалента

$\text{BeO} = \frac{25,4}{3,05} = 8,3$ близок к эквивалентному объему глинозема

$\frac{1}{3}\text{Al}^2\text{O}^3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{102,6}{4,0} = 8,5$ то такое же совпадение повторяется у со-

ответствующих соединений Li и $\frac{1}{2}\text{Mg}$, а также при сравнении $\frac{1}{3}\text{B}^2\text{O}^3$ с $\frac{1}{2}\text{SiO}^2$. Объем $\text{LiCl} = 21$, следовательно $\text{Li}^2\text{Cl}^2 = 42$, а у $\text{MgCl}^2 = 44$; объем $\text{BCl}^3 = 87$, следовательно $\frac{2}{3}\text{BCl}^3 = 58$ в соответствии с $\frac{1}{2}\text{SiCl}^4 = 56$ ($\text{SiCl}^4 = 112$); объем $\text{B}^2\text{O}^3 = 39$, следовательно $\frac{1}{3}\text{B}^2\text{O}^3 = 13$, а объем SiO^2 (аморфного) $= 27$ или $\frac{1}{2}\text{SiO}^2 = 13,5$. Поэтому наблюдение Розе о близости эквивалентных объемов глициновой земли и глинозема не доказывает тождества формул этих окисей. Если BeO кристаллизуется в формах, характерных для Al^2O^3 , то ведь и ZrO^2 кристаллизуется в таких же формах.

Таким образом выясняется со всех точек зрения место бериллия в системе, так что можно установить группу $\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, во всем параллельную группе $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Точно так же из сказанного очевидно и положение B по отношению к $\text{C}, \text{Si}, \text{Al}$, которое я считаю достаточно очевидным из пропорций: $\text{B} : \text{Al} = \text{Be} : \text{Mg}$; $\text{B} : \text{C} = \text{Be} : \text{B}$; $\text{B} : \text{Si} = \text{Be} : \text{Al}$. Можно еще добавить $\text{B} : \text{P} = \text{C} : \text{S}$, как следует из таблицы и из того, что бор дает соединения $\text{BCl}^3, \text{B}^2\text{O}^3, \text{BO}^3\text{H}^3$, отвечающие соединениям $\text{PCl}^3, \text{P}^2\text{O}^3, \text{PO}^3\text{H}^3$; эти отношения повторяются между $\text{CO}^2, \text{C}^2\text{H}^2, \text{CH}^2\text{O}^2$ и $\text{SO}^2, \text{S}^2\text{H}^2, \text{SH}^2\text{O}^2$.

Из замечательных исследований Роско над ванадием выводится количественная аналогия, а во многих случаях и качественная (например для хлорокиси), этого элемента с фосфором.

Положение V в системе выражается следующими пропорциями, которые, как мне кажется, не нуждаются в дальнейших пояснениях: 1) $V:P=Nb:As$ или $V:As=Nb:Sb=Ta:Bi$; 2) $V:P=Ti:Si=Cr:S$; 3) $V:Cr:Ti=Nb:Mo:Zr$. Из этих пропорций следует, что истинные атоманалоги ванадия, с одной стороны, Ti и Cr, с другой, — также Nb и Ta, с которыми он имеет еще больше общего, чем с P, совершенно как Cr стоит ближе к Mo и W чем к S. Соответствующие соединения Ti, Cr и V вполне походят друг на друга по свойствам, отношениям и даже по виду. Так, желтый цвет солей хромовой кислоты совпадает с цветом многих солей ванадиевой кислоты, а зеленый цвет окисных солей ванадия — с солями окисного хрома. Распространение V в природе отвечает распределению Ti и Cr. Сходство между хлороксидами $VOCl^3$ и $POCl^3$ отвечает аналогии CrO^2Cl^3 с SO^2Cl^3 и далее это отношение отвечает любопытному случаю изоморфизма, наблюдаемому Мариньяком между R^2TiF^6 , R^2NbOF^5 и $R^2WO^4F^4$ *.

Относительно места в системе таллия, как известно, высказаны самые разнообразные взгляды после изучения его свойств, главным образом Лами. Согласно периодическому закону этот элемент помещается в одиннадцатый ряд между $Au=197$ и $Hg=200$, с одной стороны, между $Pb=207$ и $Bi=208$ с другой, в третью группу к $Al=27$ (и к $In=113$, как мы увидим в следующей главе), по составу высшего его окисла Tl^2O^3 . Это положение соответствует всем свойствам таллия, хотя на первый взгляд кажется, что имеется мало аналогий между окисью таллия и глиноземом и можно сомневаться в правильности такого положения таллия. Но пропорция $Tl:Al=Hg:Mg=Pb:Si$ достаточна, чтобы получить полное убеждение в естественности этого расположения. Как Hg имеет некоторое сходство с MgO только в высшем окисле HgO или PbO^2 и SiO^2 , так и Tl только в высшем окисле Tl^2O^3 оказывается несколько сходным с Al. HgO и MgO — основания, дающие соли RX^2 , Tl^2O^3 и Al^2O^3 — менее энергические основания, дающие средние и основные соли RX^3 , напротив того, PbO^2 и SiO^2 — слабо кислотные окислы. Окись таллия по отношению к кислотам есть более сильное основание, чем Al^2O^3 , совершенно как и HgO вытесняет MgO из солей. Если Tl кроме Tl^2O^3 дает еще сильно основную закись Tl^2O , к чему Al неспособен, то ведь и Hg кроме HgO образует еще Hg^2O , а для

* Продолжение этого ряда (см. Marignac, Bibliothèque univ de Genève T. XXIII; Ann. chim. phys. (3) LXIX) составляют следующие изоморфные, хотя достаточно сомнительные соли $R^2MnO^3F^3$ и $R^2OsO^4F^4$.

Mg известна только одна степень окисления, совершенно как Pb в отличие от Si кроме PbO^2 дает еще и сильно основную окись PbO . Высшие окислы HgO , Tl^2O^3 , PbO^2 , Bi^2O^5 по отношению к низшим формам Hg^2O , Tl^2O , PbO , Bi^2O^3 , представляются перекисями. Что в Bi^2O^3 основные свойства выражены слабее, чем в PbO , Tl^2O , находит себе объяснение в более кислотных свойствах Bi^2O^5 по отношению к Tl^2O^3 и HgO ; если Tl^2O в солях отчасти отвечает X^2O , то можно найти и некоторое сходство и между PbO (в солях PbX^2) и CaO , а также между Bi^2O^3 (в солях BiX^3) и окислами элементов третьей группы, дающих соли RX^3 . Высшие эти окислы суть окрашенные порошки, восстанавливающиеся до низших окислов, и далее до металлов; при прокаливании они выделяют кислород. Ртуть дает отвечающую высшему окислу постоянную хлорную ртуть $HgCl^2$, хлористый таллий приготовлен, но это тело ($TlCl^3$ или вероятнее Tl^2Cl^6) легко разлагается при нагревании с выделением хлора, причем получается низшая форма соединения $TlCl$. Отсюда ясно, почему свинец и висмут не дают соединений $PbCl^4$ и $BiCl^5$, а дают прочные соединения $PbCl^2$ и $BiCl^3$. $BiCl^3$ легко разлагается водою, $PbCl^2$ — водяным паром только при накаливании. $TlCl$ постоянен. Таллий труднее летуч, чем Hg и легче, чем Bi или Pb. Все названные свойства находят себе выражение в следующих пропорциях: 1) $Tl : Hg : Pb = Al : Mg : Si$; 2) $Tl : K = Pb : Ca$; 3) $Tl : Hg = Pb : Tl = Bi : Pb$. Не следует забывать, что эти отношения произвольны и выражают отношения не только свойств, но и величин атомных весов. Так, пропорция $Tl : Hg : Pb = Al : Mg : Si$ выражается следующими числами: $204 : 200 : 208 = 27 : 24 : 28$.

Если, вместо знака геометрической пропорции (:) поставить знак арифметической пропорции (см. выше), то мы в действительности получаем остатки $204 - 200 - 207 = 27 - 24 - 28$. Но при этом надо иметь в виду, что мы, во-первых, не знаем вполне точно истинной величины атомных весов; во-вторых, нельзя забывать, что нельзя ожидать совершенно точных отношений, потому что нам неизвестна та истинная функция, которая выражает зависимость свойств от атомного веса. А затем не подлежит никакому сомнению, что кроме этих первичных свойств, обуславливающих сходство и расположение элементов в системе, элементы обладают еще самостоятельными и индивидуальными свойствами.

Последние вероятно при более точном определении упомянутой функции найдут себе объяснение в кажущихся, пока для нас необъяснимых, неправильностях изменений атомных весов.

Кроме того в периодическом законе можно ожидать нечто вроде возмущений (пертурбаций), которые тем не менее не могут заставить усомниться в правильности закона. Так, в приведенном примере переход от HgO к Hg_2O и от Tl_2O^3 к соответственной форме Tl_2O представляет собою явление подобного возмущения, так как ведь по формам высших окислов следовало бы ожидать различного состава закисей, а они относятся друг к другу так же, как Cu_2O или Ag_2O к K_2O или Na_2O . Закись ртути во многих отношениях подобна окиси серебра, как закись таллия подобна окиси калия; однако соли HgX и TlX более сходственны между собою и с AgX , чем AgX с KX . Эти явления уже очень сложны, и я о них упоминаю только для того, чтобы обратить внимание на те новые задачи, которые вызывает приложение периодического закона к системе элементов. Как мне кажется, при дальнейшей разработке химии периодический закон не должно оставлять без внимания, хотя я и знаю, что и он сам еще нуждается в дальнейшем развитии.

Замечу еще, что систематическое изложение химических фактов для начинающих во многих отношениях выигрывает от применения периодического закона. К этому убеждению я пришел на своих лекциях в течение двух последних лет, а также при составлении моего руководства неорганической химии, появившегося теперь в законченном виде (на русском языке), в основу которого положен периодический закон.

III. Применение периодического закона к определению атомных весов мало исследованных элементов

Для определения атомного веса элемента, дающего мало степеней соединения с кислородом и другими элементами или вообще не образующего разнообразных соединений, необходимо кроме известного эквивалента (например по отношению к H) еще определение физических свойств простого тела (теплоемкость) или его соединений (плотность пара, теплоемкость) или отыскание случаев изоморфизма. Так как некоторые из этих определений сопряжены с практическими затруднениями, а в иных случаях и самые методы неудовлетворительны, то для многих элементов атомные веса нередко опираются на очень шаткие основания. Так, зачастую приписывают за отсутствием соответствующих данных сильным основаниям формулу RO (именно таким образом получили эту формулу окиси Ce , Yt , Di , La), более слабым основа-

ниям — формулу R^2O^3 (так придана эта формула окиси урана), кислотным окислам формулы RO^2 , R^2O^5 , RO^3 . Такое рассуждение однако оказалось неправильным, так как для окиси бериллия, имеющей слабые основные свойства, был установлен состав BeO , а для явственно основных окислов Th , Zr — формулы RO^2 . Достаточно еще напомнить, что высшие кислородные соединения OsO^4 и RuO^4 имеют лишь весьма слабые кислотные свойства. Не подлежит никакому сомнению, что основные и кислотные свойства окислов обусловлены не только числом кислородных атомов в окисле, но также и свойствами самого элемента. Доказательство этого было дано в вышеприведенных рассуждениях о сущности периодического закона. Так, элемент, следующий за Th (двенадцатый ряд), с атомным весом около 235, должен даже в форме окисла R^2O^5 иметь основные свойства. На основании изложенного многие формулы окислов, особенно редких еще мало исследованных элементов, не обоснованы; это касается окислов Ip , U , Ce , La , Di , Yt , Er . Для них редко наблюдались случаи настоящего изоморфизма, и некоторые единичные факты, как изоморфизм окисей бериллия и циркония с глиноземом, не могут дать надежных заключений. Вообще надо отметить, что изоморфизм представляет недостаточное основание для выводов об атомистическом составе тел, как показывают случаи изоморфизма тел совершенно различного состава (Лоран, Дана) и вышеприведенные наблюдения Мариньяка. Не вдаваясь глубже в эту обширную и еще достаточно запутанную область, я хочу обратить внимание на то, что и теплосмкость как сложных, так и простых тел не всегда дает надежные результаты. Поэтому в конце концов для суждения о величине атомного веса остаются только два прочных основания: определение плотности пара многих соединений данного элемента и затем указания чисто химического характера, т. е. заключения, выводимые на основании состава различных степеней окисления, аналогий с достаточно изученными элементами и т. п. Теплосмкость и изоморфизм следует считать только подсобными средствами. Для упомянутых выше редких металлов этих данных почти совершенно не имеется, потому что они за немногими исключениями дают лишь нелетучие соединения, которые к тому же еще слишком мало исследованы, чтобы позволить делать заключения об аналогических отношениях.

Но в таких случаях на помощь приходит периодический закон, как новая законность, связывающая химические свойства с атомным весом. Опираясь на этот закон, можно при известных эквива-

ленте и некоторых свойствах элемента и его соединений установить его атомный вес. А именно: при умножении эквивалента E , полученного из высшего окисла элемента (т. е. когда состав окисла E^2O , хлористого соединения ECl) на 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 мы имеем величины возможного для последнего атомного веса. Одно из этих чисел, E^n , отвечающее свободному месту системы и атомно-аналогическим отношениям элемента, и выражает его истинный атомный вес. Судя по всему, что сейчас известно, на каждое место системы приходится только один элемент, и атомно-аналогические отношения элементов по существу очень просты.

Пусть например имеем элемент, который дает не окисляющийся далее высший окисел с не особенно сильными основными свойствами, с эквивалентом $\equiv 38$ (не следует упускать из вида, что это число всегда содержит некоторую неизбежную ошибку). Спрашивается, каков его атомный вес и какова формула его окисла? Если принять для окисла формулу R^2O , то $R=38$, и элемент должен быть помещен в первую группу; но соответственное место уже занято $K=39$, в то же время по атомно-аналогии этому месту отвечает растворимое и энергическое основание. Если далее принять для окисла формулу RO , то атомный вес $R=76$, что опять не подходит во вторую группу, так как $Zn=65$, $Sr=87$, все места элементов с небольшим атомным весом в этой группе уже заполнены. Если принять формулу окисла R^3O^3 , то атомный вес будет $R=114$, и элемент надо поставить в третью группу, в которой действительно имеется свободное место между $Cd=112$ и $Sn=118$ для элемента с атомным весом около 114. По атомно-аналогии с Al^3O^3 и Tl^3O^3 , так же как с CdO и SnO^2 , окись данного элемента должна обладать слабыми основными свойствами. Следовательно элемент возможно поместить в третью группу. Если принять для окиси формулу RO^2 , то атомный вес $R=152$; такой элемент не может быть поставлен в четвертую группу, потому что на свободное место ее должен встать элемент с атомным весом около 162 и слабо кислотными свойствами окисла (как переходного между PbO^2 и SnO^2). Элемент с атомным весом 152 кроме того может быть еще отнесен в восьмую группу, но в этом случае он как переходный от Pd к Pt должен обладать такими своеобразными свойствами, что их нельзя было бы не открыть при изучении тела; если данный элемент их не обнаруживает, то следовательно ему не отвечает ни приписанный ему атомный вес, ни положение в восьмой группе. Приняв для окиси формулу R^2O^5 , имеем $R=190$, что не находит себе места в пятой группе, потому что

Та = 182, и Вi = 208, и оба в форме R^2O^3 имеют кислотные свойства.

Так же мало отвечают нашему элементу формулы окисла RO^2 и R^2O^7 , поэтому единственный возможный атомный вес его = 114 и формула его окисла R^2O^3 . Такой элемент есть индий. Эквивалент его по определению Винклера = 37,8, следовательно его атомный вес должен быть = 113 (до сих пор принимали $R=75$ и формулу окиси InO), а состав окиси несомненно In^2O^3 . Его атоманалоги из третьей группы Al и Tl, так же как из седьмого ряда Cd и Sn.

Сравним теперь свойства индия, выведенные из его атоманалогов, с действительно наблюдаемыми.

Так как атоманалоги индия, Cd и Sn, легко восстанавливаются (даже из их растворов цинком), то и индий должен получаться таким же образом. Так как Ag (седьмой ряд, первая группа) плавится труднее Cd, так же как Sb в сравнении с Sn, то по атоманалогии Ag, Cd, In, Sn, Sb индий должен плавиться легче (а он плавится при 176°), чем Cd.

Ag, Cd и Sn — металлы серовато-белого цвета; это свойство принадлежит и индию. Cd удельно легче серебра, сурьмы и немного легче олова, следовательно индий должен иметь несколько меньший удельный вес, чем среднее из удельных весов Cd и Sn. Это так и в действительности. Cd = 8,6; Sn = 7,2, следовательно удельный вес индия должен быть меньше 7,9; найдено 7,42. Так как Cd и Sn при накаливании окисляются и на воздухе не ржавеют, то эти свойства должны проявляться и у индия, хотя и слабее, чем у Cd и Sn, потому что Ag и Sb окисляются еще труднее. Все это вполне соответствует опыту. К таким же заключениям мы приходим и при сравнении In с Al и Tl. Так например удельный вес Al = 2,67; Tl = 11,8; среднее — 7,2.

Теперь перейдем к свойствам окиси и реакциям солей. Индий и его атоманалоги стоят в нечетных рядах, поэтому высшие окислы не могут быть сильными основаниями; основной характер в In^2O^3 должен быть выражен слабее, чем в CdO и Tl^2O^3 , но сильнее, чем в Al^2O^3 и SnO^2 . Эти заключения находят фактическое подтверждение в следующем. Окиси алюминия и олова растворяются в щелочах с образованием определенных соединений, в то время как окиси Cd и Tl в щелочах нерастворимы; поэтому In^2O^3 также растворяется в щелочах, но без перехода в определенное соединение. Окиси Cd, Sn, Al, Tl — трудноплавкие порошки, совершенно как In^2O^3 . Гидрат окиси

индия образует совершенно, как надо ожидать, бесцветный студень. Окиси Al^{O^3} и Sn^{O^2} легко осаждаются из растворов солей углелбариевой солью, также и In^{O^3} . Сероводород из кислых растворов осаждает Cd и Sn, следовательно должен осаждаться и In. Все эти реакции подтверждаются опытом.

Далее имеются некоторые факты, отчасти еще не описанные, отчасти пока недостаточно расследованные, но которые являются следствиями атоманалогии. Индий должен быть в состоянии давать по обычному способу приготовления летучий индий-Этил InAc^3 , потому что существует CdAc^2 и SnAc^4 ; он должен, судя по атоманалогии, кипеть около 150° . Так как два атоманалога индия Sn и Tl дают кроме высшего окисла еще каждый по низшему, более основному, то вероятно и индий может давать закись индия InO или In^{O^2} , на воздухе переходящую в окись. Вероятно при нагревании хлористый индий InCl^3 или $\text{In}^{\text{O}^2}\text{Cl}^3$ не будет отдавать хлора, так как этой способности нет у SnCl^4 . Так как сернокадмиевая соль дает с сернокалиевой солью двойную соль формулы $\text{K}^2\text{Cd}(\text{SO}^4)^2$, а серноалюминиевая соль — квасцы $\text{KAl}(\text{SO}^4)^2$, то и индий будет вне сомнения давать такую же двойную соль, но нельзя сказать, будет ли она изоморфна с квасцами **.

Чтобы проверить правильность сделанных выше изменений атомного веса индия и формулы его окиси, я определил его теплоемкость и нашел ее в соответствии с периодическим законом $\approx 0,055$ ***. Немного раньше определил теплоемкость индия Бунзен при проверке своего нового элегантного калориметрического метода. Так как оба числа совпадают (Бунзен нашел 0,057), то применимость периодического закона к исправлениям атомных весов мало исследованных элементов не подлежит сомнению. Поэтому я помещаю далее свои соображения относительно других элементов, причем хочу лишь предварительно указать, что я вижу немаловажное подтверждение правильности этого закона в том обстоятельстве, что для всех пока более или

* Кадмий-этил мало исследован, но тем не менее, достоин по многим причинам ближайшего изучения; как атоманолог цинка и ртути он должен кипеть при 130° . Исследования индий- и таллий-этिला прольют новый свет и на к сожалению мало известный алюминий-этил.

** Так как я обладаю лишь небольшим количеством индия, то я мог пока сделать только один незаконченный опыт. Кислый раствор серноиндиевой соли дал с эквивалентным количеством K^2SO^4 по прибавлении винного спирта над серной кислотой шарообразные кристаллические агрегаты из микроскопических кубиков (доказанных не только по форме, но и по отсутствию двойного лучепреломления).

*** Bull. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersbourg, 1870, 445.

менее известных элементов при помощи периодического закона можно дать совершенно определенное место в системе. Прежде чем оставить индий, я еще скажу, что индий, как аналог в известной степени цинка и кадмия, в природе являющийся их спутником, также и в системе находит себе место рядом с ними, точно так, как например Nb по отношению к Ti и Zr.

Формулы соединений урана до сих пор еще дают повод к большим сомнениям, хотя классические исследования Пелиго уже выяснили наиболее важные моменты истории этого элемента. Установленная им и в настоящее время общепринятая формула окиси есть U^2O^3 с атомным весом $U=120$. При таких условиях для урана не оказывается определенного места в системе ни по атомному весу (потому что в седьмом ряду от $Ag=108$ до $J=127$ нет ни одного свободного места), ни по отношению к свойствам; все его свойства говорят против нынешнего атомного веса. При некотором внешнем сходстве с металлами железной группы (существование UO , U^2O^3 , U^3O^4) уран отличается от них тем, что имеет большой удельный вес (18,4), дает летучий UCl^2 , что окись образует только соли состава UOX и не образует солей UX^2 ; и хотя обладает большим атомным весом, чем железо, тем не менее труднее восстанавливается, а окись имеет более слабые основные свойства. Эти соображения заставляют предполагать для урана другой атомный вес. Исходя, как было подробно изложено при индии, из известного эквивалента (для $U=40$, почти полное совпадение с $In=38$), мы находим, что уран должен быть помещен в шестую группу, что следовательно его окиси принадлежит формула UO^3 и элементу атомный вес 240. В этом случае он должен встать в двенадцатый ряд, где уже имеется Th. Главное затруднение для этого помещения — состав окиси: она так богата кислородом, как мы это привыкли видеть только в кислотообразующих окислах. Но за это кроме соображений, приведенных в начале этой главы, говорит еще следующее:

1. Атоманалоги урана (из четных рядов) суть: $Th=230$ с сильно основной окисью ThO^2 и Cr, Mo, W, которые подобно урану дают окиси формы RO^3 ; в этих окислах с увеличением атомного веса, как и в других группах (см. главу I) усиливается основной характер и уменьшается кислотный. Так, кислотные свойства явственнее выражены в CrO^3 , чем в MoO^3 или в WO^3 . Более слабые кислотные свойства MoO^3 и WO^3 проявляются уже в способности давать различные поликислотные соли, а с кисло-

тами фосфорной, кремневой, серной и др. — солеобразные* тела. В окиси урана имеются еще кислотные свойства, хотя уже и не столь ясно выраженные, как очевидно из следующего.

2. Из растворов окисных солей урана едкими щелочами выделяются не гидраты окисей, но определенные соединения окиси урана с щелочами, почему окись урана иногда называется также урановой кислотой. Состав заключающих щелочи осадков $R^2O^2O^+$ ($U=240$) вполне отвечает двухкислотным солям хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот. Щелочные соли окиси урана не выделяют щелочи ни при действии воды, ни при действии кислот.

3. Кислотный характер окиси урана выражается и в том, что она дает исключительно соли состава UO^2X^2 (X обозначает кислотный остаток $U=240$). По составу эти соли должно рассматривать как основные, хотя они обладают явственно кислотными свойствами; в то же время они напоминают кислотные хлорангидриды и отвечают например WO^2Cl^2 , WO^2F^2 , MoO^2Cl^2 , что между прочим очевидно из разлагаемости UO^2Cl^2 водою**, так же как и прекрасно кристаллизующейся двойной соли $R^2UO^2Cl^4$, $2H^2O$; эта двойная соль может быть перекристаллизована только в присутствии избытка HCl и она соответствует TeK^2Cl^6 и подобным соединениям кислотных хлорангидридов.

4. Окись урана дает прекрасно кристаллизующиеся двойные соли, например $K^4UO^2(CO^3)^2$, $KUO^2(C^2H^3O^2)^2$, $K^2UO^2(SO^4)^2 \cdot 2H^2O$ и др. В них окисная соль урана повидимому является кислотной составной частью (например $2K^2CO^3 + UO^2CO^3$).

5. Кислотный характер металла урана находит себе подтверждение в летучести хлористого урана UCl^4 ($U=240$) и в том, что последний подобно другим кислотным хлорангидридам, как $MoCl^4$, $TeCl^4$, $SnCl^4$ и $ThCl^4$, разлагается водою.

Для дальнейших доказательств необходимости и преимуществ изменения атомного веса урана можно привести еще следующее. Атомный объем $Cg = 7,6$, $Mo = 11$, $W = 10$, $U = \frac{240}{18,4} = 13$; следовательно он возрастает так же точно, как в других группах, с увеличением атомного веса. Так, атомный объем в группе K , Rb , Cs сильно увеличивается, менее при

* Окись урана стоит примерно в таких же отношениях к фосфорной кислоте, как вольфрамовая и молибденовая кислоты, что делает желательным сравнительное изучение этих трех окисей по отношению к фосфорной кислоте. См. об этом мои «Основы химии», т. II, стр. 281 до 285.

** Вероятно надо рассматривать содержащуюся в этих и многих других окисных солях урана воду как гидратную $U(OH)^4Cl^2$, $2KCl$ или $U(OH)^4(C^2H^3O^2)^2$.

Ti, Zr, Th, еще меньше при Fe, Ru, Os и т. д.; наконец атомные объемы Cl, Br, J почти одинаковы.

Для урана можно установить такую пропорцию: $U : Th = Pb : Hg = Te : Sn$, хотя эти элементы и принадлежат к разным группам, т. е. дают различные формы окислов, но соединения с хлором для каждой пары имеют сходный состав и свойства. Так, UCl^4 похож на $ThCl^4$, $PbCl^2$ — на $HgCl^2$, $TeCl^4$ — на $SnCl^4$.

Закисные соли урана не изоморфны с солями магния, как следовало бы ожидать, приняв нынешний атомный вес урана, по которому уран должен быть аналогом железа. Это различие очевидно из того, что закись урана дает с сернокалиевой солью двойную соль $UK^2(SO^4)^2 \cdot H^2O$ ($U = 240$), в которой на 2K приходится $3SO^4$, а не $2SO^4$, как в солях группы магния.

При прокаливании в водородном газе хлористый уран (UCl^4) дает тело, еще содержащее более половины хлора; это явление находит себе объяснение в возможном образовании UCl^3 или U^2Cl^6 и остается необъяснимым при принятии теперешнего атомного веса урана (120), потому что трудно допустить возможность образования U^2Cl^3 из UCl^2 .

Реньо нашел теплоспособность закисы урана (которая тогда еще считалась металлом) равной 0,062. Если принять для закисы формулу UO ($U = 120$), то молекулярная теплота ее $136 \cdot 0,062 = 8,4$ т. е. меньше, чем для $ZnO = 10,1$ и $Hg = 11,12$, несмотря на то что атомный вес урана стоит между атомными весами ртути и цинка*. Если же принять удвоенный атомный вес и для закисы формулу UO^2 , то молекулярная теплота $= 16,9$, следовательно, как и надо ожидать, больше чем у $MnO^2 = 13,8$ и у $SnO^2 = 14,0$, но меньше чем у $PbO^2 = 18,5$. Поэтому данные Реньо говорят скорее за принятие формулы RO^2 , чем RO .

Предлагаемое изменение атомного веса урана позволяет рассматривать природу его соединений с иной точки зрения и побуждает к новым исследованиям для определения степени сходства его с Cr, Mo**, W. Особенно важными представляются мне следующие опыты:

1. Определить теплоспособность металлического урана. Давно уже хотел я сделать это определение, но не мог вместе с Г. Бауэром приготовить уран в расплавленном состоянии; мы

* Для сравнения см. мои замечания о теплоспособности в «Основах химии», том II, глава 3, а также мою статью в «Журнале русского химического общества», за 1870 г. (в извлечении *Zeitschrift für Chemie* 1870, 200).

** Указывая здесь и в других местах на опыты, которые по моему мнению следует сделать на основании периодического закона, я не имею в виду оставлять за собою приоритет на их осуществление.

его всегда получали в виде порошка, который я считал непригодным для определения вследствие неуверенности в его чистоте.

2. Определить плотность пара летучего хлористого урана.

3. Исследовать точнее его отношение к водороду при прокаливании.

4. Исследовать соли закиси урана* и определить, не будут ли они изоморфны с соответствующими солями ThO^3 , SnO^2 , ZrO^2 , TiO^2 .

5. Сравнить кристаллические формы соответствующих соединений UO^3 , MoO^3 , WO^3 . Особенно интересно было бы дальнейшее изучение $\text{R}^2\text{UO}^2\text{F}^4$ (Каррингтон, Болтон), так как известно соединение Мариньяка $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$.

6. Можно предвидеть существование растворимой (мета-) урановой окиси, отвечающей видоизменениям молибденовой и вольфрамовой кислот.

7. Было бы очень интересно подвергнуть сравнительному изучению физические свойства соответственных соединений Cr , Mo , W и U , потому что наблюдается большое сходство в составе и даже в цвете таких соединений особенно у Cr и U^{**} .

Интерес к дальнейшему изучению урана от необходимости изменения атомного веса еще более повышается, так как в этом случае атом урана является самым тяжелым из известных элементов. Вот сравнительное сопоставление формул некоторых соединений урана при принятии теперешнего и удвоенного атомного веса:

	U = 120	U = 240
Недокисные соединения	U^2Cl^3 , U^3O ;	UCl^3 ($\text{U}^2\text{Cl}^{167}$); U^2O^3 ;
Закисные соединения	UCl^2 ; UO ;	UCl^2 ; UO^2 ;
	USO^4 , $2\text{H}^2\text{O}$;	$\text{U}(\text{SO}^4)^2$, $4\text{H}^2\text{O}$;
	$\text{K}^2\text{U}^2(\text{SO}^4)^3$, H^2O ;	$\text{K}^2\text{U}(\text{SO}^4)^3$, H^2O ;
Зеленая окись	$\text{U}^3\text{O}^4 = \text{UO}, \text{U}^2\text{O}^3$;	$\text{U}^2\text{O}^3 = \text{UO}^2$, 2UO^3 .
аналог	FeO , Fe^2O^3 ,	аналог MoO^2 , 2MoO^3 (голубой окиси Mo)

* Закисные соли урана обладают прекрасным, довольно резким спектром поглощения, позволяющим открывать небольшие количества урана и потому могут служить важным пособием при работах с закисью урана, как это показали уже мои первые работы с этим веществом.

** Это обстоятельство и некоторые другие (сходство Pt и Pd , Nb и Ta и др.) приводят к мысли, что, кроме малых и больших периодов, существуют еще четверные, состоящие из двух больших, периоды. Если это так, то в действительности элементы шестой группы должны быть поставлены не в восьмом ряду, но по середине между Cr и U ; тогда еще лучше объясняются некоторые различия между MoO^3 и CrO^3 , так же как сходства первых с WO^3 .

Оксидные соединения	$U^2O_3; UOCl;$	$UO_3; UO_2Cl_2;$
	$UO (NO^3), 3H^2O;$	$UO^2 (NO^3), 6H^2O;$
	$2UON^3, 3H^2O;$	$UO^2 (NO^3)^2, 3H^2O;$
	$U^2O^2 (NH^4)(CO^3)^3;$	$UO^2 (NH^4)^4 (CO^3)^3;$
	$UO (C^2H^3O^2), H^2O;$	$UO^2 (C^2H^3O^2)^2, 2H^2O;$
	$U^2O^2 (C^2O^4), 3H^2O;$	$UO^2 (C^2O^4), 3H^2O$ и т. д.

Встречающиеся в церите три элемента — церий, лантан и дидим — обладают близкими эквивалентами (примерно 45 *) и свойствами; поэтому для них трудно определить атомный вес. Невольно приходит мысль видеть в этих элементах аналогов группы железа, тем более что церий имеет некоторые свойства, присущие марганцу. Но такая аналогия допустима только при поверхностном знакомстве с церитовыми металлами.

Если для обыкновенных окислов принять формулу RO , то атомные веса примерно = 92, что не соответствует восьмой группе. В восьмую группу нельзя поставить эти элементы и в том случае, если их окислам дать формулу R^2O^3 (атомные веса тогда примерно = 138), и не только потому, что элементы VIII группы восьмого ряда должны иметь атомный вес средний между Pd и Pt (приблизительно $150 = \frac{105 + 195}{2}$), но главным образом потому, что известные свойства этих элементов не отвечают свойствам недостающих членов восьмой группы. Так, церитовые металлы трудно восстанавливаются, дают немногие формы окисления; обыкновенные окислы обладают сильно основными свойствами, насколько известно, не дают столь характерных для металлов восьмой группы аммиачных и цианистых соединений; одним словом с ними не атоманалогичны. Это доказывается еще удельным весом церия, который по Вёлеру 5,5. Если принять обычный окисел за SeO , то $Se = 92$ и атомный объем = 17; если принять формулу Se^2O^3 , то $Se = 138$ и атомный объем 25. Оба атомных объема не отвечают таковым членов восьмой группы, гораздо меньшим. Если принять для обычных окислов церитовых металлов формулу RO , то их нельзя поставить ни во вторую, ни в третью группу, и остается только по примеру индия испытать пригодность других форм окислов. Для этой цели мы сперва рассмотрим один церий, а затем уже вместе лантан и дидим, потому что Se изучен лучше своих

* По определению Герингера, Мариньяка, Германа, Бунзена и Раммельсберга эквивалент $Se = 46$, по Вольфу = 45,66. Для лантана Раммельсберг дает число 44,4; Цинше 45,1; Гольцман 46,3; Чудновец 46,8; Мариньяк от 46 до 47; Эрк 45,1. Для дидима Цинше от 46,6 до 48,1; Герман 46,7; Мариньяк 48; Эрк от 47,4 до 47,8.

спутников и дает по крайней мере две основных степени окислов. Поэтому установление его атомного веса несколько легче.

Если принять господствующий взгляд на атомный вес церия $\text{Ce} = 92$, то низший, обычный, явственно основной окисел, окись или закись выражается через CeO , а высшему окислу, дающему соли с кислотами, надо приписать формулу $\text{Ce}^2\text{O}^4 = \text{CeO}$, Ce^2O^3 . Тем самым надо принять существование еще окисла формулы Ce^2O^5 *, хотя таковой никогда не был получен и неизвестно самостоятельных солей его. Раммельсберг, Герман, Гольцман, Цшише и др. получили еще кроме простых солей: Ce^3X^8 (например желтой соли $\text{Ce}^3(\text{SO}^4)^4$, $8\text{H}^2\text{O}$), еще соли с различным содержанием закиси церия. Их состав может быть выражен формулами Ce^3X^8 , $n\text{CeX}^2$, но неизвестно солей, заключающих больше кислотных остатков, чем сколько отвечает формуле Ce^3X^8 . Поэтому теперь надо принять за самостоятельные существующие только две степени окисления церия CeO и Ce^2O^4 ($\text{Ce} = 92$). Содержание кислорода в них находится в отношении 3:4, почему я считаю естественным первому окислу дать формулу Ce^2O^3 , а второму Ce^2O^4 или CeO^2 **. В этом случае атомный вес церия $= 138$ ($3 \cdot 46$) и соответствующее место в системе — в четвертой группе, что и отвечает новой формуле высшего окисла. Элемент приходится в восьмой ряд и имеет атом-аналогами из четвертой группы Ti , Zr и Th , а по восьмому ряду $\text{Cs} = 135$, и $\text{Ba} = 137$ ***. Переход от CeO^2 в Ce^2O^3 отвечает переходам TiO^2 в Ti^2O^3 и, еще лучше, PbO^2 в Pb^2O^3 и PbO ****. Способность высшего окисла церия показывать свойства перекиси надо сопоставить с отношениями PbO^2 , Ti^2O^3 , TeO^8 . Слабо

* Попп и Герман сообщают еще об окислах Ce^3O^5 и CeO^2 , но эти данные не подтверждены другими химиками и опровергнуты Эркюлем.

** Теперь мне кажется невозможным допустить формулы CeO^3 и CeO^4 и следовательно принять $\text{Ce} = 276$.

*** При этом следует ожидать, что атомный вес Ce при позднейших определениях окажется выше, потому что он теперь очень близок к весу Ba и потому что можно скорее предположить ошибку в числе для Ce , чем для точно определенного атомного веса Ba . Небольшие примеси Di и La , а также затруднения при анализе, на которые указывает Мариньяк, и трудность получения закисных соединений церия без примеси окисных могут оправдать предвидимое периодическим законом небольшое увеличение атомного веса. Поэтому я в таблицах ставлю предварительное число 140.

**** Следует ожидать, что обыкновенные окиси Zr и Th (а также La), будучи в состоянии переходить в низшие основные закиси Th^2O^3 и Zr^2O^3 . Что касается последних, то я предполагаю сделать соответствующие опыты, так как в последнее время я получил значительное количество цирконов из Ильменских гор (Сибирь).

основные свойства CeO^2 можно объяснить тем, что он находится в четвертой группе после TiO^2 с очень неясными основными свойствами и после ZrO^2 с более выраженным основным характером. В следующем за CeO^2 ThO^2 эти свойства выражены еще резче, как и следует из большего по сравнению с церием атомного веса тория. Сильные основные свойства Ce^2O^3 объясняются тем, что PbO^2 , Ti^2O^3 , TiO^2 и CuO при восстановлении переходят в основные окислы. Свойства окислов церия при намеченном расположении в системе вполне соответствуют нахождению церия в четном ряду после сильно основных Cs и Ba. Атоманалогии Ce с Ti, Zr, Th отвечает их совместное нахождение во многих, хотя и редких, минералах.

Для дальнейшего подтверждения того, что приписанное церию в системе положение действительно отвечает его свойствам, приведу еще известные для элемента и окиси удельные веса и объемы. Когда мы в четном ряду идем от первой группы, то мы замечаем увеличение удельного веса; например удельный вес $\text{Rb}=1,5$; $\text{Sr}=2,5$; $\text{Zr}=4,2$. Удельный вес цезия неизвестен, но по соображениям, о которых я думаю сообщить позже, он должен быть около 2,5; удельный вес Ba=3,6; Ce=5,5. Объем Ti=9,3; Zr=22; Ce=25; Th=30; следовательно здесь, как и в других группах, объем увеличивается с возрастанием атомного веса. Объем $\text{TiO}^2=20$, $\text{ZrO}^2=22$, $\text{CeO}^2=24$, $\text{ThO}^2=29$, т. е. объем высшего окисла в этом, как и в параллельном ряду $\text{SiO}^2=22$, $\text{SnO}^2=22$, $\text{PbO}^2=26$, правильно, хотя и немного, увеличивается с атомным весом.

Итак новому положению церия в системе отвечают его химические и физические свойства, но все-таки два обстоятельства заставляют нас искать еще дальнейшего подтверждения изменения атомного веса Ce. Во-первых, CeO^2 может легко быть восстановлен в Ce^2O^3 , что, насколько известно, несвойственно высшему атоманалогу Ce торию*, хотя по предыдущему (глава I) высшие члены группы восстанавливаются легче других. Во-вторых, элементы с эквивалентом церия (в закиси 46, в окиси 34,5) или с близким к нему (именно La и Di в закисной форме и Yf как окись) могут быть помещены в систему и иначе. Поэтому я считаю необходимым точно изучить соединения церия, чтобы убе-

* Нет никакого основания предполагать, что эти явления, если бы они ясно проявлялись в Th, остались бы незамеченными при исследовании его, так как Th изучен Берцелиусом, Хидденусом и Де-ля-Фонтемом и их результаты тождественны. К сожалению этот элемент вследствие его редкости мало доступен исследованию.

даться в правильности измененного атомного веса его. Пока я сделал только определение теплоемкости металлического церия* (выписанного от Г. Шухардта из Герлица). Найденное число для отобранных полуплавленных, высушенных в водородном газе, кусочков металла 0,050 указывает, что теплоемкость церия меньше, чем олова, и равна теплоемкости, одновременно определенной для бария (тоже приобретенного от Г. Шухардта). Найденное число согласуется более с измененным, чем с прежним атомным весом, так как $0,05 \cdot 138 = 6,9$, а $0,05 \cdot 96 = 4,8$. Тем не менее желательно повторение этого определения, которое я думаю современным сделать.

Что касается ди д и м а и л а н т а н а, то только первый дает кроме обыкновенной окиси еще шоколадного цвета разлагающуюся при нагревании перекись, не отвечающую определенной форме и не дающую солей. Поэтому об его атомном весе можно судить только по солям обыкновенной окиси с очень близкими эквивалентами (около 46); точность этого числа несколько сомнительна, особенно для дидима, потому что нет признаков, по которым можно было бы отличить примеси La и Yt, а возможно и Th, Er в солях дидима. Вследствие близких эквивалентов (около 46) они могут занимать три места системы. Во-первых, в III группе, в восьмом ряду между Ba = 137 и Ce = 140? В этом случае эквивалент вычисляется равным $44,5 = \frac{138}{3}$, что отвечает наблюдению. Ошибку в определениях его допустить тем легче, что чистота препарата гарантирована только повторной перекристаллизацией, которая, как известно, не всегда позволяет удалить изоморфные примеси. Место группы III, ряда 8, отвечает по атоманалогии с Cs, Ba, — Ce элементу, дающему явственное основание и трудно летучее хлористое соединение, и действительно La и Di показывают соответственные свойства. Второе место, на которое дают указания эти же свойства окислов, есть группа IV, ряд 10, перед Ta = 182 в атоманалогии с Ce = 140? и Th = 231. Элемент этого места должен иметь приблизительно атомный вес 180 и отвечающий окислу RO^2 эквивалент = 45, опять весьма близкий к эквиваленту La и Di (особенно La). Третье свободное место в группе V, ряде 12, между Th = 231 и U = 240, для элемента, дающего R^2O^5 , с атомным весом около 235 и следовательно эквивалентом около 49. Вряд ли одному из обоих металлов может принадлежать это последнее место, потому что

* «Bull. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersbourg», 1870, 445.

эквивалент слишком велик и потому что отвечающая ему окись должна обладать сравнительно слабыми основными свойствами, более слабыми, чем у ThO^2 и более сильными, чем у UO^2 , а окиси La и Di показывают резкие основные свойства и даже прокаленные растворяются в слабых кислотах. Принадлежащие сюда окислы и металлы должны в соответствии с атоманалогами обладать высоким удельным весом, в то время как удельный вес окисей La и Di около 6,5. Поэтому я считаю возможным принять, что La и Di должны занимать два первых из названных мест, т. е. окись одного элемента имеет состав R^2O^3 и отвечает низшей степени окисления церия, а окись другого — RO^2 и отвечает высшему окислу Се. О различном составе окисей La и Di свидетельствуют такие данные: Мариньяк, по частному сообщению, ни разу не наблюдал изоморфизма для соответствующих солей La и Di; Ваттс получил из одного и того же раствора рядом одновременно кристаллы сернолантановой и сернодидимиевой солей. Для сернокислых солей Мариньяк нашел разный состав. Принимая формулу RO для обоих окислов, сернодидимиевая соль имеет состав $3\text{DiSO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$ и сернолантановая соль $\text{LaSO}^4, 3\text{H}^2\text{O}$. При этом оказывается, что формула R^2O^3 скорее отвечает окиси дидима, чем окиси лантана, потому что в этом случае необычная формула сернодидимиевой соли превращается в $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3, 8\text{H}^2\text{O}$. В то же время, если выразить окись лантана через LaO^2 , то состав сернолантановой соли будет $\text{La}(\text{SO}^4)^2, 6\text{H}^2\text{O}$. Если далее принять во внимание, что в природе встречаются совместно различного состава окислы, например Nb^2O^5 и TiO^2 (Мариньяк, Герман); WO^3 и Nb^2O^5 (Вёлер); V^2O^5 и CrO^3 , то совместное нахождение Ce^2O^3 , Di^2O^3 и LaO^2 не является единственным фактом этого рода и может быть сравниваемо с совместным нахождением ZnO , CdO , In^2O^3 и др. По этим причинам следовало бы принять атомный вес $\text{Di} = 138$, как принадлежащего к третьей группе и образующего окисел Di^2O^3 , а наоборот, атомный вес $\text{La} = 180^*$, как находящегося в четвертой группе, в соответствии с формулой окисла LaO^2 . Но судить о правильности этих предположений можно только после дальнейших исследований в указанных направлениях. Пока же имеется слишком мало материала, и наличные данные были разработаны в предположении состава RO для окисей; после вышеуказанных изменений в формулах окисей изу-

* В настоящее время возможно получать лишенный дидима лантан при помощи сперва наблюдаемого Гладстоном спектра поглощения солей дидима. Числа Цинне (45,09), Раммельсберга (44,38) и Эрка (45,1) отвечают очень хорошо лантану, потому что из них $\text{La} = 180,36$, 177,52 и 180,4.

чение этих соединений несомненно приобретает новый интерес. В доказательство основательности предложенного изменения атомных весов я приведу из работы Мариньяка состав некоторых солей дидима, делающий более вероятным в новой формулировке:

	Принятый	Измененный атомн. вес
Окись	DiO ;	Di^2O^3 ;
Гидрат окиси	$\text{Di}(\text{OH})^3$	$\text{Di}(\text{OH})^3$;
Сернокисл	$\text{DiS}, 2\text{DiO}$	$\text{Di}^2\text{O}^2\text{S}$;
Хлористый дидим	$\text{DiCl}^3, 4\text{H}^2\text{O}$;	$\text{DiCl}^3, 6\text{H}^2\text{O} (\text{Di}^2\text{Cl}^3?)$;
Хлорокись	$\text{DiCl}^3 2\text{DiO}, 3\text{H}^2\text{O}$;	$\text{Di}^2\text{O}^2\text{Cl}^3, 3\text{H}^2\text{O}$;
Фосфорная соль	$\text{Di}^3(\text{PO}^4)^3, 2\text{H}^2\text{O}$;	$\text{Di}(\text{PO}^4)^3, \text{H}^2\text{O}$;
Сернокислая соль	$\text{DiSO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$;	$\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3, 6\text{H}^2\text{O}$;
Сернокислая соль	$3\text{DiSO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$;	$\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3, 8\text{H}^2\text{O}$;
Основная соль	$\text{DiSO}^4, 2\text{DiO}$;	$\text{Di}^2\text{O}^2(\text{SO}^4)$;
Двойные соли	$3(\text{DiSO}^4) \text{Am}^2\text{SO}^4, 8\text{H}^2\text{O}$;	$\text{DiAm}(\text{SO}^4)^3, 4\text{H}^2\text{O}$;
	$3(\text{DiSO}^4) \text{Na}^2\text{SO}^4$;	$\text{DiNa}(\text{SO}^4)^3$;
	$3(\text{DiSO}^4) \text{K}^2\text{SO}^4, 2\text{H}^2\text{O}$;	$\text{DiK}(\text{SO}^4)^3, \text{H}^2\text{O}$.

Последние три соли имеют тот же состав, что и квасцы, но содержат меньше воды. Окись дидима тождественна с глиноземом и в том отношении, что осаждается на холоду из растворов (хотя и медленно) углебариевой солью. В правом вертикальном столбце очевидна эта аналогия Di^2O^3 (с измененной формулой) с Al^2O^3 . Более энергические основные свойства первой по сравнению с глиноземом находят себе объяснение согласно периодическому закону в том обстоятельстве, что дидим принадлежит к одному из парных и высших рядов, алюминий же стоит в нижнем нечетном ряде.

Насколько известно, состав солей LaO^2 проще, чем солей дидима, и соответствует предложенному изменению в атомном весе. Так например LaCl^4 (или La^2Cl^3 , так как он нелетуч?) отвечает хлорокись $\text{La}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$. Если формулы для CeO^2 и LaO^2 правильны, то вероятно отвечающие им соли окажутся изоморфными и похожими на соли Th и Zr. Особый интерес должно представить исследование двойных солей, отвечающих ZrO^2 , CeO^2 , LaO^2 , ThO^2 , потому что такие соли нередко хорошо кристаллизуются. В случае правильности предложенных формул можно ожидать образования столь же характерных солей, как квасцы, опыты в этом направлении мною уже частью начаты.

Мне остается еще упомянуть о возможном изменении атомных весов иттрия и эрбия (может быть и тербия, если он действительно существует как самостоятельный элемент); но история этих очень интересных элементов еще очень неясна,

вследствие известных противоречий между Мозандером и Де-ля-Фонтемом, с одной стороны, и Бунзеном и Баром — с другой и требует новых изысканий. Если остановиться на данных двух последних исследователей, именно принять эквивалент $Yt = 30,85$ (по Берцелиусу $= 32,1$ и $35,0$, по Поппу $= 34$, по Де-ля-Фонтену $= 32$) и $Eg = 56,3$,* но признать эти числа неверными от недостаточного изучения этих элементов, то последние можно поставить в III группу и дать высшую форму окислов R^2O^3 , именно иттрий в шестой ряд непосредственно за $Rb = 85$ и $Sr = 87$ с атомным весом 88, т. е. перед $Zr = 90$, $Nb = 94$; тогда эквивалент иттрия был бы $= 29,3 = \frac{88}{3}$. Так как весьма сомнительно,

что удалось уже нацело отделить Yt от Ce , La , $Di?$, $Eg?$ (может быть от Tb и Th), то можно принять определение Бунзена достаточно близким к теоретическому числу. Это положение иттрия отвечает, как очевидно из уже рассмотренных приложений периодического закона к определению места предшествовавших элементов, явственно основному характеру окиси, нелетучести $YtCl^3$, составу сернокислой соли $Yt^2(SO^4)^3$, $8H^2O$ подобной соли аналогичного с иттрием дидима, нерастворимости фтористого соединения и т. д. Эрбий Бунзена и Бара, если признать их наблюдения близкими к истине, вероятно помещается в III группе, ряд 10, перед $La = 180$, $Ta = 182$, $W = 184$ и должен обладать атомным весом 178; окись его тогда R^2O^3 и эквивалент 59,3. Более низкое число Бунзена (56,3) можно объяснить примесями. Чтобы убедиться в правильности этих изменений в атомных весах иттрия и эрбия, пока недостает даже тех немногих фактов, которые известны для церитовых металлов; так, не определены ни удельные веса окислов **, ни отношение к окисляющим и восстанавливающим агентам, ни состав и форма двойных солей. Поэтому здесь, более чем где-либо в системе, следует желать новых исследований, для которых периодический закон дает путеводную нить.

Чтобы привести еще пример того направления, которого следует держаться при исследовании элементов на основании периодического закона, я предполагаю перейти к определению свойств ныне еще неизвестных элементов. Без периодического закона не было возможности предсказывать свойства неизвестных элемен-

* Эрбий Де-ля-Фонтена по последнему имеет меньший эквивалент, чем 39,68; по Бунзену в руках Де-ля-Фонтена была смесь.

** Данное Экебергом для окиси иттрия число 4,84 вероятно относится к нечистому веществу, но оно отвечает периодическому закону, так как объемы $Sr^2O^2 = 49$, $Yt^2O^3 = 47$, $ZrO^2 = 45$.

тов, мы даже не могли иметь какого-либо представления о недостающих членах в ряду элементов. Открытие новых элементов было только делом наблюдения и поэтому было обусловлено или случайностью или выдающимся чутьем исследователя. С таким открытием не было связано особого теоретического интереса. Поэтому-то эта важнейшая часть химии, изучение элементов, исследовалась немногими химиками. Новый путь открывает в этом направлении периодический закон.

IV. О применении периодического закона к определению свойств еще не открытых элементов

Уже из предыдущего видно, что при помощи периодического закона дана возможность судить о неизвестных свойствах тех элементов, атоманалоги которых известны. Затем из таблиц (I и II), в которых выражены периодические отношения элементов, можно видеть, что до сих пор нехватает нескольких элементов, которых следует ожидать в рядах. Поэтому я хочу описать свойства некоторых ожидаемых элементов, чтобы позволить дать новое, совершенно ясное, хотя и возможное только в будущем доказательство правильности настоящего периодического закона. Вместе с тем наперед определенные свойства неизвестных элементов дают возможность их открыть, потому что реакции их соединений можно будет уже предсказать.

Чтобы не вводить в науку новых названий для неизвестных элементов, я их буду называть по ближайшему низшему аналогу четных или нечетных элементов той же группы, приставляя к названию его санскритское числительное (эка, дви, три, тшатур и т. д.). Так, неизвестные элементы первой группы получают наименование экацезия $\text{Ec} = 175$, двицезия $\text{Dc} = 220$ и т. д. Если бы например не был известен ниобий, то мы его назвали бы экаванадием. В этих названиях явственно выдвигаются аналогии: лишь у элементов четвертого ряда им недостает этого преимущества, потому что названия приходится производить от названий элементов второго ряда, а второй типический ряд, как мы знаем из главы I, не стоит в полной атоманалогии к четвертому. Но здесь имеется лишь один неизвестный элемент в третьей группе, экабор Eb . Так как он следует за $\text{K} = 39$, $\text{Ca} = 40$ и стоит перед $\text{Ti} = 48$ и $\text{V} = 51$, то его атомный вес будет примерно $\text{Eb} = 44$; его окись должна иметь состав Eb^2O^3 и не особенно резко выраженные свойства; во всех отношениях она будет представлять переход от CaO к TiO^2 . В окисных солях EbX^3 эквивалент металла

будет около $15 = \frac{44}{3}$, т. е. не будет меньше эквивалентов известных сейчас оснований, среднее между эквивалентами $Mg = 12$ и $Ca = 20$. К той же группе принадлежат, как мы видели в предыдущей главе, $Yt = 88?$, $Di = 138?$ и $Er = 178?$, но положение последнего еще шатко и элементы эти вообще слишком мало исследованы, так что свойства Eb могут быть определены только по атоманалогии с элементами Ca и Ti из четвертого ряда. Поэтому мы имеем для этого элемента более сложный случай, чем для других элементов. Принимая в соображение, что Ca и Ti каждый дают только одну степень окисления, постоянную на воздухе, следует полагать, что и Eb даст лишь один постоянный основной окисел Eb^2O^3 . По свойствам эта окись должна стоять к Al^2O^3 в том же отношении, как CaO к MgO или TiO^2 к SiO^2 ; следовательно, она должна быть более энергичным основанием, чем глинозем, и совпадать с ним не только по формам соответственных соединений, но во многих случаях и по свойствам.

Так, серноокислая соль $Eb^2(SO^4)^3$ будет не столь легко растворима, как $Al^2(SO^4)^3$, потому что сернокальциевая соль растворима труднее, чем серномагниева. Так как Ca дает более слабое основание, чем Na , а TiO^2 более слабое основание, чем Al^2O^3 , то и Eb^2O^3 будет более слабым основанием, чем MgO . Поэтому Eb^2O^3 во многих отношениях будет стоять по середине между Al^2O^3 и MgO ; в этом обстоятельстве найдут себе объяснение многие реакции. Двибор, или иттрий, дает во всех отношениях более сильное основание, как соответственно Sr образует более явственное основание, чем Ca ; во всяком случае будет большое сходство между эка- и двибором (иттрием?), как схожи по свойствам Ca и Sr , Ti и Zr . Если поэтому двибор действительно окажется иттрием и будет сопровождаться экабором, то отделение экабора от иттрия будет затруднительно и возможно лишь на основании мелких различий, например на основании небольшой разницы в растворимости каких-нибудь солей или различной энергии основных окислов и т. п. Окись экабора будет конечно нерастворима в щелочах; сомнительно, будет ли она выделять аммиак из нашатыря. Углекислая соль будет в воде нерастворима и выпадать, судя по солям магния и алюминия, в виде основной соли. Соли будут бесцветны и давать желатинозные осадки с KOH , K^2CO^3 , Na^2HPO^4 и т. д. Сернокалиевая соль даст с $Eb^2(SO^4)^3$ подобную квасцам двойную соль, но вряд ли с ними изоморфную. Мало какие из солей экабора будут хорошо кристаллизоваться, только некоторые двойные соли. Сте-

пень летучести EbCl^3 будет зависеть от частичной формулы этого соединения: EbCl^3 будет летуч, Eb^2Cl^6 и высшие частицы будут нелетучи. Вероятно хлористый экабор будет труднее лететь, чем хлористый алюминий, потому что и TiCl^4 кипит выше, чем SiCl^4 , да и CaCl^2 труднее летуч, чем MgCl^2 . Но можно предполагать, что соли экабора будут еще настолько летучи, что их можно будет открыть спектральным анализом. Хлористый экабор будет конечно твердым, безводный он будет легче разлагаться водою с выделением HCl , чем MgCl^2 . Так как объем $\text{CaCl}^2 = 49$ и $\text{TiCl}^4 = 109$, то объем EbCl^3 будет примерно 78, а его удельный вес 2,0. Окись экабора будет представлять неплавкий сам по себе порошок, который после прокаливании, хотя и трудно, будет растворяться в кислотах; она еще будет сообщать воде щелочную реакцию, но не будет насыщать вполне до исчезновения реакции на лакмус такие кислоты, как HCl , H^2SO^4 , HNO^3 . Удельный вес окиси будет приблизительно равен 3,5, объем около 39, потому что объем $\text{K}^2\text{O} = 35$, $\text{Cu}^2\text{O}^2 = 36$, а $\text{Ti}^2\text{O}^4 = 40$, $\text{Cr}^2\text{O}^3 = 72$ *. В виде простого тела экабор будет легким, нелетучим, трудноплавким металлом, воду разлагающим только при нагревании и неполно, в кислотах будет растворяться с выделением водорода. Удельный вес его будет около 3,0 (вероятно выше), потому что объем должен быть около 15, так как объемы металлов в четных рядах, начиная с первой группы, постепенно уменьшаются: объемы $\text{K} = 50$, $\text{Ca} = 25$, Ti и V приблизительно 9, Cr , Mn и Fe около 7.

Гораздо более резкие признаки должны быть у двух элементов, которых недостает в пятом ряду (третьей и четвертой групп). Они находятся в этом ряду между $\text{Zn} = 65$ и $\text{As} = 75$ и будут атоманалоги Al и Si , поэтому один назовем экаалюминием, второй экакремнием. Как принадлежащие к четному ряду, они будут давать летучие металлоорганические и хлористые соединения (безводные), но обладать более кислотными свойствами, чем их аналоги четвертого ряда, Eb и Ti . Металлы будут легко получаться восстановлением углем или натрием. Их сернистые соединения будут в воде нерастворимы, Ea^2S^3 будет осаждаться сернистым аммонием, а EsS^2 будет в нем вероятно растворим. Атомный вес экаалюминия будет около 68, экакремния — около 72. Удельные веса будут примерно: $\text{Ea} = 6,0$; $\text{Es} = 5,5$; объем $\text{Ea} = 11,5$; $\text{Es} = 13$, потому что объемы $\text{Zn} = 9$, $\text{As} = 14$, $\text{Se} = 18$. Те же числа получаются для Ea , если сравнивать объемы Al , In , Tl , и для Es из объемов Si , Sn , Pb , потому

* Окись дибора (может быть, иттрий) должна на основании такого же рассуждения иметь удельный вес около 4,8 (см. предыдущее замечание).

что эти элементы — атоманалоги Ea и Es. Так, объем $Si = 11$, $Zn = 16$, следовательно $Es = 13$. Вообще в этом случае атоманалоги находятся во всех направлениях и следовательно дана полная возможность установить свойства точнее, чем для Eb. Эти определения опираются на такие атоманалогии: экаалюминий с своею окисью Ea_2O^3 стоит, с одной стороны, по середине между Zn и Es, с другой, — между Al и In; экакремний с окисью EsO^2 занимает промежуточное положение между Ea и As, с одной стороны, и между Si и Sn — с другой. Так как все эти отношения указывают на необходимость сходства между Ea и Eb, а также между Es и Ti, то я ограничусь сравнением Es с Ti, чтобы скорее приблизиться к ясной картине свойств этих элементов.

Экакремний можно будет получить из EsO^2 или из EsK^2F^4 действием натрия; он будет трудно разлагать водяной пар, слабо действовать на кислоты, легче на щелочи. Он будет представлять собою серый трудноплавкий металл, при накаливании переходящий в порошкообразную трудноплавкую окись EsO^2 . Удельный вес окиси будет около 4,7* в соответствии с объемом, который, судя по объемам SiO^2 и SnO^2 , должен быть около 22. По внешнему виду, вероятно и по кристаллической форме, по свойствам и по реакциям она будет близка к TiO^2 . Так как кислотные свойства как в TiO^2 , так и в SnO^2 заметны лишь слабо, но явственно, то и EsO^2 будет обладать таким же характером и будет более кислотна, чем TiO^2 . В этом и подобных случаях следующая пропорция приходит на помощь: $Es : Ti = Zn : Ca = As : V$, по которой основные свойства EsO^2 будут еще слабее, чем в TiO^2 и SnO^2 , но явственнее, чем в SiO^2 . Поэтому следует ожидать растворимый в кислотах гидрат EsO^2 , хотя такой раствор будет легко разлагаться с выделением нерастворимого метацидрата. Как мы видим, эти свойства отвечают также и TiO^2 . Но EsO^2 из кислых растворов будет осаждаться легче, чем TiO^2 , из щелочных — труднее. Не подлежит сомнению, что Es будет давать с одноименными солями Si, Ti, Zr и Sn ряд изоморфных двойных фтористых солей K^2EsF^4 ; калиевая двойная соль будет обладать большей растворимостью, чем отвечающая ей соль Si. Фтористый экакремний конечно будет в соответствии с TiF^4 , ZrF^4 , SnF^4 не газообразным, что вероятно будет обусловлено, как и у других названных фтористых металлов, полимерией. Состав и величина частицы фтористого кремния SiF^4 , фтористого ти-

* Кокшаров описал под названием ильменорутила тело, подобное рутилу, которое однако обладает удельным весом 4,8 (обыкновенный рутил имеет плотность 4,2); по плотности оно отвечает окиси экакремния.

тана вероятно TiF_3 . Фтористый эаакремний будет, наоборот, жидкость, кипящая при 100° (вероятно несколько ниже), потому что $SiCl_4$ кипит при 57° , а $SnCl_4$ — при 115° . Это свойство дает практический способ для отделения эаакремния от Ti , так как $TiCl_4$ кипит при 136° . В прочих свойствах $EsCl_4$ будет сходным с $TiCl_4$, т. е. иметь характер хлорангидрида. Плотность $EsCl_4$ будет примерно 1,9 (при 0°), объем 113, потому что объемы $SiCl_4 = 112$ и $SnCl_4 = 115$ (удельный вес $TiCl_4 = 1,76$). Резкое различие между Es и Ti будет в том, что Es подобно Si и Sn будет давать летучие металлоорганические соединения, например $EsAc_4$, в то время как Ti как член нечетного ряда их не дает. Судя по свойствам металлоорганических соединений Sn и Si , $EsAc_4$ будет кипеть при 160° и обладать плотностью около 0,96. Это его свойство может пригодиться при отделении Es от Ti , Zr , Nb , если они будут сопровождать Es . По моему мнению, надо искать Es и некоторые другие еще неоткрытые элементы прежде всего в тех многочисленных и все еще недостаточно расследованных минералах сложного состава, которые заключают Ti , Zr и Nb . Близкое совпадение свойств Es и Ti делает возможным предполагать, что Es мог ускользнуть от внимания наблюдателей при исследовании содержащих Ti веществ, хотя бы он в них и находился. На эту мысль наводят различные данные для эквивалента титана. Розе *, Пьерр **, Демоли *** для определения атомного веса титана разлагали водою $TiCl_4$ и определяли Cl , причем были приняты $Ag = 108$ и $Cl = 35,5$. Они получили следующие числа:

Розе	от 48,08 до 48,48, в среднем 48,26	
Пьерр	» 50,34 » 49,55	» 58,0
Демоли	» 57,3 » 55,9	» 56,8

Такое недостаточное совпадение трудно приписать различиям и ошибкам в способах исследования различных авторов; скорее можно принять, что в $TiCl_4$ были незначительные примеси. Вместе с тем надо на основании периодического закона признать, что числа Пьерра и Демоли выше истинных, так как атомный вес Ti должен быть лишь немного выше, чем атомный вес $Ca = 40$, и меньше $V = 51$ и $Cr = 52$. Поэтому число Розе наиболее вероятно, а хлористый титан других исследователей вероятно содержал повышающие атомный вес примеси. Так как именно $EsCl_4$ — соединение, вполне аналогичное $TiCl_4$ и Es имеет более высокий атомный вес (72), чем титан, то я считаю целесообраз-

* Pogg. Ann. XV, 145.

** Ann. chim. phys. (3) XX, 257, 1847.

*** Ann. chim. phys. (3) XXII, 213, 1849.

ным испытать $TiCl_3$, приготовленный из рутилов различного происхождения, на содержание Es. Сделанный мною опыт не показал в $TiCl_3$ присутствия вещества, кипящего ниже 135° . Кроме того обращаю еще внимание на то, что уже неоднократно думали открыть в соединениях Ti, Nb и Zr новые элементы, и некоторые исследования действительно наводят на мысль, что, может быть, здесь имели дело с Es. Как известно, Герман до сих пор держится за открытый им ильмений, хотя Мариньяк* затем показал, что в тех колумбитах, где принималось содержание ильменовой кислоты, в действительности была только смесь титановой, ниобовой и танталовой кислот. Дальнейшее подтверждение взглядов Мариньяка, что ильменовая кислота Германа только смесь титановой и ниобовой кислот, мы имеем в определенном Германом эквиваленте ильменита, представляющим собою как раз среднее между эквивалентами Ti ($12 = \frac{48}{4}$) и Nb ($19 = \frac{94}{5}$). В то же время Мариньяку не удалось найти точного способа для разделения титановой и ниобовой кислот; его способ (основанный на различной растворимости фторокалиевых солей), как он сам отмечает, недостаточен; поэтому нельзя быть вполне уверенным в правильности заключений Мариньяка, хотя они и весьма вероятны, и я считаю за не лишнее повторить его работу, тем более что Ti и Nb можно разделить в виде хлористых соединений, показывающих значительные отличия в температурах кипения**.

Из рассмотренных примеров достаточно очевидно, каким образом можно наперед определить при помощи периодического закона свойства неизвестных элементов, почему я и не буду дальше описывать свойства еще недостающих в системе элементов. Наибольший интерес представляло бы открытие элементов: эка- и двидеция $Es = 175$, Дс $= 220$, эканиобия $En = 146$, экатантала $Et = 235$ и аналогов марганца, например экамарганца $Em = 100$, тримарганца $Tm = 190$ ***.

Отсутствие целого ряда (девятого) и почти целого большого периода (от Ce $= 140$ и дальше) однако трудно приписать слу-

* Archives des Sciences, 1866, Janv. et 1867, Août.

** Я хочу еще отметить, что, судя по атоманалогии с As и Sn, Es мог бы еще встречаться в минералах, содержащих последние элементы. Вёлер упоминает (Mineralanalyse, § 96), что при обработке вольфрама царской водкой и аммиаком остается нерастворимый осадок ниобовой (до 2%) и кремневой кислот. Было бы очень интересно исследовать эту ниобовую кислоту, так как работа Вёлера относится к такой эпохе, когда этот предмет был еще недостаточно разработан.

*** Может быть, эти места занимают Ru и Os, если их высшие окислы R^3O^7 , а не RO^4 . Но в таком случае не будет настоящих аналогов железа. Сравнительное изучение OsO^4 и Mn^3O^7 было бы очень желательно.

чайности и, может быть, находит себе основание в природе элементов.

При обсуждении вопросов, составляющих предмет этой статьи, мы наталкиваемся на дальнейший вопрос, ограничено ли или нет число элементов. Принимая в соображение, что система пока известных элементов ограничена и, так сказать, замкнута, что в метеоритах, на солнце и в звездах встречаются те же нам уже известные элементы, что при высоком атомном весе кислотные свойства постепенно ступеньваются и большинство элементов высокого атомного веса представляет трудно окисляемые и тяжелые металлы, надо признать, что число доступных нам элементов очень ограничено, и если в недрах земли и встречаются еще некоторые неизвестные тяжелые металлы, то можно думать, что их число и количество будут также очень незначительны.

V. О применении периодического закона к исправлению величины атомного веса

Всякому известна участь гипотезы Проута. Когда точными исследованиями было доказано, что числа атомных весов могут содержать дроби, после того, как Стас показал, что между этими дробями нельзя найти рациональных дробей, должно было исчезнуть всякое сомнение в том, что гипотеза Проута слишком опередила факты, несмотря на блестящую защиту ее Мариньяком. Как мне кажется, нет никаких твердых оснований для принятия этой гипотезы. Если даже допустить, что материя элементов совершенно однородна, нет основания предполагать, что n весовых частей или n атомов одного элемента при переходе в 1 атом второго элемента дадут те же самые n весовых частей, т. е. что атом второго элемента будет в n раз тяжелее первого. Закон сохранения веса можно рассматривать как частный случай закона сохранения силы или движения. Вес естественно приписать особому движению материи, и нет основания отрицать возможность превращения этого движения при образовании элементарных атомов в химическую энергию или другой вид движения. Два наблюдаемых ныне для элементов явления — постоянство атомного веса и неразлагаемость — стоят до сих пор в тесной, даже исторической, связи; если поэтому стал бы образовываться новый элемент или стал бы быстро разлагаться известный элемент, то, может быть, эти явления могут сопровождаться увеличением или уменьшением веса. Таким образом можно было бы до известной степени объяснить различие

химической энергии различных элементов. Высказывая здесь эту мысль, я хочу только сказать, что имеется некоторая возможность согласовать тайное [im Stillen gehegte] мнение химиков о сложной природе элементов с непризнанием гипотезы Проута. В практическом отношении гипотеза Проута неудовлетворительна в том отношении, что она затрагивает непосредственно очень небольшие числа. Наши обыкновенные определения атомных весов часто расходятся на $\frac{1}{4}$ всего числа, на 5—6 единиц, в то время как в гипотезе Проута принимаются во внимание только десятые. Так, определения атомного веса для титана, как мы видели, колеблются между 57 и 48. Конечно безусловно важнее с практической и теоретической точки зрения найти руководящий принцип для открытия грубых ошибок в числах атомных весов и получить представление хотя бы о правильных целых числах для них; если бы в последних удалось найти истинную закономерность, то несомненно, что со временем были бы открыты закономерности для точного, более подробного теоретического определения величины атомных весов. Периодический закон в его теперешнем виде может привести к открытию грубых ошибок в определениях атомных весов, как мы видели на примере титана; ниже будут приведены два еще более резких примера. Для исправления атомных весов необходимо подвергнуть сравнительному и точному изучению также и индивидуальные свойства элементов, так как отступления в правильном изменении величин атомных весов обусловлены именно последними. Уже в предшествовавшем были сделаны указания на и без того очевидное существование таких свойств. Отсутствие точной закономерности в изменениях атомных весов очевидно из двоякого сопоставления. Во-первых, это можно видеть из того, что разницы величин атомных весов соответствующих членов различных рядов и групп значительно превышают допустимые при определениях ошибки. Так, разность атомных весов Na и Li, или, короче, $\text{Na} - \text{Li} = 16$, далее разность $\text{Mg} - \text{Be} = 14,6$, разность $\text{K} - \text{Na} = 16$; напротив того, $\text{Ti} - \text{Si} = 20$, $\text{V} - \text{P} = 20$. Разность $\text{Pt} - \text{Pd} = 91$, $\text{Au} - \text{Ag} = 89$, $\text{Hg} - \text{Cd} = 88$, $\text{Pb} - \text{Sn} = 89$, $\text{Bi} - \text{Sb} = 86$. Трудно думать, что постепенное уменьшение разностей только игра случая. Скорее надо допустить, что отношение Pt к Pd не совсем то же самое, как Bi к Sb, почему и разности не могут быть теми же самыми. Между Bi и Sb можно видеть ряд индивидуальных различий в свойствах, которые обусловлены индивидуальными незначительными разницами в разностях между атомными весами.

Второе доказательство того, что периодические разности действительно различны, дано в точных определениях атомных весов, сделанных Стасом для металлов щелочей и галоидов.

Принимая $H = 1$ и $O = 15,96$, имеем:

$Li = 7,004$	}	разность 15,976
$Na = 22,980$		
$K = 39,040$	}	разность 15,060
$Cl = 35,368$		
$Br = 79,750$	}	разность 44,382
$I = 126,533$		
		разность 46,783

Итак по необходимости следует признать близкое совпадение в разностях величин атомных весов элементов для соответствующих членов системы; но в то же время замечаются в разностях и индивидуальные отступления. В соответствии этому надо принять также в элементах наличие общих свойств, стоящих в периодической зависимости от атомных весов (например способности давать определённые степени окисления, которые сами по себе изменяются прерывисто) и индивидуальных свойств, обусловленных упомянутыми выше отступлениями.

Так как мы в настоящее время знаем относительно названной зависимости (функции) только то, то она периодическая, сама же функция нам неизвестна, то еще нет возможности определить величину отступлений и следовательно произвести точное исправление величин атомных весов; мы можем только указать узкие пределы, в которых должны заключаться величины атомного веса данного элемента.

Так, атомный вес теллура на основании периодического закона должен быть больше, чем $Sb = 122$, и меньше, чем $I = 127$, т. е. должен быть $Te \approx 125$, так как во всех отношениях он занимает среднее атоманалогическое место между Sb и I . На основании того, что $Ag - Cu = 45$, $Cd - Zn = 47$, $Sb - As = 47$, $I - Br = 47$, $Cs - Rb = 48$, $Ba - Sr = 50$, надо принять, что приблизительно и $Te - Se = 47$, потому что Te стоит между Sb и I , так же, как Se между As и Br , а так же как селен с атомным весом 78 исследован совершеннее и легче может быть очищен, чем Te , то найденное для селена число заслуживает более доверия, чем найденный для Te атомный вес; вот почему последний должен быть приблизительно $78 + 47 = 125$. Это не согласуется с последними числами Берцелиуса (определялось количество TeO_2 , полученного при окислении азотной кислотой теллура):

O = 15,96	O = 16,0
Te = 128,13	Te = 128,45
127,97	128,28
127,96	128,28

Гауер (Вг в K^2TeBr^8 определялся в виде $AgBr$) получил такие же числа, почему и принимают обыкновенно $Te = 128$. Но так как первые определения Берцелиуса (1812) дали число 116, более поздние (1818) — число 129, то правильность принятого теперь числа подлежит сомнению, которое может быть устранено только новыми опытами. Известные соединения теллура трудно поддаются очистке и испытанию на чистоту, чем вероятно и следует объяснить имеющуюся ошибку в приведенных числах. Так как трудно допустить, чтобы индивидуальные разницы в случае теллура могли обусловить столь значительное отступление (128—125) от величины атомного веса, выводимой на основании периодического закона, то необходимы новые опыты, долженствующие показать заодно и степень приложимости периодического закона к исправлению величин атомного веса.

Второй пример таких отступлений представляют Os, Ir ; может быть, также Pt, Au . Эти элементы стоят в системе (см. главу I) в этой последовательности между $W = 184$ и $Hg = 200$. Их атомные веса действительно меньше атомного веса ртути и больше атомного веса вольфрама, но их порядок не отвечает атомным весам их. Принимая в соображение взаимное сходство Os, Ru, Fe , но меньшие атомные веса Ru и Fe по сравнению с Pd и Ni , следует ожидать, что атомный вес Os будет меньше чем у Pt , а также что стоящий между Pt и Os, Ir будет иметь также и средний атомный вес. По Берцелиусу и Фреми $Os =$ от 199 до 200, $Ir = 197$, $Pt = 198$, в то время как следует ожидать такой последовательности: $Pt = 198^*$, $Ir =$ около 197, $Os =$ около 196—195, а Au около 199. Неточности в определении атомных весов платиновых металлов вполне допустимы не только потому, что их взаимное разделение затруднительно, но и потому, что соединения, служившие для определения атомного веса, являются мало постоянными. Так $IrCl^4$ и $OsCl^4$ легко теряют часть хлора.

VI. О применении периодического закона к пополнению сведений о формах химических соединений

После того как открытие металептических явлений вызвало полную перемену в представлениях химиков, все химические

* По Берцелиусу в среднем 198, по Ендрьюсу 197,88.

реакции стали приводить к случаям замещения, и было установлено в различных видоизменениях учение о типах. Жерар был даже склонен в реакции соединения C^2H^4 с Cl^2 видеть процесс замещения H хлором, и образование $C^2H^3Cl + HCl$. Все, что не соответствовало этим представлениям, считалось молекулярным присоединением. Так, в приведенном примере $C^2H^3Cl + HCl$ должны были образовать нечто целое, подобное $Na^2CO^3 + 10H^2O$. Хотя при помощи учения о типах изображение химических явлений было приведено к простоте и стройности, до тех пор невозможной, однако это учение имело судьбу предшествовавших ему учений, потому что лежащие в основании его представления были выражены в слишком категоричной форме и потому, что целый обширный класс явлений, считавшихся молекулярными присоединениями, остался совершенно без внимания. Только когда в пятидесятых годах обратились к изучению металлоорганических соединений, в которых в равной мере проявляются явления замещения и присоединения*, начали обращать должное внимание на эти последние явления, и Франкландом, Кагуром и другими в науку было введено представление о пределах химических соединений. Далее эти воззрения были перенесены на соединения углерода**.

По моему мнению, высказанные тогда представления о пределах, о насыщенных соединениях, о способности ненасыщенных соединений к явлениям присоединения составляют в связи с представлениями о замещении теперь еще самые сложные задачи, какие только выдвигаются химическим исследованием. Но все-таки учение о пределах в его первоначальном, свободном от всяких предположений виде не привилось в химии: судьба нашей науки уже такова, что важнейшие открытия данной эпохи приводят прежде всего к крайним гипотезам. А таковой я считаю ныне господствующее учение об атомности (или валентности и т. д.).

Купер, за ним Кекуле, после него еще другие считали на основании сравнительного сопоставления насыщенных водородных и хлорных соединений, что элементы способны связывать только определенное число эквивалентов всех других элементов; не останавливаясь на этом, названные исследователи и особенно

* Различия в явлениях присоединения и замещения в смысле унитарного учения и на основании изменений физических свойств подробно рассмотрены мною в Bull. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersbourg, 1858.

** Между прочим в моей статье: „Essais d'une théorie sur les limites“ Bull. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersbourg, T. V, 1861.

их преемники, нашли возможным из этого допущения сделать известные выводы о способах связи элементов в частице. Всякому известны достойные удивления результаты, которые получились при приложении этого учения к исследованию явлений изомерных отношений; но нельзя забывать, что и другие, ныне оставленные учения тоже пользовались таким же успехом во время своего расцвета. Открытия электрохимиков нашли себе дальнейшее объяснение в воззрениях теории типов. Но выяснение изомерных отношений вполне возможно и без принятия учения об атомности и связи элементов в частице при помощи частей их сродства; это просто доказывается тем, что случаи изомерии в ароматических и других соединениях были открыты и правильно истолкованы без помощи этого учения, а исключительно на основании ясных представлений о замещениях. Я приведу здесь некоторые соображения, направленные против различных форм учения об атомности.

1. Названное учение принимает в качестве совершенно необходимой опорной точки разделение всех химических соединений на атомистические и молекулярные; оно рассматривает соединения только первого рода, молекулярные же соединения остаются без внимания и обобщения. Это разделение, давно уже господствующее, не имеет никаких оснований; оно искусственно и произвольно настолько, что даже нашатырь и пятихлористый фосфор считаются некоторыми за молекулярные соединения. В действительности нет ни одного отличительного признака, при помощи которого две упомянутых категории соединений можно было бы резко разграничить. В самом деле, такие признаки, как совместное нахождение в молекулярных соединениях самостоятельных частиц, неспособность превращаться в пар, малое изменение в химических реакциях после соединения и т. п., во всяком случае недостаточны для их характеристики, — в этом случае пришлось бы считать молекулярными соединениями такие, как $\text{PtCl}(\text{PtCl}_2 + \text{Cl}_2)$, KClO_4 и т. д. Если, как это имеет место в действительности, между молекулярными и атомистическими соединениями нельзя провести границы, то вместе с тем исчезает и возможность установления атомности элементов, особенно по водородным и хлорным соединениям. Так например PtCl_4 не есть предельное соединение. Она может еще соединяться с 2HCl и с $6\text{H}_2\text{O}$ или с $8\text{H}_2\text{O}$, и последние частицы могут быть замещены. Форма соединения кремнефтороводорода SiH_2F_6 , столь часто повторяющаяся среди многих элементов, указывает на шестиатомность кремния, в то время как он по сравнению с водородом и

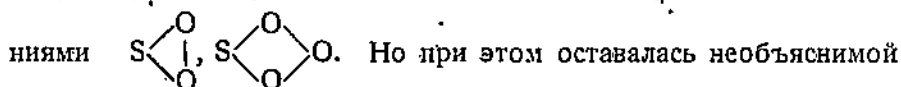
хлором четырехатомен. Чтобы показать, что эта форма соединения обусловлена не содержанием и особыми свойствами фтора, достаточно привести PtH^2Cl^4 и ее соли, так же как двойные цианистые соединения.

2. Для суждения об атомности элементов исходят из водородных соединений, хотя из 63 сейчас известных элементов не более 17 могут быть соединены с водородом; при этом водород всегда дает с одним атомом элемента только одно соединение, в то время как другие элементы, даже Cl , могут образовывать по несколько соединений. Поэтому по меньшей мере непрактично судить о соединениях одного элемента с другими по его водородному соединению. Даже углерод образует с H только одно соединение CH^4 , но не CH^2 , хотя с кислородом он дает как CO^2 , так и CO . Существование частиц $SnCl^2$ и $SnCl^4$, $HgCl$ и $HgCl^2$, PCl^3 и PCl^5 приводит приверженцев учения об атомности элементов всегда в смущение, именно потому, что они исходят из водородных соединений, а водород дает только одну форму соединения.

3. С кислородом могут соединяться все элементы, кроме фтора; в природе эти соединения первенствуют, они обладают наиболее ясно выраженным химическим характером; многие элементы дают несколько соединений с кислородом; и тем не менее учение об атомности не дает никакой законности относительно числа вступающих атомов кислорода, потому что согласно этому учению кислород как элемент двухатомный может вступать в каждую замкнутую частицу. В данное тело RM может вступать неопределенно большое число атомов кислорода; при этом согласно сказанному учению образуется цепь $R-O-O-O^{\dots}-M$. Лучший пример — сравнение соединений: KCl , $K-O-Cl$, $K-O-O-O-Cl$ и $K-O-O-O-O-O-Cl$. В других случаях это допущение считается излишним; так, в CO^2 нет цепи. Непостоянство цепеобразных соединений кислорода впрочем не может служить отличительным признаком их, так как CO^2 , H^2O , SiO также хорошо разлагаются, хотя и при других температурах; PtO^2 еще легче разложима, чем $KClO^2$, а между тем в той и другой принимается различная связь кислородных атомов. При этом совершенно не видно, почему $KClO$ менее постоянна, чем $KClO^2$, и почему более длинная цепь в $KClO^4$ постояннее, чем более короткие. Самое существенное заключается в том, что при простом рассмотрении всего этого для кислорода обнаруживаются такие же узкие пределы форм соединения, как и для водорода. Достаточно для этого сопоставить высшие кислородные

соединения: OsO^4 , KClO^4 , K^2SO^4 , K^3PO^4 , K^4SiO^4 . Периодический закон, устанавливающий предел для кислородных соединений, устраняет один из самых существенных недостатков учения об атомности.

4. Наиболее последовательны те приверженцы учения об атомности, которые видят в атомности основное или неизменное свойство атома; они нередко при этом утверждают, что в частице не может быть свободных сродств. Так, углерод считается неизменно четырехвалентным элементом, азот неизменно трехвалентным и т. д. Но и они должны были уступить фактам, и ныне большинство их исчисляет атомность элементов переменным свойством. Собственно говоря, химики, признав переменную атомность элемента, тем самым почти уже отказались от этого учения; теперь оно не что иное, как учение о числе эквивалентов в одном атоме; как эквивалент изменяется для элемента по закону кратных отношений, так переменяется и валентность. А если атомность — переменная величина, т. е. если признать, что в большинстве случаев часть единиц сродства находится в скрытом состоянии, то надо воздержаться от определения величины атомности. Сера давно уже считалась двухатомным элементом, как надлежало заключить по соединениям SH^2 , SHK , SK^2 , SCl^2 , поэтому считали SO^2 и SO^3 цецеобразными соединениями



Но при этом оставалась необъяснимой общезвестная и ясно выраженная аналогия между SO^2 и CO^2 , для которых принималось различное строение. Далее аналогии серы, Те и Мо, дают TeCl^4 , MoCl^4 , и для серы также было открыто соединение SAe^3J , почему сера считалась также и четырехатомной, а существование WCl^6 и SO^3 заставляет считать серу шестиатомной. Cl можно соответственно рассматривать как семиатомный элемент, — где же ручательство, что водород и кислород тоже не многоатомны? Первый толчок к оставлению этого учения дан признанием переменной атомности, свободных валентностей, скрытого сродства; основные положения этого учения потеряли таким образом свою опору.

5. После того как рассматриваемое учение, признав переменную атомность, перестало быть строго научной системой, и стало лишь схематическим выражением понятия об эквивалентах, оно все-таки могло бы сохранить в науке свое положение, как дающее наглядное представление о возможных формах соединений, если бы в нем не заключалось представление о связи атомов в ча-

стице частями их сродства. Этот отдел учения об атомности уже совершенно не может быть согласован с гораздо более надежными представлениями о строении материи, о законах притяжения и должен быть поэтому совершенно оставлен. Атомы в частице надо себе представлять находящимися в особом подвижном состоянии равновесия взаимного воздействия их друг на друга; вся система сдерживается силами, присущими каждой отдельной части; нельзя ведь себе представить, что какие-нибудь две части одного целого должны находиться только под влиянием третьей части, но взаимно друг на друга не влияют, тем более что все, что мы знаем об этих двух частях, говорит за несомненное и непрерывное химическое воздействие. Если допустить в CH_4 , что 4H сдерживаются только одним углеродным атомом, то само по себе это представление не имеет чего-либо невероятного; но если заместить H хлором, то уже трудно допустить, что все 4 атома (H^1Cl) связаны только посредством углерода, что взаимная притягательная способность между H и Cl должна остаться без проявления во время течения реакции или после нее. Уже в силу того обстоятельства, что хлор почти в три раза тяжелее углерода, это предположение недопустимо. Если так называемой взаимной связью элементов условно выражается их расположение в пространстве и в приведенном примере хотя и лишь сказать, что Cl занимает то же место, как и водород, т. е. находится в том же отношении к углероду и к другим элементам, то это — лишь повторение того, что было уже высказано при открытии металеписи. Я часто слышал сравнение многоатомных элементов с солнцем, а связанных с ним элементов с планетами; но это сравнение не выдерживает критики, потому что в данном случае планетная система остается устойчивой при замене одной планеты другой, большей массы, чем солнце. Приверженцы учения об атомности могут принимать, что химическое притяжение в отличие от общего притяжения зависит не от массы, но только от атомности элементов; так как однако периодический закон указывает на строгую зависимость атомности от массы атома, то он исключает совершенно возможность такого допущения и позволяет признать, что химическое притяжение, как и всякое другое, отчасти обусловлено и массами.

Я хочу еще добавить, что учение об атомности было вызвано исследованием органических соединений углерода, к которым оно хорошо приложимо. Применимость же его к соединениям углерода находит себе основание в том, что:

1. Углерод связывает равное число эквивалентов водорода и кислорода, и дает предельные соединения CH_4 , CO_2 , CCl_4 . Иное отношение мы имеем у элементов других групп (см. табл. II).

Элементы пятой группы дают RH_3 и R_2O^3 , т. е. по отношению к водороду они трехатомны, по отношению к кислороду пятиатомны; элементы шестой группы по водороду двухатомны, по кислороду шестиатомны и т. д.

2. Углеродистые соединения, насколько известно, не дают так называемых молекулярных соединений, образуемых многими другими элементами. Так например, соединение щавелевой кислоты с водою $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$ принадлежит к типу гидратов, потому что оно отвечает предельному соединению C^2H^0 , где все H замещены (OH), $\text{C}^2(\text{OH})^0 = \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4, 2\text{H}^2\text{O}$; отлучая кристаллизационную воду от других, мы хотим только выразить известный факт, что с одним углеродным атомом органического соединения не может быть прочно связан более чем один водный остаток. Неспособность углерода давать так называемые молекулярные соединения проявляется особенно при сравнении с вполне аналогичным в других отношениях кремнием, который, так же как углерод, дает предельные соединения SiH_4 , SiO_2 , SiCl_4 . Если заместить в органических соединениях часть углерода кремнием, то получаются тела, во многих отношениях подобные настоящим углеродистым соединениям, как следует из прекрасных исследований Фриделя и Ладенбурга; несмотря на это между обоими элементами налицо резкое различие в способности Si образовать молекулярные соединения. Хлористый кремний подобно TiCl_4 , BCl_3 , PCl_5 , SCl_2 и др. соединяется с другими хлористыми элементами в довольно постоянные тела, а хлористый углерод, как известно, к этому неспособен*. Способность Si образовать молекулярные соединения очевидна не только в существовании SiH^2F^2 , гидратов кремневой кислоты, неизвестных для CO_2 , но и во многих свойствах кремнезема. Это заслуживает дальнейшего освещения. При сравнении углеродных и кремневых соединений всегда наблюдается, что кремневые соединения кипят ниже (редко при той же температуре) и обладают большим (или равным) объемом (эти два явления находятся в тесной взаимной связи), чем соответственные углеродные соединения.

* Я хочу ближе исследовать это отношение; я считаю его настолько важным, что откладываю статью о молекулярных соединениях впрямь до окончания исследования.

	Молекулярный объем	Температура кипения
CCl_4	94	76°
SiCl_4	112	57°
$\text{CAe}^4 = \text{C}^9\text{H}^{20}$	—	около 120°
$\text{SiAe}^4 = \text{SiC}^8\text{H}^{20}$	—	150°
CaCO_3	37	—
CaSiO_3 (долластонит)	41	—
CHC^3	78	60°
SiHCl^3	84	34°
$\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$ *	186	158°
$\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$	201	160°

Можно было допустить, что и в прочих случаях будут наблюдаться такие же отношения, но мы видим обратное при сравнении CO^2 с SiO^2 . Температура кипения кремнезема для нас недостижимо высока и в соответствии с этим объем гораздо меньше, чем у твердого или жидкого угольного ангидрида. Объем CO^2 приблизительно 44, SiO^2 (аморфного) = 27. Это противоречие можно только объяснить допущением полимеризации для кремнезема ($\text{Si}^n \text{O}^{2n}$), потому что явления полимеризации всегда сопровождаются уменьшением объема и повышением температуры кипения**. Так как однако полимеризуются только такие вещества, которые способны еще присоединять к себе (например CH^2 , C^2H^2 , C^2H^3), ведь полимеризация есть акт соединения однородных частиц, — то различия между кремневою и угольною кислотою показывают, что кремний способен давать сложные соединения такого рода, какие неизвестны для углерода.

Следовательно углерод в своих свойствах резко отличается от других элементов; поэтому-то многие заключения, совершенно правильные для соединений углерода, неприложимы к другим элементам. Доказательство этого дают неприложимые к соединениям других элементов представления о постоянной атомности, которые, наоборот, и были подтверждены лишь на органических соединениях. Если из учения о химическом строении соединений, основанного на атомности элементов, исключить то, что стоит в противоречии с механическим учением о строении тел, а также представления, нашедшие себе подтверждение только для углерода, то остается в результате то же самое, что уже дали учения о замещении и о пределах химических соединений. Я вижу недостаток учения об атомности уже в том, что оно

* Эфир Бассета.

** Принятием полимеризации могут быть объяснены и другие свойства кремневой кислоты. См. «Основы химии», гл. XVII, т. II.

не привело ни к одному общему закону и далее не выработало себе твердых оснований. Если же присовокупить к только что указанному еще то, что дает периодический закон, то можно прийти к следующему общему представлению о формах химических соединений.

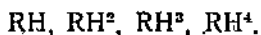
Три основных положения образуют прочный фундамент для всех представлений о строении химических соединений; я хочу попытаться формулировать их так:

1. Принцип замещения. При делении какой-либо частицы на две части обе части друг другу эквивалентны (могут замещать друг друга). Этот принцип можно сравнить с принципом механического сохранения и равенства сил, именно что равны действия и противодействия. Поэтому H^2 и O друг другу эквивалентны $\text{HO}—\text{H}$, $\text{CH}^3—\text{H}$, $\text{CH}^2—\text{H}^2$, $\text{C}—\text{H}^4$, $\text{Cl}—\text{H}$, $\text{K}—\text{Cl}$, а следовательно $\text{K}—\text{H}$, $\text{NH}^2—\text{H}$, $\text{NH}^4—\text{Cl}$ или H или K и т. д. Этим принципом обобщаются явления замещения, гомологии и т. п.

2. Принцип предела. При распадении частицы по крайней мере одна из образовавшихся частиц может связываться с таким количеством элементов, которое эквивалентно образовавшейся одновременно при распадении второй частице. Поэтому C^2H^4 как образовавшийся из $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ путем выделения частицы воды связывается с Cl^2 (эквивалентным H^2O), HCl и т. д. Этот принцип объединяет явления присоединения, образования предельных форм, а также тел, удаленных от предела и т. п.

3. Принцип периодичности. Высшие формы соединения элементов с водородом и кислородом, а следовательно и с эквивалентными им элементами, определяются атомным весом их, которого они являются периодической функцией. Этот принцип ограничивает разнообразие возможных форм и требует еще дальнейшей разработки.

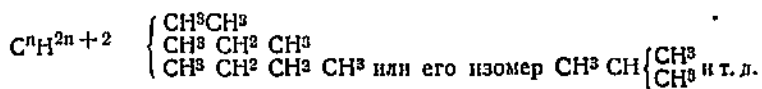
Я далее привожу важнейшие выводы из этих трех принципов. Элементы могут соединяться с водородом в одну из следующих четырех форм:



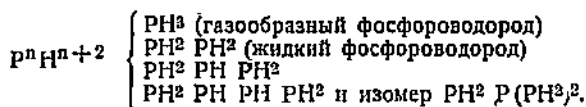
В каждой из них каждый водород может быть заменен эквивалентным остатком иной формы (до известного, установленного природой элемента предела). Так, из CH^4 можно получить CH^3NH^2 , причем N образует RH^3 . В образовавшемся теле возможно дальнейшее замещение: CH^2CINH^2 . Порядок замещения не имеет влияния на свойства тел, которые исключительно зави

сят от того, в какой форме произошло замещение, поэтому $\text{CH}^3\text{NH}^2 = \text{NH}^2\text{CH}^3$, но CH^2ClNH^2 только изомерно с CH^3NHCl . Таким образом объясняются гомология и изомерия. Гомология образуется путем замещения одного водорода эквивалентными остатками водородных соединений того же элемента.

Так, C^nH^{2n} отвечают следующие гомологи:



Фосфороводороду отвечают гомологи:

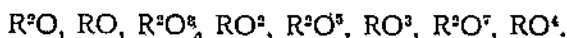


Сероводороду S^nH^{2n} отвечают SH^2 , SHSH , SHSSH и т. д. Величина, обозначенная через n , может достигнуть, в зависимости от природы элемента, различного значения. Для S она, насколько известно, неограниченна, для $\text{N} = 1$, для P едва ли больше 4, для $\text{S} = 6$. Последний случай повидимому указывает на связь величины n с числом атомов, образующих частицу, потому что частица серы S^6 ; поэтому из существования кислородных частиц O^2 и O^4 следует ожидать еще, кроме O^2H^2 , образования соединения O^3H^2 , которое будет еще менее стойко, чем H^2O^2 , потому что O^3 менее стоек, чем O^2 .

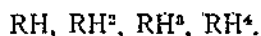
Затем из названных предельных гомологов могут быть составлены неопредельные водородные соединения путем выделения частиц водорода. Так, P^4H^6 при потере 2H^2 переходит в P^4H^2 (твердый фосфороводород). Так, из $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ получаются ряды C^nH^{2n} , $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$, ...

До сих пор развиваемое нами представление отличается от того, которое принимают последователи учения об атомности, только во внешностях; по существу же оба схожи, потому что были затронуты только водород и его соединения. Но дальше мы наталкиваемся на значительные различия. Прежде всего замечу, что лишь немногие элементы дают водородные соединения, особенно гомологичные и далекие от предела; один только углерод, насколько известно, дает таковые в большом числе.

Кислород соединяется с каждым элементом в одну из следующих форм:



Нередко получают еще другие формы соединения, например R^4O , хотя ни на одном известном элементе эти соединения не наблюдались в качестве высших. Судя по составу воды, H^2 и O эквивалентны друг другу; тогда четыре первых низших формы кислородных соединений эквивалентны водородным формам:



Так как число водородных и кислородных эквивалентов, которые могут быть связаны одним элементарным атомом, вместе не превышает восьми, то элементы, дающие RO^4 , не образуют водородных соединений; те элементы, которые могут давать R^4O^1 , образуют RH ; дающие RO^3 — RH^2 ; R^3O^2 — RH^3 и дающие RO^2 образуют RH^4 . Отвечающие высшей форме R^2O^5 элементы до сих пор не дали водородного соединения потому, что не существует следующей формы RH^5 . Оттого вместе с возрастающей способностью элементов соединяться с кислородом уменьшается их способность связывать водород, и наоборот; высшие или предельные формы этих соединений будут RO^4 и RH^4 и водородному эквиваленту RH^4 отвечает кислородное соединение RO^2 .

Образование более сложных солеобразных кислородных соединений определяется формами простых кислородных соединений; так например в гидратах надо принять замену O эквивалентными количествами $(HO)^2$ или H^2 . Из SO^3 поэтому образуется $SO^2(OH)^2$, $SO^2H(OH)$ и SO^2H^2 . Из CO^2 происходит $CO(OH)^2$, $COH(OH)$ и COH^2 . Дальнейшие явления замещения такого рода завлекли бы нас слишком далеко. Часть их понятна сама по себе, другую часть я хочу обсудить впоследствии в подробной статье о молекулярных соединениях. Низшие формы соединения способны переходить в наивысшие возможные путем прямого присоединения, а также и непрямым путем. Если элемент R может давать высшее соединение RX^n , то данная форма RX^{n-m} будет переходить в предельную форму RX^n путем присоединения X^m или эквивалентного количества других веществ, это понятно без дальнейшего объяснения.

Предельные соединения, содержащие хлор или вообще галогены, отвечают кислородным соединениям (RO^2 — RCl^4 , R^2O^3 — RCl^3 , RO — RCl^2), иногда они встречаются в формах не-предельных и отвечают тогда нередко водородным соединениям. Для теллура например не существует отвечающего TeO^6 соединения $TeCl^6$, но лишь $TeCl^4$, отвечающий TeO^3 . Для J нет отвечающего J^2O^7 соединения JCl^7 , но лишь JCl^5 , отвечающий J^2O^5 ; для As^2O^5 нет $AsCl^5$, но $AsCl^3$, отвечающий As^2O^3 . Вообще хлор по-

добно кислороду дает нередко кроме отвечающих кислородным соединениям высших форм, еще и низшие формы.

Способность многих (но не всех) элементов давать соединения разной формы не находит себе полного выражения ни в водородных соединениях, ни в высших кислородных соединениях, особенно если соединение состоит более, чем из двух элементов. Целые частицы могут вступать между собою в соединение и образовывать высшие формы: полимеры и так называемые молекулярные соединения. Так, для Si в форме SiX^4 (соответственно SiH^4 , SiO^2 , SiCl^4) не выражена вполне способность его к дальнейшим присоединениям, потому что Si дает кроме SiO^2 еще $\text{SiO}^2n\text{SiO}^2$, SiF^4 , 2HF и т. д.; также Pt дает кроме PtO^2 , PtCl^4 или вообще PtX^4 и PtX^2 еще PtX^4nA , где A обозначает целую частицу и n в большинстве случаев четное число, например $\text{PtCl}^4 \cdot 2\text{RCl}$, $\text{PtCl}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, $\text{PtCl}^4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, $\text{PtX}^2 \cdot 2\text{NH}^3$, $\text{PtX}^2 \cdot 4\text{NH}^3$, $\text{PtCu}^2 \cdot 2\text{HCu}^5\text{H}^2\text{O}$, $\text{PtCu}^2\text{MgCu}^2 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ и т. п. Некоторые из этих форм соединения очень постоянны, способны к обменно-разложению и встречаются у многих элементов (форма RH^2X^6 у элементов, дающих RO^2 ; X обозначает галлоид или галлоидный остаток, например SiH^2F^6 , PtK^2Cl^6 , TeK^2Cl^6 , $\text{ZrK}^2(\text{SO}^3)^3$); эти формы соединений служат для характеристики элементов и их соединений (например формы квасцов, формы нескольких солей $\text{RSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, $\text{RK}^2(\text{SO}^4)^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ и т. д.); поэтому они заслуживают такого же точного сравнительного изучения, как все другие формы, от которых они не показывают каких-либо существенных отличий.

В предыдущем я не задавался целью построить окончательно разработанную систему, потому что знаю, что она требует еще кое-каких исправлений и добавлений, но я считаю вероятным, что, следуя вышенамеченному надежному пути, скорее будет достигнута цель, стоящая перед химиками. Смелые гипотезы имеют для нас что-то привлекательное, вызывают иногда преходящее развитие науки; но гораздо чаще они приводят к неверным заключениям и сами собою забываются, особенно если они не обоснованы на научных законах; ведь в отыскании таких законов и лежит очередная задача научного стремления. В вышenezложенных соображениях я пытался опереться на законы замещения, пределов и на периодический закон, и думаю, что эти законы должны быть положены в основание всех обобщений о формах соединений элементов.

Кроме всего сказанного я хочу сделать еще одно замечание и дать пример, ясно передающий мои воззрения на этот предмет. Чтобы охарактеризовать элемент, теперь кроме других необхо-

димы две величины, которые даются наблюдением, опытом и сравнительным сопоставлением; именно — определенный атомный вес и определенная атомность. Периодический закон позволяет выдвинуть взаимную связь обеих этих величин, и в то же время дает возможность одну определить по другой, именно — атомность из известного атомного веса; таким образом, если учение об атомности определяет формы химических соединений, то и периодический закон их определяет, но последний идет несколько дальше, так как он в то же время определяет и такие кислородные формы, которые в учении об атомности остались без внимания.

Судя по атомным весам бора и алюминия, они — аналоги и должны давать сходные формы соединений. Это так и в действительности, так как они имеют высшие и в то же время единственные окислы B^2O^3 и Al^2O^3 ; возможные для этих элементов водородные соединения BH^5 и AlH^5 не существуют, потому что общая форма их соединений отвечает формуле RX^3 ; форма RX^5 не встречается самостоятельно даже в гидратах, также отвечающих $R(OH)^3$. Но возможны и соединения формы RX^5 в результате дальнейшей способности к присоединению. Такие тела существуют на деле и до сих пор рассматривались как молекулярные соединения, например BHF^4 . Обыкновенную октаэдрическую буру $NaB^4O^7 \cdot 5H^2O$ или $NaB^2H^5O^6$ можно рассматривать, как составленную по форме B^2O^3 именно как $B^2(OH)^3(ONa)$, следовательно здесь сохранилась еще форма BX^3 . Но способность октаэдрической буры присоединять к себе еще кристаллизационную воду и переходить в призматическую буру $Na^2B^4O^7 \cdot 10H^2O$ надо объяснить не только присущим бору свойством давать соединения формы BX^5 , но и способностью натрия кроме $NaOH$ образовать еще $Na(OH) \cdot 3H^2O = NaN^+O^4$. Способность перехода BX^3 в BX^5 можно также видеть и в том, что BCl^3 соединяется с другими хлорангидридами. Так, в лаборатории нашего университета Г. Густавсон недавно приготовил прекрасно кристаллизующееся соединение BCl^3 , $POCl^3$. Такой же способностью обладает, как известно, алюминий, который дает не только $AlCl^3$, $NaCl$, $AlCl^3$, $POCl^3$, но также AlF^3 , $3NaF$; в этом я вижу основание принять существование соединений с несколькими частицами $AlCl^3$ или полимеров. Соответственно $\left. \begin{matrix} AlCl^3 \\ AlCl^3 \end{matrix} \right\}$ составлены $\left. \begin{matrix} AlCl^3 \\ POCl^3 \end{matrix} \right\}$ или $\left. \begin{matrix} BF^3 \\ HF \end{matrix} \right\}$. Из форм соответствующих хлористых соединений BCl^5 и Al^2Cl^5 нельзя сделать заключения

о различной атомности обоих элементов. Последователи учения об атомности сравнивают Al^2Cl^6 с C^2Cl^6 и делают отсюда вывод о четырехатомности алюминия; но настолько же основательно считать Al пяти-, ..., n- атомным, потому что не существует ни AlH^4 , ни AlO^3 . Для принятия этих гипотетических тел нет никакого основания; гораздо естественнее существование AlCl^3 , отвечающего AlAc^3 , BCl^3 , BAc^3 . Полимерный переход AlCl^3 в Al^2Cl^6 более отвечал бы полимериям S^2 и S^6 , CH^2 и C^2H^4 и т. д. Глинозем вероятно тоже полимерное видоизменение ($\text{Al}^{2n}\text{O}^{3n}$) как AsCl^3 отвечает не As^2O^3 , но As^4O^8 (наблюдавшемуся Митчерлихом); AsCl^3 соединяется с хлорангидридами, как As^2O^3 с различными ангидридами; следовательно 2 частицы As^3O^3 могут соединяться вместе в аналогичное известному соединению $\left. \begin{matrix} \text{As}^2\text{O}^8 \\ \text{SO}^3 \end{matrix} \right\}$ тело $\left. \begin{matrix} \text{As}^2\text{O}^8 \\ \text{As}^2\text{O}^8 \end{matrix} \right\}$.

Август 1871.

О ПРИМЕНИМОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА К ЦЕРИ- ТОВЫМ МЕТАЛЛАМ

Ответ на статью Раммельсберга *

Из лаборатории С.-Петербургского Университета

Журнал русского химического общества и физического общества,
т. V, вып. 3, отд. I, стр. 119—130, 1873

Периодическая зависимость между атомными весами элементов и их свойствами должна быть применена к редким металлам не только для того, чтобы дать этим последним надлежащее место между другими, но и для того, чтобы проверить общность закона периодичности.

В своей статье ** об этом предмете я сделал такое применение открытого закона. Если бы закон не был общ, если бы он не давал ключа к разрешению вопросов, относящихся к элементам, то, я думаю, встретились бы затруднения, родились бы исключения, столь несвойственные истинным, численным законам природы, остались бы *corps à sérier*, но этого не произошло, все известные элементы подошли под зависимость, открываемую законом, что и составляет убедительное доказательство его верности. Но для того чтобы достичь этого, пришлось изменить атомные веса некоторых элементов. Закон периодичности не потребовал изменения атомного веса ни одного из хорошо известных однако элементов, для коих были твердо установлены атомные веса и — это очень важно — коснулся только тех, которые изучены слабо, и при этом дал определенные ответы по отношению к каждому из них. Изменение, вызванное и оправдываемое законом периодичности, было притом возможно, потому что для многих редких

* Berl. Ber. VI, 84, 1873.

** Подробная статья об этом предмете помещена мною в *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie* 1871, Suppl. Bd. VIII, p. 133, а ранее того те же понятия развиты в статьях «Журнала русского химического общества» и в моем сочинении «Основы химии».

элементов вовсе не было оснований при установлении их атомного веса. Так пришлось изменить атомные веса In, Uг, Th, Се, La, Di, Yt, Er. Для индия изменение подтвердилось определениями теплосемкости, сделанными Бунзеном и мною. Для тория уже прежде высказывалось (Де-ля-Фонтемом и Хидениусом) то самое требование изобразить окись как ThO^2 , какое следует по закону периодичности. Для урана я предложил форму окиси UO^3 и с моими доводами согласен Раммельсберг (Berl. Ber., V, 1003). Но тот же знаток редких металлов ныне (Berl. Ber., VI, 84) отрицает предложенное мною * изменение в величине атомного веса церия, а также дидимия и лантана. Так как толкование фактов, принятое Раммельсбергом, я считаю недостаточным и даже ошибочным, так как Раммельсберг не указывает средства иным способом кроме моего примирить факты, относящиеся к церию, с законом периодичности, и так как я считаю закон периодичности истинным, то я отвечаю Раммельсбергу, разбирая всё без изъятия его доказательства и замечания**.

Возражения Р. сосредоточиваются на разборе состава солей окиси церия. Он утверждает, что, приняв новый пай $\text{Ce} = 138$ и изобразив закись Ce^2O^3 и окись CeO^2 , все-таки приходится признавать не только промежуточную окись $\text{Ce}^3\text{O}^3 = \text{Ce}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CeO}^2$ (при прежнем паве $\text{Ce} = 92$ это есть Ce^3O^3), но еще и более высокую окись Ce^4O^4 (при прежнем паве Ce^4O^4), а это разрушает мое воззрение, по которому Се принадлежит к IV группе, и потому CeO^2 есть высшая степень окисления. Возражение основывается на разборе анализов двух кристаллических солей, изученных Раммельсбергом (Pog. App., 108 p., 45 и 58). Этого, строго говоря, недостаточно, но я надеюсь показать даже над этими двумя примерами, что данные Раммельсберга лучше, чем его формулами, выражаются другими, более простыми и более согласными с предложенным мною изменением атомного веса. Прочие соли и по Раммельсбергу ничуть не противоречат моему мнению.

* Bulletin de l'Academie de S.-t. Pétersbourg, 1870, 445 и Liebig's Annalen loco citato.

** Считаю не излишним сказать, что Г. Розе не предлагал изменить атомный вес церия и что в его заметке (Analyt. Chemie 6. Aufl, 1, 219), цитируемой Раммельсбергом, речь идет вовсе не об атомном весе церия, а только о том, чтобы вновь, как было прежде (до Мариньяка, 1848 г.), назвать высшую степень окисления церия — окисью церия, а не называть окись — закисью, как то делает и ныне Раммельсберг и другие. Я буду называть высшую степень окисления, CeO при $\text{Ce} = 92$ или Ce^2O^3 при $\text{Ce} = 138$ закисью, а высшую степень окисления, Ce^3O^4 при $\text{Ce} = 92$ или CeO^2 при $\text{Ce} = 138$ — окисью. Замечу еще, что я сам подал повод сомнения в установке новых атомных весов Се, La, Di, поставив в таблице элементов (Lieb. Ann. I. c., Bemerkungen zu Tabelle I) пред ними вопросительный знак и сделав замечания на стр. 189, но ныне я в атомном весе Се не сомневаюсь.

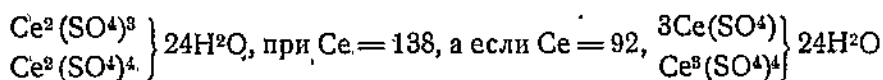
Окись $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$ Раммельсберг принимает в оранжевой хорошо кристаллизуемой серноцеровой соли, выделяющейся при испарении раствора окиси CeO^2 в избытке серной кислоты. Относительно этой соли надо заметить, что избытком воды, а особенно при нагревании, она разлагается, образуя основную соль (как соль очень слабого основания), а нагреванием, даже слабым, дает соль закиси, что видно из того, что она получается из окиси и содержит закись, а потому ее нельзя получить вполне чистою. Это видно в различии аналитических данных Германа (J. f. pr. Ch., 30—184 и 92—113), Цшише (J. f. pr. Ch., 107—8—86) и Раммельсберга, также и в том, что формула Раммельсберга требует (33,9) менее SO^3 , чем дал анализ (36,4) что он и объясняет невозможностью удалить избыток кислоты, а особенно ясно это выражается в различии формул, данных для этой соли разными исследователями в разное время при прежнем пае $\text{Ce} = 92$:

Окись $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$	$\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$	$\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$
Герман, 1843	Раммельсберг, 1859	Герман, 1865
$\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 3\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 18\text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 4\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ 2\text{H}^2(\text{SO}^4) \end{array} \right\} 25\text{H}^2\text{O}$
$\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$	$\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$	
Цшише, 1869	Раммельсберг, 1873.	
$\left. \begin{array}{l} 5\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \\ \text{H}^2(\text{SO}^4) \end{array} \right\} 26\text{H}^2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 3\text{Ce}(\text{SO}^4) \\ \text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 \end{array} \right\} 21\text{H}^2\text{O}$	

Первая из этих формул невозможна при новом пае $\text{Ce} = 138$, потому что содержит окись выше CeO^2 ($= \text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}^2$ при прежнем пае), а прочие возможны, но все мало вероятны как при новом, так и при старом пае церия, потому что очень сложны.

Чтобы найти истинный состав соли, я буду затем разбирать только данные Р. не только потому, что это лучше для нашего диспута, но и потому, что эти данные полнее и согласнее между собою, чем данные Германа и Цшише. Но при этом надо отказаться от вывода точной общей формулы, потому что количество кристаллизованной воды не было определено, да и надо принять в соли избыток свободной серной кислоты, как было указано выше. Впрочем ведь и вопрос касается не до этих веществ, а только состава окисла церия, содержащегося в соли. Для этой же цели у Р. собрано достаточно данных. А именно, в 1859 г. Р. определил по 11 раз количество CeO^2 и того кислорода, который выделяется при переходе окиси 2CeO^2 в закись $\text{Ce}^{\text{III}}\text{O}^2$, а в 1873 г. 6 раз определил количество $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3$, 1 раз CeO^2 и

2 раза кислород. Разночтения есть, но незначительные, и то преимущественно в кислороде, которого количество оказалось колеблющимся от 0,81 до 1,16. Среднее по анализам 1859 г. 39,25 CeO^2 и 0,95 кислорода, а в 1873 г. (рассчитывая из сернокислой соли) 40,03 CeO^2 и 0,98 кислорода. В обоих случаях отношение $\text{CeO}^2 : \text{O} = 100 : 2,18$, а абсолютные величины во вторых анализах больше, чем в первых, потому что ныне соль тщательнее очищена. Если бы в нашей соли весь церий содержался в виде CeO^2 , то оказалось бы на 100 ч. CeO^2 — 4,70 кислорода, здесь же оказалось почти вдвое меньше кислорода, а потому в нашей соли надо признать содержание Ce^2O^3 или окисла Ce^4O^5 . Это удовлетворяет аналитическим данным лучше и проще всякого другого предположения, так как приняв, что из 40% CeO^2 — 20% находятся в виде Ce^2O^3 , окажется 20% в виде CeO^2 , а это требует 0,94% кислорода, действующего окислительно, найдено же от 0,81 до 1,16; среднее общее 0,97 очень близко к требуемому. Предпочесть более сложную формулу $\text{Ce}^5\text{O}^9 = \text{Ce}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CeO}^2$ Раммельсберга более простой, предлагаемой мною, нет никакого основания. Притом предлагаемая мною окись согласна с формулой и данными Германа. Когда состав окиси утвержден $\text{Ce}^2\text{O}^3 \cdot \text{Ce}^2\text{O}^4$, состав соли, если ее считать нормальной, понятен* сам собою по отношению к серной кислоте: $\text{Ce}^2\text{O}^3(\text{SO}^4)^3 \cdot \text{Ce}^2\text{O}^4(\text{SO}^4)^4$. По отношению же к воде необходимо довольствоваться тем, что по остатку анализов 1859 г. требуется 25,33% воды, да тем, что Цинше нашел прямо 23,57 воды, а эти числа отвечают ближе всего.



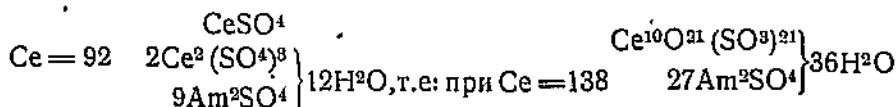
Но надлежащего сличения состава вычисленного с наблюдаемым здесь сделать нельзя, потому что в соли необходимо предположить избыток свободной серной кислоты. Эта соль требует еще дальнейшего изучения.

Итак, описанная соль несколько не противоречит принятому мною атомному весу церия, а получает при нем формулу более простую и вероятную, чем та, которую дает Раммельсберг.

Другая соль, выставленная Раммельсбергом, как противоречащая новому атомному весу церия, более постоянна, хорошо кристаллизуется от водяного раствора и представляет более гарантий чистоты, а потому над ее составом можно лучше, чем над

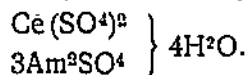
* Впрочем по отношению к серной кислоте анализы ближе всего выражаются формулою $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, ибо она требует 36,5 SO^2 , а анализ давал 36,4.

предшествующей солью, испытать справедливость или неверность прежнего и нового воззрения, и это здесь тем важнее, чем состав именно этой соли и не подходит под мое представление, если формула Раммельсберга верна. Соль эта получается при смешении раствора предшествующей соли с Am^2SO^4 , причем при испарении выделяется желтая соль, трудно растворимая, и другая оранжевая, хорошо кристаллизующаяся, которая по Раммельсбергу составлена:



Состав этот при новом паче не только невероятен по сложности, но и невозможен, потому что здесь содержится окись $\text{Ce}^{10}\text{O}^{21}$, более богатая кислородом, чем CeO^2 — высшая степень окисления. Этот-то состав и эта сложность и составляют главную опору возражений Раммельсберга противу $\text{Ce} = 138$. Но посмотрим, имеет ли Раммельсберг право придать своей соли ту во всяком случае сложную формулу, какую он ей придал?

Выведем сперва заключение о составе окисла, находящегося в соли. Она исследована была Раммельсбергом в 1859 и 1873 гг. Сперва получено из четырех анализов среднее $21,84 \text{ CeO}^2$ и в двух анализах $1,28$ кислорода, ныне получено $36,34 \text{ Ce}(\text{SO}^4)^3$, следовательно $21,91 \text{ CeO}^2$. В среднем $21,85 \text{ CeO}^2$, и этому количеству CeO^2 при переходе в Ce^2O^3 отвечает $1,03$ кислорода, получено $1,28\%$. Следовательно весь церий был в виде CeO^2 . Разность вычисленного и наблюдаемого кислорода $= 1,28 - 1,03 = 0,25\%$ находится в пределе погрешности наблюдения. Действительно, число $1,28$ получено из двух наблюдений (Pogg. Ann., 108 p., 59), а в других случаях, где есть большое число наблюдений, экстремы представляют еще большую разность: $0,35$ (стр. 49, в 11 наблюдениях), $0,51$ (стр. 51, в 5 наблюдениях), $0,43$ (стр. 52, из 8 наблюдений), $0,52$ (стр. 56, в 8 наблюдениях). Из этого следует, что другого состава окиси, как CeO^2 , мы предполагать не имеем права, а если в соли содержится CeO^2 , то состав ее будет очень прост:



Эта * формула вполне удовлетворяет составу, наблюдаемому Раммельсбергом, как видно из прилагаемого полного сличения.

* А не формула с $3\text{H}^2\text{O}$, о которой говорит Раммельсберг. Berl. Ber., VI—86.

Найдено Раммельсбергом, средний результат анализа	Ce = 92		Ce = 138	
	По формуле Раммельсберга	$\left. \begin{array}{l} \text{CeSO}^4 \\ 2\text{Ce}(\text{SO})^2 \\ 9\text{Am}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\} 12\text{H}^2\text{O}$	По формуле моей	$\left. \begin{array}{l} \text{Ce}(\text{SO})^2 \\ 3\text{Am}^2\text{SO}^4 \end{array} \right\} 4\text{H}^2\text{O}$
	Следует быть	Разность: вычисл.—найдено	Следует быть	Разность: вычисл.—найдено
Am ² O 19,17	18,45	+ 0,72	19,55	— 0,38
SO ³ 50,01	50,47	— 0,46	50,13	— 0,12
CeO ² 21,85	22,34	— 0,49	21,30	+ 0,55
H ² O 8,97 *	8,52	+ 0,20	9,02 **	— 0,05
		сред. = ± 0,47		сред. = ± 0,27

Из этого сопоставления ясно, что моя формула не только проще Раммельсберговой, но и вдвойне точнее ее выражает результат анализа. Уверенность возрастает еще потому, что соли окиси церия вообще разлагаются водою и потому можно ждать больше CeO² в соли кристаллизованной из воды, а не меньше, как то вышло у Раммельсберга, а для NH³ вероятнее ждать потери, чем прибыли, как то вышло у Раммельсберга. Эта прибыль NH³ тем невероятнее, чем три сделанных анализа все дали больше того, что требует формула Раммельсберга. Словом главная опора возражений Раммельсберга — рассматриваемая соль — говорит больше в пользу CeO², чем в пользу гипотетической окиси, предполагавшейся прежним воззрением, руководившим Раммельсбергом при составлении его формулы. Я убежден, что сам Раммельсберг должен будет согласиться с моею формулою, которую и он бы наверное нашел, если бы не держался неверного понятия об атомном весе церия.

Затем не остается вновь ни одной соли с высшим окислом, чем CeO², а потому окисел Ce³O³ при Ce = 92 или Ce⁴O³ при Ce = 138, признававшийся прежде Берцелиусом, Германом и др. и ныне еще защищаемый Раммельсбергом, должен быть причтен к числу воображаемых, а не существующих, а потому все известные соли церия относятся к трем классам:

* Количество воды по остатку.

** В эксикаторе теряет 6,7% воды, т. е. ровно 3 пая из 4. Согласно моей формулы с данными Раммельсберга еще более возрастает, если принять Ce = 140 (Lieb. Ann., Sup. Bd. VIII, p. 187), ибо тогда вычисляется: 19,5 Am²O, 50,0 SO³, 21,5 CeO² и 9,0 H²O, сред. погрешность = ± 0,18.

I. Соли закиси: Ce^2X^6 или CeX^3 . Бесцветны, если нет других красящих окислов, окислительно не действуют, если нет подмеси двух окислителей, отвечают закиси Ce^2O^3 (прежнее CeO). Многие простые ($\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^3 + 4 \rightarrow 9\text{H}^2\text{O}$; $\text{Ce}^2(\text{NO}^3)^6 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$) и двойные соли ($\text{Ce}^2\text{R}^3(\text{NO}^3)^{12} \cdot 24\text{H}^2\text{O}^*$, где $\text{R} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}$; $\text{CeK}(\text{SO}^4)^2 \cdot \text{H}^2\text{O}^{**}$, $\text{CeK}^3(\text{SO}^4)^3$ *** и др.) хорошо исследованы и несомненны.

II. Соли закиси и окиси состава Ce^2X^6 , Ce^2X^8 , т. е. Ce^2X^7 и может быть еще Ce^2X , но других форм с точностью неизвестно. Эти соли занимают средину между I и III, получаются из солей III класса через выделение части кислорода. Вышерассмотренная соль $\text{Ce}^4(\text{SO}^4)^7 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$ относится сюда.

III. Соли окиси Ce^2X^8 или CeX^4 отвечают окиси CeO^2 (прежней — Ce^2O^4) желтого или бурого цвета: непрочны, разлагаются легко, переходя в соли II класса, действуют окислительно, переходя в соли I класса, водою часто разлагаются, образуя основные соли $\text{Ce}^2\text{O}^2\text{X}^4$ и $\text{Ce}^2\text{O}^3\text{X}^2$ и др., ибо CeO^2 есть основание слабое. Многие соли несомненны: желтая соль Германа и Раммельсберга $\text{Ce}(\text{SO}^4)^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, желтая двойная аммиачная соль $\text{Ce}^2(\text{SO}^4)^4 \cdot 3\text{Am}^3\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$, вышеразобранная бурая легче растворимая соль и др.

Таким образом разрешается вся та запутанность состава церовых солей, какую признают прежние исследователи и вместе с ними Раммельсберг. Под указанные типы подходят все изученные Раммельсбергом и другими соединения церия. Посвятив разбор состава солей большинство своей статьи, Раммельсберг в конце ее делает еще два рода замечаний против предлагаемого мною изменения атомного веса церия. Одни замечания клонятся к тому, чтобы показать, что приписываемое мною место церия (в IV группе и в 8 ряду периодической системы) не отвечает его атоманалогиям. Эти замечания предполагают уже согласие с системою, что для меня важнее частных и что дает мне право ждать при отрицании моего мнения указания другого более ответственного места церия в системе, но этого Раммельсберг не делает, а при прежнем атомном весе церия ему нет места в системе (Lieb. Ann., Supp. Bd. VIII), поэтому дальнейшие возражения Раммельсберга сами по себе носят задаток непрочности, что видно

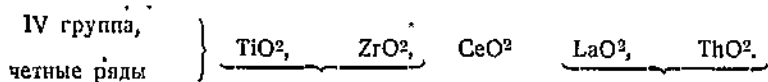
* Тип солей, весьма хорошо кристаллизующихся, — это по способности кристаллизоваться соли, равные квасцам.

** А эта соль по составу равна квасцам без воды, в соответственной соли Ti и Na такое же количество воды, а в соли аммония 3—4 пая.

*** Эта соль равна предшествующей с заменою воды K^2SO^4 , подобно тому как в $\text{ZnSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ пай воды заменяется K^2SO^4 .

и при подробном их разборе. Другой ряд замечаний Раммельсберга основывается на изоморфизме, и я последовательно разберу оба класса возражений.

Раммельсберг замечает, что, стоя в одной группе с TiO^2 , ZrO^2 , окись церия CeO^2 отличается от них тем, что восстанавливает хлор из HCl , чего не делает ни TiO^2 , ни LaO^2 , ни ThO^2 . На это надо заметить прежде всего, что в группе Al^2O^3 , In^2O^3 , Tl^2O^3 , равно как и в SiO^2 , SnO^2 , PbO^2 , — только один член имеет свойство перекиси. Из того, что H^2TeO^4 действует на HCl окислительно, разве можно заключать, что она не аналогична с H^2SO^4 ? Главную же опору справедливости моего суждения я вижу в последовательности изменения свойств в ряде:



Первые двуокиси кислотны, последние — основания: CeO^2 стоит на грани между теми и другими. А какие свойства надо ждать у окисла, стоящего между кислотными и основными? На это ответит каждый: свойства перекисей, разложение HCl с образованием хлора. TiO^2 , ZrO^2 как кислотные окислы не действуют на HCl , а LaO^2 и ThO^2 дают соли единственной степени окисления. Значит, CeO^2 выделяет хлор с HCl , потому что она есть основание малоэнергическое, с большим содержанием кислорода, а притом ей отвечает низшая степень окисления, более прочная и более основная. Это ясно окажется, когда представим, что происходит CeCl^4 , но что она еще менее прочна, чем CuCl^2 , TiCl^2 , PtCl^4 , но дает, как они, низшее, более прочное соединение CeCl^3 , отвечающее закиси; точно так Mn^2O^3 и MnO^2 выделяют с HCl хлор, образуя соль закиси *. Сверх того Раммельсберг выставляет на вид, что LaCl^4 нелетуче, тогда как RCl^4 вообще летучи, на что достаточно напомнить, что SiF^4 есть газ, а другие RF^4 , например ZrF^4 , вовсе нелетучи. В ответ на то что LaO^2 , CeO^2 разлагают раствор нашатыря, чего не делают другие R^2O^3 , RO^2 , достаточно ответить ссылкой на историю бериллия и на те замечания, которые приведены мною в Ann. der Ch. und Pharm., Supp., Bd. VIII, p. 172.

Наконец Раммельсберг вновь поднимает вопрос об изоморфизме окисей дидимия Di^2O^3 и кадмия CdO , окиси церия CeO^2 и магнитного железа Fe^3O^4 и на основании этого отрицает возможность придать окиси дидимия формулу Di^2O^3 , а окиси церия CeO^2 ,

* Надо ждать более прочного CeF^4 , как MnF^4 , и этот CeF^4 вероятно даст двойные соли, такие же как Zr , Th .

или требует, чтобы киновари была дана формула Hg^2S^3 . Противу этого достаточно напомнить факты, замеченные многими и в числе их Раммельсбергом. Он сам всего год тому назад (Berl. Ber., V—18) выставил изоморфизм FeNb^2O^6 , FeWO^4 , Ta^2O^5 , WO^3 , TiO^2 , согласный с фактами, добытыми и Мариньяком, и надо удивляться, что он не потребовал тогда изменения величины атомного веса всех этих элементов и их аналогов. Вопросы об изоморфизме еще раньше того Лоран, Дана, Мариньяк поставили уже ясно. Укажу хотя тот факт, что CaCO^3 , KNO^3 и K^2ZrF^6 (Marignac, Annales de Chimie et de Phys. (3) LX) или R^2ZrF^6 , R^2NbOF^5 , $\text{R}^2\text{WO}^2\text{F}^4$ изоморфны. Ясно, что изоморфизм наступает то при полном подобии состава, то при одном равенстве числа атомов и сходстве химических форм и свойств входящих элементов, то при некотором отдаленном сходстве или эквивалентности, но всегда при содержании аналогических элементов. Изобразив окись церия Ce^2O^4 , мы увидим ее сходство с магнитною окисью Fe^3O^4 *, изобразив $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$ и $\text{Cd}^2(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$, опять увидим сходство, и кто же может поручиться за то, что окись церия действительно имеет частичный вес CeO^2 , а не Ce^2O^{2n} ? Если CaCO^3 и K^2ZrF^6 изоморфны, причем эквивалентные количества $\text{Ca}—\text{K}^2$ и $\text{O}^3—\text{F}^6$ заменили друг друга, то почему же не быть изоморфизму между эквивалентными количествами Di^2 и Cd^2 , ибо оба отвечают H^2 ? Ce^2 в CeO^2 также эквивалентно Fe^3 в Fe^3O^4 . Сверх того правильная кристаллическая форма для окиси церия недостаточно хорошо доказана (Норденшильдом), а в составе сернодидимовой соли есть повод сомневаться еще и ныне (Zschische, J. f. pr. Ch., 107—77). Далее Раммельсберг утверждает, что «изоморфизм трех церитовых металлов несомненен». Это неправильно, ибо, наоборот, такой изоморфизм ни разу порядочно не доказан. Заметили, что двойные азотные соли магнети и других церитов кристаллизациею не разделяются. Тогда думали, что там содержится окись и закись церия, а потому спрашивается, с тою или другою окисью Di^2O^3 и LaO^2 — изоморфны? Ццише показал, что эти двойные соли суть соли закиси с подмесью солей окиси. Это ныне (Berl. Ber. VI—86) признал и Раммельсберг, а потому можно подозревать, что подмешаны могут быть и соли Di и La . Я думаю, что между окисями Di и La именно нет изоморфизма.

* Это отношение подобно отношению TiO^2 и WO^3 или Ta^2O^5 и W^2O^5 или отношению колумбита и вольфрама. Раммельсберг старается оправдать изоморфизм подобных случаев равенством их химического строения, но, говоря строго, надо видеть прежде всего изоморфизм при разном числе атомов, а сходство строения есть и у соли дидимия и кадмия при любом способе их изображения.

потому что мне удавалось очищать лантан от дидима, кристаллизуя двойную азотноаммиачную соль лантана; дидим остается в растворе. То же делается и тогда, когда по способу Мозандера разделяют сернокислые соли. А если при этом и получаются в некоторый момент соли, содержащие и La и Di , то ведь выше мы видели смешанные соли закиси Ce^2O^3 и окиси CeO^2 , а я именно и утверждаю, что окись дидимия составлена как Ce^2O^3 , а окись лантана как окись CeO^2 , а потому, признавая смешанные соли закиси и окиси церия Ce^2O^3 и CeO^2 , надо допустить возможность смешанных солей Di^2O^3 и LaO^2 *.

По соображениям вышеизложенным я отрицаю значение возражений Раммельсберга и думаю, что факты, им самим доставленные и приведенные, подкрепляют, а не отвергают предложенное мною изменение в атомном весе церия. Итак: 1) периодическая законность заставляет изменить атомные веса Ce , Di , La так, что кислородные соединения этих металлов суть Ce^2O^3 , CeO^2 , Di^2O^3 и LaO^2 ; 2) анализы цериевых солей, сделанные Раммельсбергом, точнее, чем при прежнем представлении, выражаются при новой формуле окиси церия CeO^2 ; 3) допускавшиеся прежним представлением окислы церия с содержанием кислорода большим, чем в CeO^2 (например Ce^4O^5 , если $\text{Ce} = 92$, при новом пае $\text{Ce} = 138$, Ce^4O^9) не существуют; 4) новые атомные веса: $\text{Ce} = 140$ (138?), $\text{Di} = 138?$ и $\text{La} = 180$ удовлетворяют аналогиям окисей этих металлов и дают возможность объяснить окислительную способность CeO^2 ; 5) так как известны случаи изоморфизма между сходными телами, составленными не из одинакового числа атомов (например CaCO^3 и K^2ZrF^6 , FeNb^2O^6 и FeWO^4 , NH^4X и KX), то существование изоморфизма между Ce^2O^4 и Fe^2O^4 или между $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$ и $\text{Cd}^2(\text{SO}^4)^38\text{H}^2\text{O}$ не требует изменения принятых мною атомных весов; 6) изоморфизм окисей церитовых металлов не доказан и так как существуют смешанные соли, образованные закисью и окисью церия, то взаимное смешение солей Ce , Di , La не говорит ни за, ни против той или другой формы окислов этих металлов; 7) так как ни теплоемкость церия, определенная мною, ни атомологические отношения окислов церия, ни состав церовых солей, ни скудные сведения об изоморфизме не противоречат но-

* По поводу вопросов об изоморфизме нельзя при современном состоянии дела не обратить внимания на блистательные соображения, развитые в этом отношении Лораном в его *Méthode de Chimie*. Исследования Мариньяка над двойными фтористыми солями и Вырубова над железисто-синеродистыми солями указывают путь, которому надо следовать в разработке вопросов этого рода, и умножение работ этого рода весьма желательно для молекулярной механики твердых химических соединений.

вому атомному весу церия, так как при нем все факты, известные для этого металла, понимаются точнее, проще и без допущения гипотетической степени окисления и так как новый атомный вес церия вызван замеченным мною законом периодичности, в точности которого нет никакого повода сомневаться, то я утверждаю, что Раммельсберг не имел права сказать, что предположенное мною изменение в атомном весе церия нельзя допустить, а ныне еще с большим чем прежде правом можно утверждать, что прежний атомный вес церия должен быть заменен новым $\text{Ce} = 140$, предугадываемым по закону периодичности.

Сверх того я полагаю, что ныне не должно и невозможно делать какие-либо точные соображения об элементах, минуя закон периодичности, как обсуждая сложные тела, нельзя уже обойти законы частиц, замещений и передела. Это основное положение и заставило меня в подробности разобрать возражения, представленные Раммельсбергом.

Февраль, 1873

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

6 ноября 1875 г.

20. Д. Менделеев обратил внимание на то, что элемент, открытый недавно Лекок-де-Буабодраном * и названный им галлием, как по способу открытия (спектром от искр), так и по свойствам, до сих пор наблюдаемым, совпадает с долженствующим существовать экаалюминием, свойства которого указаны четыре года тому назад ** и выведены Менделеевым на основании периодического закона. Если галлий тождественен с экаалюминием, то он будет иметь атомный вес 68, плотность 5,9; его окись R^2O^3 будет основание более ясное, чем Al^2O^3 и слабейшее ZnO ; он даст квасцы; плотность окиси будет около 5,5.

* Comptes rendus, 81, 493.

** Ж. Р. Х. О., 1871, III, 47

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

8 октября 1881 г.

Д. Менделеев сообщил по поводу многих вновь открытых Мариньяком, Де-ла-Фонтемом, Клеве и Нильсоном церитовых и гадолинитовых металлов, что по способам отделения (различная растворимость двойных солей в растворе K_2SO_4 , неодинаковая разлагаемость азотнокислых солей, различная растворимость муравьиных солей и различная энергия основных свойств) и по способам различения (окисляемость, цвет солей и окислов, спектр светящийся и спектр поглощения и эквивалент окиси) их друг от друга — ныне должно считать твердо установленными кроме давно известных Ce, La, Di, Y лишь те два: скандий Sc и иттербий Yb, которые в чистом виде получены Нильсоном и лишены спектра поглощения. Остальные, особенно же дающие такой спектр, по всей вероятности, содержат еще смесь, как это доказано относительно прежнего эрбия, признававшегося Бунзеном и Баром, а также Клеве за самостоятельный элемент и оказавшегося с содержанием Sc, Yb, Er, Tr и др. Руководствуясь величиною эквивалента (к воде) окиси, можно видеть, что все церитовые и гадолининовые металлы распадаются на следующие группы: 1) окись скандия 45,35; 2) окись иттрия 75,7; 3) окись лантана 108, церия 110, дицимия 114; сюда же окись филиппия (Де-ля-Фонтен) 99, тербия 115 (Мариньяк), эрбия 117,7 (Мариньяк) или 127 (Клеве), Y α 120 и Y β 115,6 (Мариньяк); 4) окись иттербия 130,3; тория 131 и еще сомнительная де-ля-фонтемовская окись диципия 130. Так как разность в эквиваленте окисей разных групп близка к 30, то придав окисям состав R_2O^3 , получим для металлов разность близкую к 45, т. е. к обычной разности между металлами разных периодов системы. Так как исследования Нильсона и Клеве показали, что скандий по величине атомного веса (44) и по свойству своих соединений вполне отвечает предугаданному

Менделеевым при развитии периодической системы экабору, то положение этого последнего в системе элементов не подлежит ни малейшему сомнению, тем более что самостоятельность скандия утверждается тем, что он дает нерастворимую (в растворе K_2SO_4) двойную сернокислую соль (Y_2BeO — она растворима) и имеет исключительно малый эквивалент окиси. Столь же важно положение Y, La, Ce и Th в четных рядах системы и в соседстве с Ti, Zr, Nb и Ta , сопутствующими в природе аналогами Sc и Y . Положение Yb , если его окиси придать состав Yb_2O_3 , а потому считая $Yb = 173$ (по Нильсону) вслед за $Sc = 44, Y = 89, La = 138$, можно также считать отвечающим главным свойствам, указанным Мариньяком и Нильсоном для иттербия (заменившего прежний эрбий), хотя объем окиси для такого положения немного мал, потому что объемы Sc_2O_3 35, Y_2O_3 45, La_2O_3 50, Yb_2O_3 43. Положение дидимия в V группе, считая окись его Di_2O_3 и высшую степень окисления Di_2O^5 , как можно было прежде предполагать, ныне утверждает г. Браунер по новому ряду своих еще неопубликованных исследований, письменно мне сообщенных. Судя по атомному весу $Di = 146$ и по отсутствию признаков полной чистоты дидимовых солей, можно однако думать, что в истории дидимия, как и других церитовых и гадолинитовых, дающих спектр поглощения, еще наступит дальнейшая и подробнейшая разработка. Таким образом те из металлов этой группы, которые наилучше исследованы, находят уже ныне определенное место в периодической системе элементов, и нет пока для них нужды, как думают Нильсон и Петерсон (Berl. Ber. 1880, p. 1459), видоизменять эту систему, а другие их аналоги надо лучше исследовать, чем ныне, чтобы сделать о них правильное суждение. Особенно важным кажутся Менделееву три обстоятельства, мало ныне обращающие внимание исследователей: 1) получение и изучение высших степеней окисления, особенно образование их в присутствии щелочей и сильных окислителей; 2) возможность существования основных солей, подобных $UO^+X^-, ZrOX^2$ и 3) уже доказанная для окиси тория возможность метавидоизменения, заставлявшая Бара сперва признавать как особый металл вазий, оказавшийся торием. Далее Менделеев указал, что, расположив элементы по периодической системе в том виде, как здесь приложено, становится очевидным, что все церитовые и гадолинитовые, хорошо исследованные, становятся вместе и рядом со своими спутниками, притом бесцветные (Sc, Y, La, Yb, Th) заняли свободные места III и IV группы, а для недостаточно исследованных остается еще довольно свободных мест,

	Период	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й
R ² O I		Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	— —	— —
RO II		Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	— —	— —
R ² O ³ III		B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	— —
RO ² IV	(H ⁴ C)	C = 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	— —	Th 231
R ² O ⁵ V	(H ³ N)	N = 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	— —
RO ³ VI	(H ² O)	O = 16	Cr 52	Mo 96	— —	W 184	U 240
R ² O ⁷ VII	(HF)	F = 19	Mn 55	— —	— —	— —	— —
RO ⁴ VIII			Fe 56	Ru 103	— —	Os 192	— —
			Co 58	Rh 104	— —	Ir 193	— —
			Ni 59	Pd 106	— —	Pt 195	— —
R ² O I	H = 1 *	Na = 23	Cu 63	Ag 108	— —	Au 196	— —
RO II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	— —	Hg 200	— —
R ² O ³ III		Al 27	Ga 69	In 113	— —	Tl 204	— —
RO ² IV	(H ⁴ R)	Si 28	Ge 72	Sn 118	— —	Pb 206	— —
R ² O ⁵ V	(H ³ R)	P 31	As 75	Sb 120	— —	Bi 209	— —
RO ³ VI	(H ² R)	S 32	Se 79	Te 125	— —	— —	— —
R ² O ⁷ VII	(HR)	Cl 35	Br 80	J 127	— —	— —	— —

и рядом с такими элементами, которые дают много окрашенных соединений. Так, между Ce и Th должен быть элемент, высшая окись которого будет иметь эквивалент около 105, низшая — около 135; за Mn должен следовать экамарганец с атомным весом около 100 и его соединения конечно будут цветные, у окиси RO эквивалент будет 116, у окиси R²O³ около 83 (если он дает соли RX³, а если образует основные, например R²O³X², то — высший эквивалент), он будет давать окрашенные окислы и станет окисляться в RO², RO³ и R²O⁵. Некоторая уверенность в том, что периодический закон будет хорошо применяться именно к церитовым и гадолиниевым металлам Менделеев основывает на том, во-первых, что предложенное им в 1870 г. на основании периодического закона изменение атомного веса Ce, Y и т. п. (из RO в R²O³) ныне оправдано многими новыми наблюдениями и исследованиями и принято сперва Клеве, а потом и всеми другими, а во-вторых, на том что, допустив приложимость периодического закона именно к этим металлам, Менделеев в 1871 г. предсказал свойства экабора, ныне совершенно оправдавшиеся в работах Клеве и Нильсона над скандием, как признают они сами (Nilson, Ber. d. deut. ch. Gesell., 1880, p. 1442 и 1450, Cleve, Översigt av Förhandl. Kongl. Vet., Acad. 1879, № 7, Stockholm, p. 9),

* Двойною чертою обведены типические элементы. Вверху таблицы четные, внизу нечетные ряды,

а этого бы не случилось, если бы периодическая система не дала возможности правильно понимать и охватить свойства церитовых и гадолинитовых металлов. Затем Менделеев упомянул, что предлагаемое Нильсоном и Петерсоном возвращение к прежней формуле окиси бериллия не должно допустить, ибо атомная теплосмкость при переходе от Li к В и С через Be должна быть именно такова, какою ее нашли эти исследователи. А уменьшение атомной теплосмкости с возрастанием нелетучести в ряде Li (6,6), Be (3,8), B (2,6), C (2,4) имеет тот же смысл, как и в ряде Na (6,7), Mg (5,9), Al (5,5), Si (4,6). Еще менее допустимо предложенное Етаром перемещение В из III группы в V, тем более что существование BOCl^3 , указанное Кринклером, еще очень сомнительно с чисто фактической стороны, хотя по смыслу периодической системы (Lieb. Ann., Supp. VIII, p. 228) можно для бора ждать соединений типа BX^2 ; тем более, что борнофтористоводородная кислота BFH^4 давно известна.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ПРОТОКОЛА ЗАСЕДАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

9 января 1886 г.

5. Д. И. Менделеев высказывается против применения г-м Ранцевым, как и многими другими, * периодического закона для индукции единства материи, элементы образующей. Менделеев ныне, как и при установлении периодического закона, скорее склоняется видеть в нем наведение на признание самобытной самостоятельности (индивидуальности, разнообразия) элементов при господстве общего закона, потому что закон этот указывает на связь внешних сил с внутренними. Внутренние силы, действующие лишь на незаметно малых расстояниях, определяют химические отношения и физические свойства тел. Масса же (вес) определяется тяготением, действующим на расстояниях всякого рода, а потому в периодическом законе должно видеть прежде всего применение закона единства сил природы. Как при этом единстве имеется несомненное разнообразие сил или различие родов движения, так и при единстве закона элементов должно признать реальное различие вещества простых тел. Если есть потребность в искании и допущении единства в сравниваемых предметах, то неизбежно должна существовать потребность искания и допущения причин самостоятельности, — иначе немислима причина различий. Опыт суживает число самостоятельности, но исключить индивидуальность невозможно, и опыт один может указывать границу разнообразия. А потому исключать одним умственным соображением существование всякого самостоятельного индивидуализма ошибочно, и следует, руково-

* Например Циампицаном. Бертело в своем сочинении об алхимии (*Les origines de l'Alchimie*) также ошибочно приписывает периодическому закону стремление указывать на возможность взаимного превращения простых тел.

дясъ опытом, допустить разнообразие элементов, признавая их подчинение общему закону. В материи, как и в движении и в разуме или духе, должны существовать причины различий, если есть причины единства, потому что без этого немислимы наблюдаемые разнообразия. Основную причину материальных различий нельзя видеть в одном движении без признания самостоятельности элементов.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАКОННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Фарадеевское чтение (Faraday Lecture) в Английском химическом обществе 23 мая/4 июня 1889 г. «Два Лондонских чтения»

Мм. Гг! Высокая честь, оказанная Великобританским химическим обществом, призвавшим меня почтить всемирное имя Фарадея научным сообщением, заставляет меня избрать его предметом периодический закон как такое химическое обобщение, которое в последние годы обратило на себя общее внимание.

В непрерывном поступательном движении наук полезно по временам делать обзор пройденного пути, особенно по отношению к новым понятиям, назначенным для обобщения, фактического запаса, ежедневно прибывающего из лабораторий, которые кладут на современное движение наук отпечаток, незнакомый не только древности, но даже прошлому столетию. Мысль Бакона и Декарта — подчинить строй наук одновременно опыту и умозрению в их взаимной связи — нашла в отношении к химии только чрез посредство этих институтов свое настоящее осуществление, потому что опыт умножился и расширился. Под его всепроникающим контролем быстро укрепляется хотя незрелое, но правильно поставленное суждение, сглаживается и улучшается поспешное и скоро теряет призрачный блеск неосновательное и предвзятое, если только оно способно давать логические следствия, подлежащие опытной проверке. Волею или неволею, в науке мы все рано или поздно обязаны подчиниться не тому, что привлекательно с той или другой стороны, а лишь тому, что представляет согласие обобщения с опытом, т. е. проверенному обобщению и проверенному опыту.

Давно ли многим не хотелось признать всеобщности закона Авогадро и Ампера, столь широко примененного Жераром. Еще и ныне слышны голоса противников; они свободно раздаются, но звучат напрасно, пока не говорят проверенными фактами. Из

поразительных наблюдений, доставленных спектроскопом и давших возможность химического анализа недосягаемых миров, казалось вот-вот постигнутся самые атомы и для них наступит эпоха анализа, но лабораторная разработка предмета показала, что спектры определяются не прямо атомами, а зависят от частиц, в которые сложились атомы, а потому стало ясно, что сперва надо собрать побольше проверенных фактов, чтобы иметь право извлекать из них новые выводы, могущие встать в уровень с привычным химическим обобщением, состоящим в понятиях о простых телах и атомах. Но как тень, листья и корни живущих растений вместе с остатками отживших помогают росту возникающих вновь и гарантируют пышный цвет всему живому, так уцелевшие обобщения с остатками отживших помогают росту научной производительности и гарантируют пышное развитие науки под лучами центров научной энергии. Такие центры в наше время образуют научные ассоциации и общества. Перед одним из сильнейших и старейших я решаюсь сделать обзор протекшего двадцатилетия того обобщения, которое известно под именем периодической законности, как в марте 1869 г. перед другим, совсем тогда еще молодым — Русским химическим обществом решился изложить свои мысли об этом предмете, вложенные в сочинение «Основы химии», которое я тогда писал.

Не вдаваясь в подробности, приведу тот вывод, который тогда сделал, сохраняя слова подлинника.

«1. Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств».

«2. Сходственные по химическим отправлениям элементы представляют или близкие атомные веса (подобно Pt, Ir, Os) или последовательно и однообразно увеличивающиеся (подобно K, Rb, Cs)».

«3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса соответствует так называемой их атомности и до некоторой степени различию химического характера, что видно ясно в ряде: Li, Be, B, C; N, O, F и повторяется в других рядах».

«4. Распространеннейшие в природе простые тела имеют малый атомный вес».

«5. Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела».

«6. Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например сходных с Al и Si, элементов с весом атома от 65 до 75».

«7. Величина атомного веса атома элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии. Так, пай Те должен быть не 128; а 123—126».

«8. Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атома».

«Цель моей статьи была бы совершенно достигнута, если бы мне удалось обратить внимание исследователей на те отношения в величине атомного веса несходных элементов, на которые, сколько то мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания. Полагаю, что в задачах этого рода лежит разрешение одних из наиболее важных вопросов нашей науки».

Ныне, через 20 лет, эти положения еще можно выставить, как сущность всем уже известной периодической законности.

Вникая в эпоху конца 60-х годов, должно указать на три ряда данных, без которых нельзя было бы явиться периодической законности, а в связи с которыми ее появление становится понятным и естественным.

Во-первых, тогда сделались несомненными величины атомных весов, чего лет за десять перед тем вовсе не было, как видим, потому что в 1860 г. собирався съезд химиков всех стран в Карлсруэ именно для того, чтобы достичь какого-либо соглашения, если не идей, касающихся атомов, то по крайней мере их условного означения. Многие из присутствующих вероятно помнят, сколь напрасно было желание достичь конкордата и сколько почвы выиграли на этом съезде последователи унитарного учения, блестящим представителем которых явился Канниццаро. Я живо помню впечатление его речей, в которых не было компромиссов, но слышалась сама истина, взявшая за исход понятия Авогадро, Жерара и Реньо, тогда еще далеко не всеми признававшиеся. И хотя конкордат не удался, но цель съезда была достигнута, потому что не прошло нескольких лет, как идеи Канниццаро оказались единственными, могущими выдерживать критику и дать понятие об атомах как «наименьшем количестве элементов, входящих в частицы их соединений». Только такие истинные, а не какие-либо условные атомные веса могли подлежать обобщению. Достаточно для примера указать на то, что ныне ясно и прямо видно отношение:

$$\begin{array}{lll} \text{K} = 39 & \text{Rb} = 85 & \text{Cs} = 133 \\ \text{Ca} = 40 & \text{Sr} = 87 & \text{Ba} = 137 \end{array}$$

А если сравнивать эквиваленты, бывшие до тех пор в ходу:

$$\begin{array}{lll} \text{K} = 39 & \text{Rb} = 85 & \text{Cs} = 133 \\ \text{Ca} = 20 & \text{Sr} = 43,5 & \text{Ba} = 68,5 \end{array}$$

то вовсе исчезает та последовательность в изменении атомного веса, которая с истинными атомными весами столь очевидна.

Во-вторых, в 60-х годах, даже в 50-х, уже было совершенно очевидно, что между атомными весами сходственных элементов существует некоторое общее простое отношение. Гладстон, Гмелин, Кремерс, Кук, Ленссен, Петтенкофер, а особенно Дюма выставили много для этого фактов. Так, Дюма сравнивает с органическими радикалами группы аналогов:

Разность		Разность		Разность		Разность	
	Mg 12		P 31		O 8		
Li 7		'8		44		8	
	16	Ca 20		As 75		S 16	
Na 23		3.8		44		3.8	
	16	Sr 44		Sb 119		Se 40	
K 39		3.8		2.44		3.8	
		Ba 68		Bi 207		Te 64	

и выставляет отношения иногда поразительные, например для:

$$F = 19$$

$$Cl = 35,5 = 19 + 16,5$$

$$Br = 80 = 19 + 2 \cdot 16,5 + 28$$

$$J = 127 = 2 \cdot 19 + 2 \cdot 16,5 + 2 \cdot 28$$

Штреккер (A. Strecker) в своей книге «Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente» (1859, Braunschweig), делая свод данных, относящихся к этому предмету, и выставив примечательный ряд эквивалентов:

$$Cr = 26,2; Mn = 27,6; Fe = 28; Ni = 29; Co = 30; Cu = 31,7; Zn = 32,5,$$

ясно видит, что «вышевыставленные отношения между атомными весами (или эквивалентами) химически сходственных элементов конечно едва ли могут быть приписаны случайности. Но ныне мы должны предоставить будущему отыскание законности, проглядывающей между указанными числами». В подобных сопоставлениях и мнениях видны действительные задатки и вызов периодической законности; она имела под собою к 60-м годам подготовленную почву и если высказана с определенностью лишь к концу 60-х годов, то этому причину, по моему мнению, должно искать в том, что сравнению подвергали только элементы, сходственные между собою. Однако мысль «сличить все элементы по величине их атомного веса до того чужда была общему сознанию, что ни «vis tellurique» De Chancourtois, ни «Law of Octaves» Newlands не могли обратить на себя чьего-либо внимания, хотя у них обоих, как у Дюма и Штреккера, видно еще больше

чем у Петтенкофера и Ленсена, приближение к периодическому закону и даже его зародыш. Задача мало двигалась при этих новых попытках к своему решению, потому что факт и в них все же стоял впереди, и закон не мог привлекать внимания, когда в одну «октаву» без всякой видимой связи ставились такие элементы, как:

1-я «октава»	Newlands:	H, F, Cl, Co и Ni,	Br,	Pd,	J, Pt и Ir
2-я »	»	O, S, Fe, Se,	Rh и Ru	Te, Au, Os или Th.	

Сближения такого рода казались случайными, тем более что в «октаве» оказывалось иногда не по 8, а по 10 элементов, и когда Ba и V также ставились на одно место, как Co и Ni или Rh и Ru*. Плод однако зрел и я вижу ныне ясно, что Штреккер, де Шанкуртуа и Ньюландс стояли впереди всех на дороге к периодическому закону и им недоставало только решимости поставить дело на подобающую ему высоту, с которой видны рефлексy закона на факты.

Третье обстоятельство, вызвавшее периодическую законность химических элементов, состояло в накоплении к концу 60-х годов таких новых сведений о редких элементах, которые открыли их разносторонние связи между собою и с другими элементами. Особенно важное значение имели исследования Мариньяка над ниобием и сера Генри Роско над ванадием. Поразительная степень схождения, с одной стороны, ванадия с фосфором, а с другой — ванадия с хромом, которая так вырисовалась в исследовании этого элемента, заставляла невольно сопоставить: V=51 с Cr=52, Nb=94 с Mo=96 и Ta=182 с W=184, а в то же время P=31 с S=32, As=75 с Se=79 и Sb=120 с Te=125. От такого сближения уже один шаг до периодической законности.

Таким образом периодическая законность прямо вытекла из запаса обобщений и проверенных сведений, существовавших к концу 60-х годов, она есть их свод в одно более или менее систематическое, цельное выражение. В чем же секрет того особого значения, которое периодическая законность приобрела с тех пор и которое заставляет смотреть на нее, как на обобщение, уже давшее кое-что совершенно неожиданное в химии, обещающее дать еще многое впереди и кладущее на многие стороны химических исследований особый оригинальный отпеча-

* Судя по книге: J. A. R. Newlands, «On the Discovery of the Periodic Law» (1884, London), p. 14: On the Law of Octaves (from the «Chemical News», Vol. XII, p. 83, Aug. 18, 1865).

ток? Попытке ответить на этот вопрос посвящается остальная часть моего сообщения.

На первом плане здесь стоит то обстоятельство, что лишь явившись на свет, закон этот потребовал изменить многое из того, что химики привыкли считать фактически верным и определяемым всем запасом существующих сведений. К краткому изложению этого я обращусь далее, а теперь замечу только, что потребовав уступки от фактов, периодический закон сразу заявил себя с той стороны, которая легко могла его сломить в самом зародыше. Первые требования, им заявленные, в протекшие 20 лет удовлетворились почти сполна, факты уступили закону, показав, что он сам есть верное отвлечение от проверенных фактов. Но наши отвлечения от фактов нередко относятся к таким частностям нашей богатой фактами науки, что только те обобщения, которые обнимают обширный и важный круг явлений, могут привлекать общее внимание. Каких сторон коснулся периодический закон — это мы теперь и рассмотрим.

Важнее всего отметить здесь то обстоятельство, что периодические функции давно известны и очевидны для выражения зависимостей многих явлений от перемены времени и места, они стали привычны уму, когда дело идет о замкнутых формах движений или о всяких отклонениях от устойчивого положения, подобных колебаниям маятника. Такая-то периодическая функция для элементов оказалась явною в зависимости от массы или веса атомов. Первичное понятие о массе вещества вообще или в частности о массе атомов принадлежит к числу категорий, которых дисциплина наук до поры до времени не допускает трогать, так как ничто поныне не дает нам способов расчленивать, анализировать это понятие. Все же что было известно в отношении к функциональной зависимости от масс, ведя свое начало от Галилея и Ньютона, показывало, что по мере возрастания массы переменные функции падают или растут, как притяжение небесных светил. Всегда выражение явлений оказывалось пропорциональным массе и не было ни разу, чтобы с возрастанием массы начиналось чрез некоторый период повторение свойств, как оказалось в периодической законности для химических элементов. Это составило такую новост в изучении явлений природы, которая хотя не тронула завесы, скрывающей от нас истинное понятие о массах, но указала на то, что разрешения понятия о массах вообще должно искать в массах атомов, тем более, что всякие массы суть не что иное, как суммы или сложения тех химических атомов, которые лучше было бы называть химическими

индивидуумами. Замечу кстати, что хотя греческое слово атом в латинском переводе значит то же, что индивидуум, но обычаи и история явно и резко их отличили друг от друга, и современные химические понятия об атомах ближе подходят к латинскому термину, чем к греческому, хотя ныне в нем есть свой особый смысл, неизвестный классикам. Периодический закон уловил способность наших химических индивидуумов производить гармоническую—в зависимости от масс—повторяемость свойств. Другие повторяемости подобного рода, подмечаемые в природе, естествознание давно привыкло точно выражать и схватывать в тисках математического анализа для обработки терпугом опыта. И эти орудия знания давно бы осилили представившуюся в химических элементах задачу, если бы периодическая законность не выставила еще нового обстоятельства, кладущего на периодическую функцию элементов особый, самобытный отпечаток.

Откладывая на оси абсцисс величины, пропорциональные углам, и восстанавливая ординаты, пропорциональные синусам или другим тригонометрическим функциям, получают периодические кривые гармонического характера. И на первый раз кажется, что с возрастанием атомного веса функция свойств элементов изменяется подобным же, гармоническим образом. Но здесь вовсе нет той сплошности или непрерывной последовательности, какие выражаются в подобных кривых, так как в периоде содержится не все бесконечное множество точек, линию образующих, а только некоторое конечное число. В примере это, надеюсь, станет очевидным. Атомные веса:

$\text{Ag} = 108; \text{Cd} = 112; \text{In} = 113; \text{Sn} = 118; \text{Sb} = 120; \text{Te} = 125; \text{J} = 127$

изменяются последовательно и вместе с тем последовательно изменяется много свойств, что и составляет сущность периодической законности. Так например удельный вес написанных простых тел постепенно убывает:

10,5 8,6 7,4 7,2 6,7 6,4 4,9;

высшие солеобразные окислы, ими образуемые, возрастают:

$\text{Ag}^2\text{O}; \text{Cd}^2\text{O}^2; \text{In}^2\text{O}^3; \text{Sn}^2\text{O}^4; \text{Sb}^2\text{O}^5; \text{Te}^2\text{O}^6; \text{J}^2\text{O}^7.$

Но соединять вершины ординат, выражающих одно из таких свойств, сплошной кривою значило бы отрицать Дальтонов закон кратных отношений. Между серебром, дающим AgCl , и кадмием, образующим CdCl^2 , не только нет промежуточных элементов, но по смыслу периодической законности и быть не может,

так что сплошная кривая извратила бы смысл дела, заставляя ждать во всех точках кривой реальных элементов и им отвечающих свойств. Периоды элементов носят таким образом иной характер, чем привычные периоды, геометриями столь просто выражаемые. Это — точки, числа, это — скачки массы, а не ее непрерывные эволюции. В этих скачках без всяких переходных ступеней и положений, в этом отсутствии каких-либо переходов между серебром и кадмием или например между алюминием и кремнием должно видеть такую задачу, что прямое приложение анализа бесконечно малых здесь непригодно. Поэтому тригонометрические функции, предложенные Ридбергом и Флавицким, или качания маятника по Круксу, или кубические кривые Рев. Гуттона, прилагавшиеся для выражения периодического закона, не могут выразить по существу дела периодов химических элементов. И если геометрический анализ коснется этого предмета, он должен будет приобрести здесь особое видоизменение. Здесь особым способом должны выступить не только большие периоды, подобные периоду:

K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br,
но и малые, подобные:

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl.

Только в «теории чисел» есть задачи, напоминающие здесь предстоящую. Две из попыток алгебраически выразить атомные веса элементов кажутся достойными внимания, хотя обе нельзя считать ни законченными, ни обещающими окончательно выяснить задачу периодического закона. Попытка Милльса (E. J. Mills, 1886) даже и не стремится к этому. Автор считает, что все атомные веса элементов выражаются показательною функцией:

$$15(p - 0,9375^t),$$

где p и t изменяются как целые числа; например для кислорода $p=2$, $t=1$, откуда атомный его вес $=15,94$; для Cl, Br и J величина $p=3$, 6 и 9, а значение $t=7$, 6 и 9; для K, Rb и Cs величина $p=3$, 6 и 9, а значение $t=14$, 18 и 28. Другая попытка, принадлежащая Б. Н. Чичерину (1888), ставит задачу периодического закона на первый план, но до сих пор коснулась ближе только щелочных металлов. Чичерин прежде всего заметил простое отношение между объемами атомов всех щелочных металлов. Эти объемы сообразно с его выводом можно принять равными:

$$A(2 - 0,00535An),$$

где A есть вес атома и где $n=8$ для Li и Na , для $\text{K}=4$, для $\text{Rb}=3$, для $\text{Cs}=2$. Если бы n оставалось при возрастании A равным 8, то при $A=46\frac{2}{3}$ объем бы вышел $=0$, а при $A=23\frac{1}{3}$ достигался бы наибольший объем. Близость числа $46\frac{2}{3}$ к той разности, которая встречается между атомными весами аналогов (например $\text{Cs} - \text{Rb}$, $\text{J} - \text{Br}$ и т. п.), близость числа $23\frac{1}{3}$ к атомному весу натрия, необходимость целых чисел для n и многие иные стороны дела склоняют Б. Н. Чичерина видеть в подмеченных им отношениях ключ к пониманию природы элементов, для суждения о чем должно ждать его полной системы. Ныне же можно сказать с уверенностью лишь то, что попытки, подобные двум упомянутым, должны повторяться и умножаться, потому что периодический закон явно показал, что масса атомов растет не непрерывно, а скачками, явно или прямо связанными с теми скачками, которые Дальтон открыл законом кратных отношений, ибо периоды элементов выражены переходом от RX к RX^2 , RX^3 , RX^4 , и так далее до RX^8 , где истощается энергия связующих сил и откуда опять начинается вновь RX , RX^2 и т. д.

Связав понятие о химических элементах новыми узлами с Дальтоновым учением о кратном или атомном составе тел, периодический закон открыл для естественной философии новую область мышления. Канту казалось, что в мире есть «два предмета, постоянно вызывающие людское удивление и благоговение: нравственный закон внутри нас и звездное небо над нами». Вдумываясь в природу элементов и в периодический закон, следует сюда присовокупить третий предмет: «природу элементарных индивидуумов, рядом с нами всюду выраженную», так как без них немислимо само звездное небо и так как в атомах одновременно открывается и своеобразность индивидуальностей, и беспредельная повторяемость особей, и подчиненность кажущегося произвола индивидуумов общему гармоническому порядку природы.

Указав новую тайну природы, еще не поддающуюся рациональной концепции, периодический закон вместе с данными спектроскопии послужил к возбуждению вновь очень старой и замечательно живучей надежды, если не на опыте, то хотя бы умозрением, достичь до единой первичной материи, которая родилась в воображении греческих философов и перешла со многими идеями классической эпохи в умы наследников их цивилизации. Развившись во времена алхимиков до требования опытной проверки, эта идея сослужила немалую службу, побуждая делать точные наблюдения и опыты, легшие в основу того запаса данных, который вызвал Шеле, Лавуазье, Пристли и Ка-

ендиша. Временно уснув, та же мысль о первичной материи пробудилась вновь под влиянием попытки оправдать или опровергнуть мысль Прюта (Proust) о кратности величины атомных весов элементов. И опять индуктивный или экспериментальный метод изучения природы извлек прямую пользу из идей пифагорийцев, потому что в результате получились величины атомных весов элементов с точностью, до тех пор не существовавшей. Опытной проверки идея и на сей раз не выдержала. Но предрассудок не сломен даже Стасом; он даже усилился, как видим из того, что всем недостаточно выработанным, новым и неуясненным, от неизученных редких металлов до едва видимых туманностей неба, стали пользоваться для оправдания идеи. Является ли спектральный анализ как новое сильное орудие химии, тотчас к нему прививают идею первичной материи. Так, в воображаемом гелии* стремятся со всех сторон отыскать столь давно желанную первичную материю, не смущаясь ни тем, что линия гелия видна только в извержениях солнца, так что общее распространение гелия в природе столь же проблематично, как и первичная материя, ни тем, что линия гелия не видна в числе Фрауенгоферовых линий солнечного спектра, а потому она не подходит к исходной блестящей концепции, которою силен спектральный анализ, ни тем наконец, что опыт ясно показывает изменчивость напряженности света спектральных линий простых тел при различии температур и давлений; а потому можно думать, что линия гелия принадлежит одному из давно известных простых тел, поставленному в неизвестное для наших опытов состояние температуры, давления и напряжения тяжести. Мысль о том, что из прекрасных наблюдений Локьера над спектральными линиями железа в солнечной атмосфере можно выводить доказательство о сложности этого элемента, основывается очевидно на некотором недоразумении, потому что спектр сложного тела несомненно не равен сумме спектров компонентов, а потому наблюдения Локьера именно могут служить доказательством в пользу того, что железо в температуре солнца не претерпевает других изменений, кроме тех, которым оно подвергается в вольтовой дуге, если спектр железа сохраняется. Смещение же одной части линий железного спектра, при отсутствии смещения других линий, объясняется, как показал г. Клейбер**, на основании относительного движения различных слоев солнечной атмосферы и Цельнеровых законов относительной яркости раз-

* Т. е. в веществе, длина волны спектра которого равна 0,0005875 мм.

** «Журнал русского физико-химического общества», 1885, 147.

личных спектральных линий. Притом не должно забывать, что доказательство разложения железа на два или несколько неизвестных элементов должно увеличить число ныне известных элементов, а не сократить даже до единой первичной материи.

Чувствуя недостаточность спектроскопии для подтверждения пифагорейской идеи, современные ее последователи стали до того уверять в оправдании ее периодической законностью, что столь знаменитый Бертелло в своей интересной книге «*Les origines de l'Alchimie*» (par M. Berthelot, 1885, p. 313) прямо перемещал* основную мысль периодической законности с мыслью Проута, алхимиков и Демокрита об едином первичном веществе. Так как периодический закон, опираясь на твердую и здоровую почву опытных исследований, создан совершенно помимо какого-либо представления о природе элементов, не вытекает вовсе из понятия об единстве их материи, исторически с этим остатком классических мучений мысли вовсе не связан, то в периодическом законе столь же мало видно указаний на единую материю и на сложность наших элементарных тел, как и в законностях Авогадро-Жерара или хотя бы в законе теплоемкости, даже в выводах самой спектроскопии. Их никто из адептов единой материи не постарался объяснить на основании мысли, взятой из той глубокой древности, когда находили удобным признавать много богов, но единую материю.

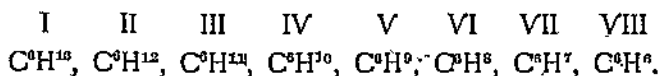
Вникая в происхождение идеи об единой первичной материи, легко видеть, что за отсутствием индукции опыта она ведет свое начало от научно-философского стремления к отысканию единства в представляющемся всюду многообразии индивидуальностей. Стремление это во времена классические могло находить себе удовлетворение только в представлениях о мире нематериальном, по отношению же к вещественному миру пришлось прибегнуть к гипотезе и в ней предположительно признали единство материала, не будучи в силах создать представление о возможности какого-либо другого вида единства, связывающего отношения вещества. Удовлетворяя тому же законному научному стремлению, естествознание нашло всюду в мире единство плана, единство сил и единство вещества, и убедительные доводы науки нашего времени заставляют каждого увериться в этих видах единства. Признавая единство во многом, необходимо однако

* Так например (I. с. на стр. 309) он полагает, что периодическая законность требует между S и Se двух новых аналогов с атомными весами 48 и 64, хотя ничего подобного вовсе не вытекает ни из какого варианта, выражающего периодическую законность.

произвести индивидуальность и видимое множество, всюду проявляющееся. Давно сказано: дайте точку опоры — и землю легко сдвинуть. Так должно сказать: дайте что-либо индивидуализованное — и станет легко понять возможность видимого многообразия. Иначе — единое как же даст множество? Естественное знание нашло после великого труда исследований индивидуальность химических элементов и потому оно может ныне не только анализировать, но и синтезировать, понимать и охватывать как общее, единое, так и индивидуальное, множественное. Единое и общее, как время и пространство, как сила и движение, изменяется последовательно, допускает интерполяцию, являя все промежуточные фазы. Множественное, индивидуальное, как мы сами, как простые тела химии, как члены своеобразной периодической функции элементов, как Дальтоновские кратные отношения характеризуются другим способом: в нем везде видны при связующем общем свои скачки, разрывы сплошности, точки, исчезающие от анализа бесконечно малых, отсутствие промежуточных. Химия нашла ответы на вопросы о причине множества, и она, держась понятия о многих элементах, подчиненных дисциплине общего закона, указывает выход из индийского исчезания во всеобщем, дает свое место индивидуальному. Это место индивидуальности притом столь ограничено охватывающим, всеобщим — всеобщим, что составляет не более как точку опоры для того, чтобы понять множество в единстве.

Коснувшись метафизических основ мысли об единой материи всех тел, я считаю необходимым остановиться также и на другой родственной с предшествующею мыслью — о сложности простых тел, принимаемых химиею, а именно на одном особом обстоятельстве, которое, касаясь периодического закона, принимается иногда за подтверждение указанной мысли.

В 1883 г. доктор Пелопидас сообщил Русскому физико-химическому обществу о периодичности углеводородных радикалов или о примечательном параллелизме, замеченном им между изменениями свойств углеводородных остатков и элементов, расположенных по группам. Подобный же параллелизм проф. Карнелли развивал в 1886 г. Мысль г. Пелопидаса станет ясною, если напомним например ряд углеводородных радикалов, содержащих 6 атомов углерода:



Первый радикал, как элементы I группы, соединяется с Cl , OH

и т. п., образуя производные предельного гексилового спирта $C^6H^{18}(OH)$; с потерей водорода растет способность соединения например с галоидами: C^6H^{12} соединяется уже с двумя атомами хлора, C^6H^{11} — с тремя и т. д. В последних группах содержатся радикалы кислот, например C^6H^8 из VI группы, как сера, дает двухосновную кислоту $C^6H^8O^2(OH)^2$, гомологическую щавелевой. Параллелизм идет далее, потому что C^6H^8 есть опять одноатомный остаток бензола и с него начинается новый ряд ароматических производных, столь аналогичных жирным. Приведу еще один подобный же пример из тех, которые выставил г. Пелопидас. Исходя из щелочного радикала монометиламмония $N(CH^3)H^3$ или NCH^6 , который представляет много подобия со щелочными металлами I группы, чрез потерю водорода, в VII группе доходим до CN или до синерода, столь давно уподобленного галоидам, образующим VII группу. Важнейший вывод, который, по моему мнению, следует сделать из такого сличения, состоит в том, что периодическая законность, столь явная для элементов, имеет более широкое приложение, чем кажется при первом с нею знакомстве, что она открывает новые горизонты зрения на химические эволюции. Но допустив полнейший параллелизм между периодичностью элементов и сложных радикалов, должно ясно видеть, что в периодах углеводородных радикалов существует у б ы л ь массы, при переходе от представителей I группы к последующим, тогда как в периодах элементов при таком переходе совершается п р и б ы л ь массы. Отождествление периодичности в обоих случаях очевидно невозможно без забвения понятий о массах и тяготении, которые составляют краеугольные камни всего развития естествознания и даже самого понятия о простых телах, явившегося лишь спустя целое столетие * после бессмертных начал Ньютона.

Из всего сказанного, равно как из тщетности или несостоятельности множества попыток найти опытные и умозрительные доказательства мысли о сложности элементов и о первичной материи, по моему мнению, очевиден тот вывод, что эта мысль должна быть отнесена к числу утопических. Противу утопий могут бороться только свобода мнений, опыт и новые утопии. В республике научных доктрин свобода мнений обеспечена, это она дает мне возможность говорить противу столь широко разли-

* Примечательно, что год рождения (1743) Лавуазье, как творца понятия о простых телах и вечности вещества, отличается ровно на целое столетие от года рождения (1643) Ньютона, как творца понятий о тяготении и массах. Преемственная же связь идей Лавуазье с Ньютоновым учением не может подлежать сомнению.

того учения об единой материи простых тел. А опытов, попыток в пользу этой идеи являлось так много, что было бы особо поучительно собрать их воедино, чтобы по крайней мере предостеречь повторение старых неудач.

Что же касается до новых утопий, могущих помогать в борьбе с давно знакомыми, то я считаю не бесполезным сообщить фантазию одного из моих слушателей, которому казалось, что вес веществ зависит вовсе не от массы материи, а от свойств движения, в котором находятся его атомы. Атомы, по мнению нового утолиста, по существу могут быть или одинаковы или различны, этого мы не знаем, а знаем мы только их в движении, при них столь же прочно сохраняющемся, как сохраняется движение небесных светил. Вес атомов различается только по роду и количеству движения, им свойственного. Тяжелейший атом может быть проще легкого, атомы ртути, быть может, легче водорода, только род их движения делает их тяжелейшими. Мой собеседник даже хотел видеть доказательство того, что не тяжелые сложнее, а легкие элементы сложнее тяжелейших в том, что углеводородные радикалы, как показал г. Пеллопидас, убавляя свой вес потерю водорода, изменяются периодически точно так же, как простые элементы при возрастании веса их атомов.

Французская поговорка «la critique est aisée, l'art est difficile» по отторжению к утопиям всякого рода очевидно должна быть изменена, потому что составлять их много легче, чем критиковать. Возникнув на свежей фактической почве, учения об элементах, об их массах и о периодической изменяемости их свойств дают повод к зарождению утопических гипотез, вероятно потому прежде всего, что они не могли быть предвидены ни одним из вариантов метафизирующей мысли и составляют подобно понятию о тяготении независимый результат естествознания, требующий признания обобщений, если они проверены с той же степенью настойчивости, с какой необходимо признавать и проверенный факт. Прошло два столетия с возрождения понятий о тяготении, и мы, поныне не понимая его причины, должны считать его основным в естественной философии, в той уверенности, что оно дало возможность видеть гораздо больше, чем могли и могут видеть метафизики с их кажущимся всепониманием. Чрез столетие после того возникло понятие об элементах, оно родило химию в ее современном состоянии, и все же мы со времен Лавуазье и Дальтона немного подвинулись в понимании простых тел, как не подвинулись в понимании тяготения. Всего лет двадцать возникло периодическое учение об элементах; не-

мудрено, что не зная ничего ни о причинах тяготения и масс, ни о природе элементов, мы не понимаем причины периодического закона. Лишь накапливая испытанные законы, т. е. служа добыче истины, мы можем надеяться мало-по-малу приподнять завесу, скрывающую от нас причины тайн природы, т. е. раскрыть взаимную их связь. Как телескоп и микроскоп, те тайны, облекшись в сознательные и реальные образы, составляют действительные и почти единственные поныне орудия и способы расширить кругозор умственного зрения.

По отношению к периодическому закону такое расширение области видимого я постараюсь показать в возможно сжатой форме в остальной части моего сообщения.

До периодического закона простые тела представляли лишь отрывочные, случайные явления природы; не было поводов ждать каких-либо новых, а вновь находимые в своих свойствах были полной неожиданной новинкой. Периодическая законность первая дала возможность видеть неоткрытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этою законностью химическое зрение до тех пор не достигало и при этом новые элементы, ранее их открытия, рисовались с целою массою свойств. Мы знаем теперь уже три несомненных примера периодическим законом предугаданных простых тел, которых свойства вполне подтвердили ожидаемые. Мне нет надобности говорить о всем известном блеске открытий, сделанных в этом отношении Лекок-де-Буабодраном, получившим галлий, отвечающий экаалюминию периодической системы, Нильсоном — скандия, равного экабору, Винклером — германия, ответившего в точности экасилицию, ожидавшемуся периодическою системою. Когда в 1871 г. я описывал в Русском химическом обществе те свойства, которым должны будут удовлетворить эти элементы, ясно видимые периодическим законом, то не думал, что доживу до возможности ссылаться на них перед Британским химическим обществом, как на реальные доказательства правильности и общности периодического закона. Ныне, когда такое счастье выпало на мою долю, я смело говорю, что периодический закон, расширив горизонт зрения, как инструмент, требует дальнейших улучшений для того, чтобы ясность видения еще дальнейших новых элементов была достаточна для полной уверенности*.

* Мне видятся например несколько из элементов еще неизвестных, но уже не столь уверенно, как прежде. Один пример я приведу, но и он виден смутно. В ряду, содержащем $Hg=200$, $Tl=204$, $Pb=206$, и $Bi=208$, рисуется (на месте VI—II) элемент, аналогичный с теллуром, который назовем двителлуrom Dt . У него виден атомный вес около 212 и способность

Позволю себе перечислить затем некоторые другие предметы, которые химия увидела при помощи нового своего инструмента и каких не могла видеть без периодической законности. Ограничусь при этом только простыми телами и окислами.

Веса атомов элементов до периодического закона представляли числа чисто эмпирического свойства, до того что величина эквивалента и атомность или число эквивалентов, образующих атом, могли подлежать критике лишь по методам их определения, а не по их величине, т. е. в этой области приходилось идти ощупью, покоряться факту, а не обладать им, хотя весь строй химических знаний, со времени Дальтона, был подчинен выводам, отсюда выносимым. Не стану повторять приемов, при помощи которых периодический закон овладел фактами этого рода, и прямо напомню, что для индия и церия он заставил изменить их атомность и придать их соединениям иной частичный состав, чем принятый до тех пор, что подтвердилось определением теплоемкости этих металлов. Трехатомность и ттр индия, т. е. формула его окиси Y_2O^3 вместо прежней YO , тоже указанная (1870) периодическим законом, стала при этом столь вероятною, что проф. Клеве, а затем и все другие исследователи редких металлов не только приняли ее, но и перенесли без особых новых оснований на все столь еще мало изученные церитовые и гадолиниевые металлы, особенно после того, как Гиллебранд определил теплоемкость лантана и дидима и подтвердил ею ожидание, вытекавшее из периодического закона. Но здесь, особенно в области дидима, как теперь все видят из массы исследований и как периодический закон давно предвидел, является ряд трудностей, много зависящих от сравнительной редкости и еще недостаточной разработки элементов, сопровождающих дидим. Относительная ясность, достигнутая в этой области редких элементов для бериллия, скандия и тория, во многом сопрягается с периодическим законом. Хотя Авдеев для окиси бериллия давно предлагал признать магнезиальную формулу, но многое, даже теплоемкость и изоморфизм, так сильно говорило

образовать DiO^2 . В свободном виде это простое тело должно быть, если в действительности существует, легкоплавким, кристаллическим, труднолетучим металлом серого цвета, удельного веса около 9,3, способным окисляться в двуокись DiO^2 , обладающую слабыми кислотными и столь же слабыми основными свойствами. Эта двуокись должна при деятельном окислении образовывать нестойкую высшую форму окисления DiO^3 , которая своими свойствами будет напоминать PbO^3 , BiO^3 . Водородистый дителлур, если будет только происходить, то будет еще менее прочен, чем H^2Te , но все же его существование будет отражаться не только в легкой восстанавливаемости дителлуристых соединений, но и в способности металла давать характерные определенные сплавы с другими металлами.

в пользу глиноземной формулы этой окиси, что она была общепринятою и казалась твердо установленною. Но эту глиноземную формулу Be^2O^3 ясно отрицал периодический закон, требовавший магнезильной формулы BeO или признания атомного веса $\text{Be} = 9$, потому что при атомном весе $\text{Be} = 13,5$ металл этот не находил места в системе. Недоразумение длилось несколько лет. Не раз мне приходилось слышать о том, что вопрос об атомном весе бериллия грозит поколебать общность периодического закона, может потребовать глубоких в нем преобразований. В научном разноречии, касающемся бериллия, приняли участие многие силы, конечно потому именно, что дело шло о вещах более многозначительных, чем атомность сравнительно редкого элемента; периодический закон разъяснялся в этих разноречиях, и взаимная связь элементов разных групп стала более очевидною, чем была когда-либо. Примечательно именно то, что в этом деле победу на сторону периодического закона склонили исследования тех самых — проф. Нильсона и Петерсона, которые доставили ранее того массу фактов, как бы говоривших в пользу трехатомности бериллия. Апеллировав к высшему закону (Авогадро-Жерара), дающему твердость атомным весам и атомностям, Нильсон и Петерсон показали, что плотность паров хлористого бериллия BeCl^2 требует считать его вместе с периодическим законом двухатомным, а не трехатомным*. Я считаю эту победу взгляда Авдеева, имеющей для истории периодического закона не меньшее значение, чем открытие скандия, столь ясно оправдавшего под руками Нильсона периодический экабор. Мало замеченным прошло то обстоятельство, что торий, как требовал Хидениус и периодический закон, оказался действительно элементом четырехатомным $\text{Th} = 232$, конечно потому, что между исследователями редких элементов в отношении к торию

* Укажу здесь еще одно доказательство в пользу двухатомности бериллия, сведение в котором, быть может, проскользнуло незамеченным, потому что относится к русской научной литературе. Заметив (1884 г.), что для растворов хлористых металлов MCl^n , содержащих 200 молекул воды (или вообще одинаковое и большое количество воды), плотность правильно растет по мере увеличения молекулярного веса растворенной соли, я предложил одному из молодых наших химиков г. Бурдакову исследовать в этом отношении хлористый бериллий. Если его молекула содержит BeCl^2 , то весит 80 и тогда будет более тяжела, чем $\text{KCl} = 74,5$, но легче $\text{MgCl}^2 = 95$; если же хлористый бериллий представляет состав $\text{BeCl}^3 = 120$, то вес его более $\text{CaCl}^2 = 111$ и менее $\text{MnCl}^2 = 126$. Опыт показал справедливость первого способа выражения состава, потому что раствор $\text{BeCl}^2 + 200\text{H}^2\text{O}$ представляет (при $15^\circ/4^\circ$) удельный вес 1,0138, больший чем $\text{KCl} + 200\text{H}^2\text{O}$ (удельный вес 1,0121), но меньший, чем $\text{MgCl}^2 + 200\text{H}^2\text{O}$ (удельный вес 1,0203). Таким образом в виде разреженного чрез превращение в пар или чрез переход в раствор одинаково оправдалась двухатомность бериллия.

нашлось мало противников. А между тем торий и уран в периодической системе очень важны, как крайние члены, обладающие высшим атомным весом между всеми известными элементами. Более обратило на себя внимание изменение атомного веса урана из $U=120$ в $U=240$, потому что вызванное исключительно требованиями периодического закона, оно не вызывалось до тех пор ничем другим. Ныне, после того как Роско, Раммельсберг, Циммерман и др. оправдали с разных сторон требование периодического закона в отношении к урану, его высокий атомный вес не встречает противников и придает этому элементу особый интерес.

Показав таким образом необходимость изменения величины атомных весов многих недостаточно полно обследованных элементов, периодический закон дал возможность видеть погрешности в определении величины атомных весов для многих из тех элементов, атомность которых и место между другими элементами были ранее точно определены. Особенно здесь важны три случая: теллур, титан и платина. Для теллура Берцелиус с его образцовыми приемами анализа дал вес атома 128, а периодический закон требовал, чтобы атомный вес теллура был меньше, чем иода, для которого Стас твердо установил число около 126,5 и уже никак не более 127. Проф. Б. Браунер взял это дело на себя и показал рядом анализов, что истинный атомный вес теллура действительно менее, чем иода, и близок к 125. Для титана обширные исследования проф. Торпе также оправдали законом ожидаемый атомный вес $Ti=48$, уже указанный Розе, но отвергавшийся анализами Пьерра и др. Столь же блестяще оправдались ожидания периодического закона по отношению к ряду Os, Ir, Pt, Au, в котором следовало ждать повышения атомного веса*, числа же Берцелиуса, Г. Розе и др. давали ко времени возникновения периодического закона следующее:

$$* \quad Os = 200; \quad Ir = 197; \quad Pt = 198; \quad Au = 196.$$

Оправдание ожиданий периодического закона доставлено, во-первых новыми определениями (Seubert, Dittmar and Mc Arthur) атомного веса платины, который оказался близким к 196, если принять $O=16$ (как предлагают Мариньяк, Браунер и др.), во-вторых, тем что Зейберт доказал, что атомный вес осмия действительно меньше, чем платины, и близок к $Os=191$, а в-третьих, тем что для золота после исследований Крюсса,

* Оно указано мною в Lieb. Ann., Suppl. Bd. VIII, 1871, p. 211. [См. выше, стр. 129. (Ред.)].

Торпе и Лаури стало несомненным, что его атомный вес более, чем платины, а именно близок к 197 (если $O = 16$).

Таким образом оказалось, что те атомные веса, изменение которых требовалось по принципу периодического закона, действительно следует изменить по проверенным опытам, т. е., что периодический закон дает орудие для проверки величин атомного веса, находимых из опыта. Если же будут усовершенствоваться несомненные периодические правильности в разностях атомных весов, открытые Ридбергом (1885) и выраженные затем Базаровым (1887) в виде отношений атомных весов соседних элементов, то вероятно, что найденное орудие даст и способы более детального контролирования опытных данных, касающихся величины атомного веса.

Напомню затем, что периодический закон позволил не только увидеть последовательность изменения химических свойств *, но и привести в систему многие физические свойства, принадлежащие простым телам, показав, что и они подчиняются периодичности. На московском Съезде русских естествоиспытателей в августе 1869 г. сообщено было мною о той зависимости, какая существует между удельными и атомными весами простых тел. В следующем году проф. Л. Мейер в своей общеизвестной статье ** более подробно разобрал тот же предмет и тем содействовал распространению сведений о периодическом законе. Затем Карнелли, Лаури, Л. Мейер, Аустен и др. приложили периодическую систему к выражению правильностей в изменении магнитных свойств простых тел, их температуры плавления, теплоты образования их галлоидных соединений и даже таких механических свойств, как коэффициент упругости, предельный груз разрыва и т. п. Общеизвестность выводов, полученных при этом ***, и оправдание их вновь открытыми простыми телами, так как они оказались не только с химическими, но и с физическими свойствами, предугадываемыми периодической законностью, позво-

* Так например в типичном малом периоде

Li, Be, B, C, N, O, F

ясно виден постепенный переход от резких щелочных металлов к резким кислотным металлоидам, каковы галлоиды.

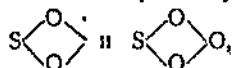
** Lieb. Ann., Frg. Bd. VII, 1870.

*** В спектрах простых тел можно заметить явную периодичность, потому что, во-первых, исследования Гартлея, Чиамичиана и др. показали го-мологию спектров аналогических простых тел, во-вторых, щелочные металлы обладают очевидно более простыми спектрами, чем металлы следующих групп, в-третьих, тем что между сложными спектрами марганца и железа, с одной стороны, и не менее сложными спектрами хлора и брома, с другой, существует известная степень сходства, отвечающая той степени сближения этих элементов, которая указывается периодическим законом.

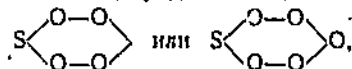
ляет мне, не останавливаясь над этим предметом, перейти к окислам.

Периодический закон, указав постепенное возрастание способности элементов соединяться с кислородом, сопровождающееся уменьшением способности к соединению с водородом, выяснил точно такую же ограниченность окисляемости, какую давно заметили в способности элементов к соединению с водородом. К одному атому элемента не присоединяется более четырех атомов водорода и кислорода и если CH_4 , SiH_4 представляют два наивысших водородистых соединения, то RuO_4 и OsO_4 точно так же суть наивысшие кислородные соединения, как HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Пришлось признать типы окислов, как признали типы водородных соединений *. Периодический закон показал например, что способность к соединению металлоидов с кислородом прямо определяется способностью их соединяться с водородом, и сумма эквивалентов их обоих для всех элементов равна 8; например к хлору, соединяющемуся с одним атомом или эквивалентом водорода, может присоединяться не более как 7 эквивалентов кислорода, образуя Cl^7O_7 , к атому серы присоединяется 2 эквивалента водорода и не более 6 эквивалентов кислорода, или трех его атомов. Отсюда стало очевидным, что нельзя искать в так называемой атомности элементов, определяемой по водородистым соединениям, коренного свойства элементов, что следует видоизменить учение об атомности, если желаем достичь общего начала, пригодного для понимания конституции всяких сложных частиц. Иными словами, это значит, что только для углерода, четырехэквивалентного в отношении как к водороду, так и к кислороду, пригодно то учение о сохранении атомности и о связи элементов определенным числом средств, которым желают многие еще и поныне выразить структуру сложных частиц. Но я бы зашел очень далеко, если бы захотел подробнее развивать те следствия, к которым приводят вышеуказанные соображения.

* Ранее обыкновенно предполагали, что кислород как элемент двухатомный может становиться в каждую группировку атомов и конца присоединения не было видно. Было вовсе не ясно, почему двухатомная сера, образуя



не образует еще дальнейших кислородных соединений; например



тогда как другие элементы, например хлор, образуют подобные цепеобразные соединения, например $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{K}$.

Считаю однако необходимым остановиться на одной частности, без разъяснения которой в смысле периодической законности нельзя ждать расширения ее области в рассматриваемую сторону!

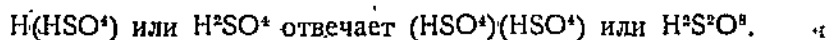
Те высшие окислы, дающие соли, которых образование предвидится периодическою системою, например для малого периода, начинающегося с натрия:



должны быть ясно отличены от еще более высших степеней окисления, отвечающих перекиси водорода и обладающих характером истинных перекисей. Такие перекиси издавна известны в виде Na^2O^2 , BaO^2 и сходных с ними. За последние годы подобные перекисные формы стали известны для хрома, серы, титана и многих других элементов, и мне приходилось не раз слышать о том, что открытия этого рода могут нарушить выводы периодического закона, касающиеся окислов. Вовсе не думая так,ставляю прежде всего на вид то обстоятельство, что в свойствах всех таких перекисных соединений ясно видны общие признаки, отличающие их от настоящих высших солеобразных окислов, особенно же легкая разлагаемость помощью одних контактных деятелей, отсутствие способности образовывать соли обычного типа и присутствие способности к соединению с другими перекисями (соответственно способности перекиси водорода соединяться с перекисью бария, открытой Шёне). Затем обращает на себя внимание то обстоятельство, что в некоторых группах замечается особое развитие способности к образованию перекисей. Такова например VI группа, где перекисные формы хорошо стали известны для серы, хрома и урана, так что в дальнейших исследованиях, направленных в сторону перекисей, вероятно откроется своя периодичность, заставляющая ждать для молибдена и вольфрама способности сравнительно легко образовывать перекисные формы. Чтобы понять конституцию таких перекисей, достаточно обратить внимание на то, что перекисная форма серы (или так называемая надсерная серная кислота, *acide persulfurique*) относится к серной точно так же, как перекись водорода в воде, потому что:



и точно так же



Подобные же отношения видны повсюду и соответствуют тому принципу замещений, который я давно стараюсь выставить:

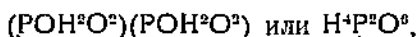
как одно из химических обобщений, вызванных периодическим законом. Так, той же серной кислоте, если смотреть на нее со стороны гидроксила и представить в виде



отвечает дитионовая кислота:



Точно так же фосфорной кислоте $\text{HO}(\text{POH}^2\text{O}^2)$ соответствует в этом смысле субфосфорная кислота Зальцера:



а потому должно думать, что перекисная форма, соответствующая фосфорной кислоте, если будет получена, представит состав:



Сколько то до сих пор известно, высшую форму перекисей составляет перекись урана UO^4 , полученная Фейрли **, как OsO^4 есть высшая форма окислов, образующих соли. Тот образ химического мышления, который внушается периодическим законом, не только не нарушается открытием перекисей, а напротив того укрепляется чрез их открытие и надо надеяться, что дальнейшая разработка этой области еще более покажет приложимость к химии во всех ее частях начал, вытекающих из периодического закона.

Позвольте мне закончить беглые мои заметки, относящиеся к кислородным соединениям элементов, указанием на то, что периодический закон особенно ясно виден в отношении именно к окислам, составляющим наибольшую массу веществ, имеющих в нашем распоряжении на земной поверхности. Окислы явно управляются им в своих свойствах как химических, так и

* В этом смысле щавелевая кислота $(\text{COOH})^2$ так же отвечает угольной $\text{OH}(\text{COOH})$, как дитионовая серной или субфосфорная — фосфорной, а потому, если будет получена перекисная форма, углекислоте отвечающая, то она будет представлять состав $(\text{HCO}^2)^2$ или $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^6 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^2\text{O}^3$. Точно так же свинцу должна отвечать истинная перекись Pb^2O^5 .

** Для выяснения перекисей мне кажутся особо поучительными соединения, полученные Fairley для урана. При действии в кислом растворе перекиси водорода на окись урана UO^2 происходит перекись урана $\text{UO}^4\text{H}^2\text{O}$ ($\text{U} = 240$); но если действовать перекисью водорода на окись урана в присутствии едкого натра, то от спирта осаждается кристаллическое соединение, содержащее $\text{Na}^4\text{UO}^6\text{H}^2\text{O}$; оно без сомнения есть соединение перекисей натрия Na^2O^2 и урана UO^2 . Весьма возможно, что первая перекись $\text{UO}^4\text{H}^2\text{O}$ содержит элементы перекиси водорода и перекиси урана U^2O^7 или даже $\text{U}(\text{OH})^6\text{H}^2\text{O}^2$, так же как перекисная форма, открытая недавно проф. Спрингом для олова, содержит, быть может, $\text{Sn}^2\text{O}^5\text{H}^2\text{O}^2$.

физических, особенно приняв во внимание случаи полимеризации, столь очевидные при сравнении CO^{II} и $\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}^{\text{IV}}$. Для доказательства этого привожу удельные веса s и удельные объемы v высших окислов из двух малых периодов, представив все окислы для удобства сравнения в виде $\text{R}^{\text{II}}\text{O}^{\text{II}}$. Сверх того под знаком Δ привожу разность между объемом кислородного соединения и простого тела, деленную на n или на число атомов кислорода. Следовательно, Δ выражает среднее увеличение объема на каждый атом кислорода, содержащегося в высшей солеобразной степени окисления. Кислотные окислы вообще дают наибольшее значение для величины Δ , а резкие основные окислы дают обыкновенно отрицательную величину Δ :

	s	v	Δ		s	v	Δ
Na_2O	2,6	24	- 22	K_2O	2,7	35	- 55
$\text{Mg}_2\text{O}^{\text{II}}$	3,6	22	- 3	$\text{Ca}_2\text{O}^{\text{II}}$	3,15	36	- 7
$\text{Al}_2\text{O}^{\text{III}}$	4,0	26	+ 1,3	$\text{Sc}_2\text{O}^{\text{III}}$	3,86	35	0
$\text{Si}_2\text{O}^{\text{IV}}$	2,65	45	5,2	$\text{Ti}_2\text{O}^{\text{IV}}$	4,2	38	+ 5
$\text{P}_2\text{O}^{\text{V}}$	2,39	59	6,2	$\text{V}_2\text{O}^{\text{V}}$	3,49	52	6,7
$\text{S}_2\text{O}^{\text{VI}}$	1,96	82	8,7	$\text{Cr}_2\text{O}^{\text{VI}}$	2,74	73	9,5

К этим числам мне нет надобности прибавлять что-либо кроме указания на то, что во всех других периодах видны такие же отношения. Они-то и дали мне возможность быть уверенным в том, что окись экасилиция будет иметь удельный вес около 4,7. Полученная Винклером эта окись германия действительно оказалась имеющею удельный вес 4,703.

Вышеизложенное содержит далеко не все то, что увидели до сих пор чрез телескоп периодического закона в безграничной области химических эволюций и тем более далеко не все то, что можно еще увидеть, но я надеюсь, что сказанное объясняет причину того философского интереса, который связан в химии с этим законом. Как одно из недавних, но выдержавших лабораторную проверку научных обобщений, как инструмент мысли, еще не подвергшийся видоизменениям, периодический закон ждет не только новых приложений, но и усовершенствований, подробной разработки и свежих сил. Все это наверно придет, если такое собрание людей науки, какое представляет Британское химическое общество, пожелало узнать столь немногочетнее прошлое периодического закона в сообщении, посвященном славному имени Фарадея.

ПОПЫТКА ХИМИЧЕСКОГО ПОНИМАНИЯ МИРОВОГО ЭФИРА

«Вестник и библиотека самообразования», № 1, 2, 3 и 4, 1903.

Как рыба об лёд, испокон веков билась мысль мудрецов в своем стремлении к единству во всем, т. е. в искании «начала всех начал», но добились лишь до того, что всё же должна признавать нераздельную, однако и не сливаемую, познавательную трицу вечных и самобытных: вещества (материи), силы (энергии) и духа, хотя разделить их до конца без явного мистицизма невозможно. Различение и даже противоположение, еще нередко встречающееся в виде остатка от средних веков, лишь материального от духовного, или, что того менее обще, лишь покоя от движения, не выдержали пытливости мышления, потому что выражают крайность и главное потому, что покоя ни в чем, даже в смерти, найти не удастся, а духовное мыслимо лишь в абстракте, в действительности же познается лишь чрез материально ощущаемое, т. е. в сочетании с веществом и энергиею, которая сама по себе тоже не сознаваема без материи, так как движение требует и предполагает движущееся, которое само по себе лишь мысленно возможно без всякого движения и называется материею. Ни совершенно слить, ни совершенно отделить, ни представить какие-либо переходные формы для духа, силы и вещества не удастся никому, кроме явных мистиков и тех крайних, которые не хотят ничего знать ни про что духовное: разум, волю, желания, любовь и самосознание. Оставим этим мистикам их дуализм, а обратим внимание на то, что вечность, неизменную сущность, отсутствие нового происхождения или исчезания и постоянство эволюционных проявлений или изменений признали люди не только для духа, но и для энергии или силы, равно как и для материи или вещества. Научное понимание окружающего, а потому и возможность обладания им для пользы людской, а не для одного простого ощущения (созерцания) и более или менее романтического (т. е. латинско-средневекового) описания, начинается только

с признания исходной вечности изучаемого, как видно лучше всего над химиею, которая как чистая точная и прикладная наука ведет свое начало от Лавуазье, признавшего и показавшего «вечность вещества», рядом с его постоянною эволюционною изменчивостью. Такое еще во многом смутное, но все же подлежащее уже анализу понимание исходной троицы познания (вещество, сила и дух) составляет основу современного реализма, глубоко отличающегося как от древнего, так и от еще недавнего, даже еще доныне распространенного унитарного материализма, который все стремится познать из вещества и его движения*, и от еще более древнего и также кой-где еще не забытого унитарного же спиритуализма, все как-будто понимающего, исходя из одного духовного. Думаю даже, что современный «реализм» яснее и полнее всего характеризуется признанием вечности эволюции и связей: вещества, сил и духа.

Так, сколько я понимаю, мыслят вдумчивые естествоиспытатели-реалисты** и это их в некоторой мере пока успокаивает, когда они изучают вещество, его формы и силы, в них действующие, и когда они стремятся узнать их предвечные закономерности. Но у них есть свои побочные причины постоянного при этом беспокойства. Их много. Одну из них выбираю предметом статьи, а именно мировой эфир, или просто «эфир». В известной краткой энциклопедии Ларусса (Pierre Larousse, Dictionnaire complet illustré), составляющей в некотором смысле экстракт и перечень современно известного и признанного, вот как определяется «эфир» (éther): «жидкость невесомая, упругая, наполняющая пространство, проникающая во все тела и признаваемая физиками за причину света, тепла, электричества и пр.». Сказано немного.

* По Демокриту, писавшему лет за 400 до Р. Х.: «дух как и огонь состоит из мелких, круглых, гладких, наиболее удобоподвижных, легко и всюду проникающих атомов, движение которых составляет явление жизни». Думаю, что ничего сколько-нибудь подобного этому не снилось даже в бреду ни одному современному естествоиспытателю и даже отъявленному материалисту новых времен. У классиков древности куча таких резких и лишних крайностей, которыми повутно (конечно против воли разумных педагогов) и невольно заражается молодежь, когда в основу начального общего образования кладут обладание классическою подготовкою. Классическая мудрость вошла во все реальное, но с классическими глупостями пора бы покончить, как кончили со многими и многим, неизбежными в первые периоды появления строгого мышления. Лучше уже сочинять новый вздор, чем повторять старый, приведший к непрочности как в мышлении, так и в общественных отношениях.

** Но между истинными естествоиспытателями несомненно существуют, во-первых, невдумчивые эмпирики, во-вторых, материалисты и, в-третьих, свои спиритуалисты, но полагаю, что число невдумчивых быстро уменьшается, материалистов осталось очень уже немного, спиритуалистов же и подавно.

но достаточно для того, чтобы смущать вдумчивых естествоиспытателей. Они не могут не признать за эфиром свойств вещества («здесь «жидкости»), а в то же время придумали его как мировую «среду», наполняющую все пустое пространство и все тела, чтобы уразуметь хоть сколько-нибудь при помощи движений этой среды передачу энергии на расстояния, и признали в этой среде разнообразные перемены строения (деформации) и возмущения (пертурбации), какие наблюдаются в твердых телах, жидкостях и газообразных веществах, чтобы ими толковать явления света, электричества и даже тяготения. В этой жидкой среде нельзя было допустить весомости, если эта жидкость всюду и все проникает, как нельзя знать весомости воздуха, пока не нашли воздушных насосов, способных удалять воздух. Но нельзя и отрицать весомости эфира, потому, что со времен Галилея и Ньютона способность притягиваться, т. е. весить, составляет первичное определение вещества. Путем совокупности предположений В. Томсон (лорд Кельвин) пришел к выводу, что кубический метр эфира должен весить примерно не менее 0,0000000000000001 г, если кубический метр воды весит около 1 000 000 г*, а для легчайшего водородного газа при 0° и при обыкновенном атмосферном давлении кубический метр весит около 90 г. В совершенно законном стремлении придать эфиру весомость или массу начинается то беспокойство вдумчивых естествоиспытателей, о котором сказано выше, потому что рождается вопрос: да при каком же давлении и при какой же температуре эфиру свойственен указанный вес? Ведь и для воды, и водорода при ничтожно малых давлениях или при громадных повышении температуры должно ждаться такой же малой плотности, какая выше указана для эфира. Если дело идет о плотности эфира в междупланетном пространстве, то там и водяные пары, и водород не могут иметь несмотря на низкую температуру видимой, измеримой плотности, так как там давления, определяемые тяготением, ничтожны. Умственно можно представить, что междупланетное пространство наполнено такими разреженными остатками всяких паров и газов. Даже тогда получается согласие с известными космогоническими гипотезами Канта, Лапласа и др., стремящимися выяснить единство плана образования миров, поймется однообразие химического состава

* Другие, например между русскими И. О. Яковлевский в брошюре: «Плотность светового эфира» (Брянск, 1901; эта брошюра стала мне известною только после окончания этой статьи), признают иную плотность эфира, чем В. Томсон, исходя из иных соображений. Для нашей цели важна не численная величина, а стремление найти ее, показывающее, что по общему сознанию эфир есть вещество весомое.

всей вселенной, указанное спектрометрическими исследованиями, так как по существу установится обмен — чрез посредство эфира — между всеми мирами. Исследование упругости или сжимаемости газов под малыми давлениями, задуманное мною в 70-х годах и отчасти тогда же выполненное, имело между прочим целью проследить, насколько то возможно для имеющихся способов измерений малых давлений, изменения в газах, находящихся под малыми давлениями. Подмеченные для всех газов (мною с М. Л. Кирпичевым, 1874) так называемые положительные отступления от Бойль-Мариоттова закона, затем подтвержденные многими и между прочим Рамзаем (хотя до сих пор и отвергаемые еще некоторыми исследователями), до некоторой степени указывают на единообразие поведения всех газов и на стремление их при уменьшении давления к некоторому пределу в расширении, как есть предел для сгущения — в сжижении и критическом состоянии *. Но в наблюдении очень малых давлений встретились непреодолимые трудности, тем большие, что для определения малых давлений оказалось невозможным заменить ртуть более легкими жидкостями (например серною кислотою или нефтяными маслами), потому что они оказались способными выделять из себя в манометрическую пустоту ничтожно малые, однако ясно видимые количества каких-то газов, хотя были предварительно неделями выдержаны при 100° в пустоте, доставляемой лучшими насосами. Таким образом практически оказалось невозможным сколько-либо точно измерять давления, меньшие чем в десятые доли миллиметра высоты, ртутного столба, а это, — когда дело идет о разрежениях, подобных тем, какие надо предполагать даже на высоте 50 км над уровнем наших морей — чересчур большие величины. Поэтому представление об эфире как сильно разреженном газе атмосферы не может доньше подлежать опытному исследованию и измерению, которые одни способны наводить (индуцировать) мысль на правильные пути и приводить затем к следствиям, опять подлежащим опытной измерительной проверке.

* Уже тогда у меня назойливо засел вопрос: да что же такое эфир в химическом смысле? Он тесно связан с периодическою системою элементов, ею и возбудился во мне, но только ныне я решаюсь говорить об этом. Сперва и я полагал, что эфир есть сумма разреженнейших газов в предельном состоянии. Опыты велись мною при малых давлениях — для получения намеков на ответ. Но я молчал, потому что не удовлетворялся тем, что представлялось на первый взгляд. Теперешний мой ответ иной, он тоже не вполне удовлетворяет меня. И я бы охотно еще помолчал, но у меня нет впереди годов для размышлений и опытных попыток, а потому решаюсь изложить предмет в его незрелом виде, полагая, что замалчивать — тоже нехорошо.

Но и помимо этого представление о мировом эфире, как предельном расширении паров и газов, не выдерживает даже первых приступов вдумчивости, в силу того что эфир нельзя представить иначе как веществом, все и всюду проникающим; парам же и газам это несвойственно. Они сгущаемы при увеличении давлений и их нельзя представить содержащимися во всех веществах, хотя они и широко распространены во всех телах природы, даже в аэролитах. Притом — и это всего важнее — они по своей химической природе и по своим отношениям к другим веществам бесконечно разнообразны, эфир же однообразен всюду, насколько нам известно. Будучи разнородны по своим химическим свойствам, известные нам пары и газы должны были бы химически разнообразно воздействовать на тела, которые они проникают, если бы эфир был их совокупностью.

Прежде чем идти далее, считаю неизбежно необходимым огорвориться в отношении здесь и далее вводимых мною химических соображений. Избежать их при обсуждении мирового эфира было трудно, но во времена Галилея и Ньютона еще возможно. Ныне же это было бы противно самым основным началам дисциплины естественной философии, потому что со времен Лавуазье, Дальтона и Авогадро-Жерара химия получила все высшие права гражданства в обществе наук о природе и, поставив массу (вес) вещества во главе всех своих обобщений, пошла за Галилеем и Ньютоном. Мало того, чрез химию, только при ее приемах, действительно вкоренилось во всем естествознании стремление искать решения всяких задач, касающихся конечных, измеримых тел и явлений, в постижении взаимодействия беспредельно малых их отдельностей, называемых атомами, но в сущности (по реальному представлению) мыслимых как химически неделимые индивидуумы, ничего общего не имеющих с механически неделимыми атомами древних метафизиков. Доказательства этому последнему многочисленны, но достаточно упомянуть о том, что современные атомы не раз объясняли вихревыми кольцами (vortex), что и поныне живо стремление понять сложение химических атомов или друг из друга, или из «первичной материи» и что как раз в последнее время, особенно по поводу радиоактивных веществ, стали признавать деление химических атомов на более мелкие «электроны», а все это логически не было бы возможно, если бы «атомы» признавались механически неделимыми. Химическое миросозерцание можно выразить образно, уподобляя атомы химиков небесным телам: звездам, солнцу, планетам, спутникам, кометам и т. п. Как из этих отдельностей (индивидуумов) слагаются

системы, подобные солнечной или системам двойных звезд, или некоторым созвездиям (туманностям) и т. п., так представляется сложение из атомов целых частиц, а из частиц тел и веществ. Это для современной химии не простая игра слов или не одно уподобление, а сама реальность, руководящая всеми исследованиями, всякими анализами и синтезами химии. У нея оной микрокосм в невидимых областях и, будучи архиреальною наукою, она все время оперирует с невидимыми своими отдельностями, вовсе не думая считать их механически неделимыми. Атомы и частицы (молекулы), о которых неизбежно говорится во всех частях современной механики и физики, не могут быть чем-либо иным, как атомами и частицами, определяемыми химией, потому что того требует единство познания. Поэтому и метафизика нашего времени, если желает помогать познанию, должна понимать атомы так же, как их понимать могут естествоиспытатели, а не на манер древних метафизиков китайско-греческого образца. Если Ньютоново всемирное тяготение реально раскрыло силы, всегда действующие даже на беспредельно больших расстояниях, то познание химии, внушенное Лавуазье, Дальтоном и Авогадро-Жераром, раскрыло силы, всегда действующие на неизмеримо малых расстояниях, и показало как громадность этих сил (что видно например из того, что силами этими легко сжимаются газы, подобные водороду, едва недавно сжиженному совокупностью физических и механических усилий), так и превращаемость их во все прочие виды проявления энергии, так как химическими силами (например при горении) достигаются механические и физические. Поэтому все современные основные понятия естествознания — следовательно и мировой эфир — неизбежно необходимо обсудить под совокупным воздействием сведений механики, физики и химии, и хотя понятие об эфире родилось в физике и хотя скептическая индифферентность старается во всем усмотреть «рабочую гипотезу», вдумчивому естествоиспытателю, ищущему саму действительность, какова она есть, и не довольствующемуся смутными картинками волшебного фонаря фантазии, хотя бы украшенного логичнейшим анализом, нельзя не задаваться вопросом: что же такое это за вещество в химическом смысле?

Моя попытка и начинается с этого вопроса.

Ранее чем излагать свой посильный ответ на вопрос о химической природе эфира, считаю долгом высказаться о мнении, которое читал между строк и не раз слышал от своих ученых друзей, верящих в единство вещества химических элементов (или простых тел) и в происхождение их из одной первичной материи.

Для них эфир содержит эту первичную материю в несложившемся виде, т. е. не в форме элементарных химических атомов и образуемых ими частиц и веществ, а в виде составного начала, из которого сложились сами химические атомы. Нельзя не признать в таком воззрении увлекательной стороны. Как миры представляют иногда сложившимися из разъединенных тел (твердой космической пыли, болидов и т. п.), так атомы представляют происшедшими из первичного вещества: Сложившиеся миры остаются, но рядом с ними остается в пространстве космическая пыль, кометы, болиды и т. п. материалы, из которых предполагается их сложение уже многими. Так остаются и сложившиеся атомы, но рядом с ними сохранился и между ними движется их материал, т. е. всепроникающий и первозданный эфир. Одни при этом полагают, что есть ряд видимых явлений, при которых атомы рассыпаются в свою пыль, т. е. в первичную материю, как рассыпаются кометы в потоки падающих звезд. Химики и физики, так думающие, представляют, что как геологические изменения или как сложение и распадение миров идут перед нашими глазами, так пред нами же в тиши разрушаются и вновь слагаются и атомы в своей вечной эволюции. Другие, не отрицая такой возможности — в виде особо редкого и исключительного случая, считают мир атомов сложением в твердь прочно и полагают невозможным направить опыт на то, чтобы уловить это, т. е. считают невозможным на опыте рассыпать атомы в первичную материю или образовать из нее на наших глазах новые атомы химических элементов, т. е. процесс их происхождения понимают раз бывшим и законченным навсегда, а в эфире видят остатки, отбросы. С последними реалистам не приходится считаться, потому что при таком представлении мыслители руководятся не следствиями из наблюдений или опытов, а только воображением, свобода которого обеспечена в республике науки. Но с первыми, т. е. с истинными поклонниками продолжающейся эволюции вещества атомов, считаться химическому реализму неизбежно, потому что исходные положения нашей науки состоят не только в том, что вся общая масса вещества постоянна, но постоянны и те формы вещества, которые понимаются как элементарные атомы и в отдельности являются как «тела простые», признаваемые неспособными превращаться друг в друга. Если бы эфир происходил из атомов и атомы из него слагались, то нельзя было бы отрицать образования новых, небывалых атомов и должно было бы признавать возможность исчезания части простых тел, взятых в дело при тех или иных наблюдениях и опытах. Давно-давно масса

людей по старому предрассудку верит в такую возможность и, если бы это мнение не сохранялось, в наши дни не являлись бы Емменсы в С. Америке, стремящиеся, по манеру алхимиков, превратить серебро в золото, или такие ученые, как Фиттика (F. Fittica, 1900 г.) в Германии, который еще недавно, всего года два тому назад, старался доказывать, что фосфор может превращаться в мышьяк. Множество случаев подобного превращения одних простых тел в другие описывалось в те 50 лет, в течение которых я внимательно слежу за химической литературой. Но каждый раз при тщательном исследовании подобных случаев оказывалась или простая ошибка предубеждения или недостаточная точность исследования, и вновь * защищать индивидуальную самобытность химических элементов я здесь не предполагаю. Мне следовало однако напомнить об этом, рассматривая эфир, потому что помимо химической бездоказательности, мне кажется, невозможно сколько-либо реальное понимание эфира как первичного вещества, потому что у веществ первейшими принадлежностями должно считать массу или вес и химические отношения: первую — для понимания большинства явлений при всех расстояниях, вплоть до бесконечно больших, а вторые при расстояниях неизмеримо малых или соизмеримых с величинами тех мельчайших отдельных частей, которые называют атомами. Если бы дело шло об одном том эфире, который наполняет пространство между мировыми телами (солнцем, планетами и т. п.) и передает между ними энергию, то можно было бы с грехом пополам ограничиваться только предположением о массе, не касаясь его химизма, можно было бы даже считать эфир, содержащим «первичную материю», как можно говорить о массе планеты, не касаясь ее химических составных начал. Но вполне, так сказать, бескровный, ближе ничем не определяемый эфир окончательно теряет всякую реальность и составляет причину беспокойства вдумчивых естествоиспытателей, лишь только спускаемся с неба на землю и признаем его проникающим все тела природы. Необходимость легкого и полного проникновения всех тел эфиром следует признать не только ради возможности понимания множества общеизвестных физических явлений, начиная с оптических (над чем не считаю надобным останавли-

* Об этом еще и доныне нередко выплывающем из безбрежного океана мысли предубеждении я, с своей стороны, высказался со всею возможною для меня ясностью в одном из фарадеевских чтений в Лондонском химическом обществе 24 мая/4 июня 1889 г. (см. Менделеев: «Два лондонских чтения») и в особой статье «Золото из серебра», помещенной в Журнале журналов 1897 г. (редактировавшемся проф. Тархановым), а потому не считаю надобным возвращаться к этому, мне кажется, скучному предмету.

ваться), но и по причине великой упругости и, так сказать, тонкости эфирного вещества, атомы которого всегда и все представляют себе не иначе, как очень малыми сравнительно с атомами и частицами химически известных веществ, т. е. подобными аэролитам среди планет. Притом такая проницаемость эфиром всех тел объясняет и невозможность уединить это вещество, как нельзя собрать ни воды, ни воздуха в решете, каким для эфира должно считать всякие твердые или иные вещества и преграды. Способность эфира проникать всюду, во все тела, можно однако понимать как высшую степень развития того проникновения газов чрез сплошные преграды, которое Грем изучал для каучука в отношении многих газов, а Девилю и др. нашли для железа и платины по отношению к водороду.

Обладая малым весом атома и низшею из всех известных газов плотностью, водород не только вытекает или диффундирует сильнее или быстрее всяких других газов чрез малейшие отверстия, но способен проникать и чрез сплошные стенки таких металлов, как платина и особенно палладий, чрез которые другие газы не проникают. Но тут несомненно действует не только быстрота движения частиц водорода, тесно связанная с его малою плотностью, но и химическая способность того же разряда, которая проявляется как при образовании сложных тел, содержащих водород, так и при образовании растворов, сплавов и тому подобных так называемых неопределенных соединений. Механизм этого проникновения можно представить подобным — на поверхности проницаемого тела — растворению газа в жидкости, т. е. вскакиванию его частиц в промежутки между частицами жидкости, замедлению движения (отчасти некоторому сгущению газа) и такому или иному согласованию движений обоих видов частиц. В массе проницаемого тела сжатый газ, поглощенный на поверхности прикосновения, конечно распространяется во все стороны, диффундируя от слоя к слою, если в опытах Робертс-Аустена даже золото диффундировало в твердом свинце на основании тех же сил. Наконец на другой поверхности проницаемого тела сжатый газ находит возможность вырваться на большую свободу и, пока будет накапливаться до исходного давления, станет проникать туда, где его нет или где его мало, т. е. входить в преграду будет более со стороны превышающего давления, чем в обратном направлении. Когда же давления уравниются, наступит не покой, а подвижное равновесие, т. е. с каждой стороны в преграду будет проникать и выбывать одинаковое число частиц или атомов. Допуская, а это необходимо, проницаемость эфира в от-

ношении ко всем веществам, необходимо приписать ему прежде всего легкость и упругость, т. е. быстроту собственного движения еще в большем развитии, чем для водорода, и что всего важнее, ему должно приписать еще меньшую, чем для водорода, способность образовать с проницаемыми телами определенные химические соединения, так как эти последние характеризуются именно тем, что разнородные атомы образуют системы или частицы, в которых вместе или согласно движутся различные элементы, как солнечная система характеризуется зависимым, согласным и совместным движением образующих ее многих светил. А так как надо предполагать, что такое совместное движение водорода, например с палладием, им проницаемым, действительно совершается для тех атомов водорода, которые находятся в среде атомов палладия, и что водород с палладием дает свое определенное соединение Pd^2H (или какое иное), но при нагревании оно легко диссоциирует, то следует, мне кажется, допустить, что атомы эфира в такой высокой мере лишены этой, уже для водорода слабой, способности к образованию определенных соединений; что для них всякая температура есть диссоционная, а потому ничего кроме некоторого сгущения в среде атомов обычного вещества для эфира признать нельзя.

Такое допущение, т. е. отрицание для вещества или для атомов эфира всякой склонности к образованию сколько-либо стойких соединений с другими химическими элементами еще лет восемь тому назад должно было бы считать совершенно произвольным, а потому и мало вероятным даже гипотетически, так как все известные еще недавно простые тела и элементы, так или иначе, труднее или легче и прочнее или шатче, прямо или косвенно вступали во взаимные соединения, и тогда представить вещество, вовсе лишенное склонности подвергнуться под влиянием других веществ каким-либо химическим изменениям и чуждое способности образовать сложные частицы, — было бы чересчур смело и лишено всякой реальности, т. е. чуждо известной действительности. Но вот в 1894 г. лорд Релей и проф. Рамзай открывают в воздухе аргон и определяют его как недейтельнейшее из всех известных газообразных и всяких иных веществ. Скоро затем последовало открытие Рамзаем гелия, который по его яркому спектру Локьер предчувствовал как особое простое тело на солнце; а затем Рамзай и Траверс открыли в сжиженном воздухе еще три таких же недейтельных, как аргон, газа: неон, криптон и ксенон, хотя содержание их в воздухе ничтожно мало и должно считаться для гелия и ксенона миллионными долями по

объему и весу воздуха *. Для этих пяти новых газов, составляющих вместе с открытием радиоактивных веществ одно из блистательнейших опытных открытий конца XIX века, до сих пор не получено никаких сложных соединений, хотя в них ясно развита способность растворяться, т. е. образовать так называемые неопределенные, столь легко диссоциирующие, соединения. Поэтому ныне с реальной точки зрения уже смело можно признавать вещество эфира, лишенным — при способности проникать все вещества — способности образовать с обычными химическими атомами какие-либо стойкие химические соединения. Следовательно мировой эфир можно представить, подобно гелию и аргону, газом, неспособным к химическим соединениям.

Оставаясь прежде всего на чисто химической почве, мы старались сперва показать невозможность понимать эфир ни как рассеянный пар или газ всюду распространенных веществ, ни как атомную пыль первичного вещества, из которого нередко еще донныне многие признают сложение элементарных атомов, а потом пришли к заключению о том, что в эфире должно видеть вещество, лишенное способности вступать в сколько-либо прочные, определенные химические соединения, что свойственно недавно открытым гелию, аргону и их аналогам.

Это — первый этап на нашем пути; на нем хотя недолго, необходимо остановиться. Когда мы признаем эфир газом, это значит прежде всего, что мы стремимся отнести понятие о нем к обычным реальным понятиям о состояниях веществ: газы, жидкости и твердые тела. Тут не надо признавать, как то делает Крукс, особого четвертого состояния; ускользающего от реального понимания природы вещей. Тайнственная, почти спиритическая подкладка с эфира при этом допущении скидывается. Говоря, что это есть газ, очевидно, мы признаем его «жидкостью» в широком смысле этого слова, так как газы вообще суть упругие жидкости, лишенные сцепления, т. е. той способности настоящих жидкостей, которая проявляется в виде свойства образовывать в силу сцепления капли, подниматься в волосных (капиллярных) трубках и т. п. У жидкостей мера сцепления есть определенная, конечная величина, у газов она близка к нулю или, если угодно, величина очень малая. Если эфир — газ, то, значит, он весом, имеет свой вес; это неизбежно приписать ему, если не отвергать ради него всей концепции естествознания, ведущего начало от

* Газы аргонной группы описаны подробнее, насколько есть о них данных для 1902 г., в седьмом издании моего сочинения «Основы химии», 1902 г.

Галилея, Ньютона и Лавуазье. Но если эфир обладает столь сильно развитою проницаемостью, что проходит чрез всякие оболочки, то нельзя и думать о том, чтобы прямо из опыта найти его массу в данном количестве других тел, или вес его определенного объема при данных условиях, а потому должно говорить не о невесомом эфире, а только о невозможности его взвешивания. Конечно тут скрыта своя гипотеза, но совершенно реальная, а не какая-то мистическая, внушающая сильное беспокойство вдумчивым естествоиспытателям.

Все предшествующее таким образом не только не противоречит общераспространенному представлению о мировом эфире, но прямо с ним согласуется. Добавка здесь сделанная, стремящаяся ближе реализовать понятие об эфире, состоит только в том, что мы пришли к необходимости и возможности приписать эфиру свойства газов, подобных гелию и аргону, и в наивысшей мере неспособность вступать в настоящие химические соединения. Над этим понятием, составляющим центральную посылку моей попытки, необходимо остановиться подробнее, чем над какою-либо иною стороною сложного и важного предмета, например над сопротивлением эфирной среды движению небесных светил, над следованием за Бойль-Мариоттовым или Ван-дер-Ваальсовским законом, над громадною упругостью массы эфира, над мерою его сгущения и упругостью в разных телах и в небесном пространстве и т. п. Все такие вопросы придется так или иначе умственно решать и при всяком ином представлении об эфире, как весомом, но не взвешиваемом веществе. Мне кажутся все эти стороны доступными для реального обсуждения уже ныне, но они завлекли бы нас слишком далеко, и все же основной вопрос — о химическом составе эфира — остался бы при этом висеть в пустоте, а без него не может быть на мой взгляд никакой реальности в суждении об эфире; с ним же, быть может, удастся двинуться дальше в реальном понимании других отношений эфира. Поэтому далее я стану говорить только о своей попытке понять химизм эфира, исходя из двух основных положений, а именно: 1) эфир есть легчайший — в этом отношении предельный — газ, обладающий высокою степенью проницаемости, что в физико-химическом смысле значит, что его частицы имеют относительно малый вес и обладают высшею, чем для каких-либо газов, скоростью своего поступательного движения *, и 2) эфир есть простое тело, лишенное

* Мне кажется мыслимым, что мировой эфир не есть совершенно однородный газ, а смесь нескольких, близких к предельному, т. е. составлен подобно нашей земной атмосфере из смеси нескольких газов. Но, допустив

способности сжижаться и вступать в частичное химическое соединение и реагирование с какими-либо другими простыми или сложными веществами, хотя способное их проникать, подобно тому, как гелий, аргон и их аналоги способны растворяться в воде и других жидкостях.

Дальнейшие стороны моей попытки так тесно связаны с гелием, аргоном и их аналогами и с периодической системой элементов, что мне, ранее, чем идти вперед, необходимо особо остановиться над этими предметами и их взаимною связью.

Когда в 1869 г., на основании сближений, подмеченных уж Дюма, Ленсеном, Петтенкофером и др. между величинами атомных весов сходственных элементов, мною была выставлена периодическая зависимость между свойствами всех элементов и их истинными (т. е. по системе Авогадро-Жёрара с дополнениями Канниццаро и с изменениями, вызываемыми периодическою законностью) атомными весами, не только не было известно ни одного элемента, неспособного образовать определенные сложные соединения, но нельзя было даже и подозревать возможности существования подобных элементов. Поэтому в периодической системе, данной мною в том виде, какой она сохранила и до сих пор, а именно при расположении по группам, рядам и периодам (см. 1-е издание книги моей «Основы химии», выпуск 3, вышедшей в 1870 г., и статьи мои в Журнале русского химического общества 1869 г.), система элементов начиналась с группы I и с ряда 1-го, где помещался и до сих пор помещается водород, легчайший из элементов, судя по атомному весу, и легчайший газ, судя по плотности, — при данных давлениях и температуре. Никогда мне в голову не приходило, что именно водородом должна начинаться система элементов, хотя легче его не было и еще поныне нет ни одного элемента между известными. Оставаясь на реальной почве, я решался предсказывать не только существование неизвестных элементов в среде известных, но и их свойства как химические, так и физические, для них самих в свободном состоянии (простых тел) и для их соединений. Это, как известно, оправдалось последующими открытиями: галлия — Лекоком де-Боабодраном, скандия — Нильсоном и блистательнее всего германия — Клементом Винклером, моим хорошим другом и научным собратом. Предсказания эти были по существу тем, что называется в математике интерполированием, т. е. нахожде-

это, мы бы усложнили еще более рассмотрение предмета, а потому, ради краткости, я говорю далее лишь об однородном предельном газе, могущем играть роль эфира.

нием промежуточных точек на основании крайних, когда известен закон (или направление кривой, его выражающей), по которому точки следуют друг за другом. Поэтому оправдание предсказанного есть ничто иное, как способ утверждения законности, и следовательно теперь можно смело полагаться на то, что в 1869—1871 гг. было только вероятным, и уверенно признавать, что химические элементы и их соединения находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов. Эксполировать, т. е. находить точки вне пределов известного, нельзя было на основании еще неупроченной законности, но, когда она утвердилась, можно решиться, и то, что дальше будет сказано об эфире, как элементе гораздо более легком, чем водород, составляет такое эксполирование. Решимость моя при той осторожности, какая должна быть свойственна всякому деятелю науки, определяется двумя соображениями. Во-первых, я думаю, что откладывать мне уже нельзя. А, во-вторых, за последнее время стали много и часто говорить о раздроблении атомов на более мелкие электроны, а мне кажется, что их должно считать не столько метафизическими, сколько метакимическими представлениями, вытекающими из отсутствия каких-либо определенных соображений, касающихся химизма эфира, и мне захотелось на место каких-то смутных идей поставить более реальное представление о химической природе эфира, так как пока что-либо не покажет либо превращения обычного вещества в эфир и обратно, либо превращения одного элемента в другой, всякое представление о дроблении атомов должно считать по моему мнению противоречащим современной научной дисциплине, а те явления, в которых признается дробление атомов, могут быть понимаемы как выделение атомов эфира, всюду проникающего и признаваемого всеми. Словом, мне кажется своевременным говорить о химической природе эфира, тем более, что, сколько мне известно, об этом предмете еще никто не говорил сколько-либо определенно. Когда я прилагал периодический закон к аналогам бора, алюминия и кремния, я был на 33 года моложе, во мне жила полная уверенность, что рано или поздно предвидимое должно непременно оправдаться, потому что мне все там было ясно видно. Оправдание пришло скорее, чем я мог надеяться. Теперь же у меня нет ни прежней ясности, ни бывшей уверенности. Тогда я не рисковал, теперь рискую. На это надобна решимость. Она пришла, когда я видел радиоактивные явления, как объяснено в конце статьи, и когда я осознал, что откладывать мне уже невозможно и что, быть может, мои несовершенные мысли наведут

кого-нибудь на путь более верный, чем тот возможный, какой представляется моему слабеющему зрению.

Первоначально я выскажусь о положении гелия, аргона и их аналогов в периодической системе элементов, потом о представляемом мною месте эфира в той же системе, а закончу несколькими беглыми замечаниями по поводу ожидаемых свойств эфира, основанных на понятии о нем, выводимом из его положения в этой системе.

Когда в 1895 г. дошли до меня первые сведения об аргоне и его беспримерной химической инертности (он ни с чем ни при каких условиях не реагирует), мне казалось законным сомневаться в элементарной простоте этого газа, и я предполагал, что аргон можно считать полимером азота N^3 , как озон O^3 есть полимер кислорода O^2 , но с тем различием, что озон происходит, как известно, из кислорода с присоединением, как говорится, тепла, т. е. выделяет на данный свой вес более тепла, вступая в реакции одинаковые с кислородом, чем кислород при том же весе, а аргон можно было представить как азот, потерявший тепло, т. е. еще менее энергичный, чем обычный азот. Этот последний всегда служил в химии образцом химической инертности, т. е. простым телом, очень трудно вступающим в реакции, и если бы представить, что его атомы, уплотняясь при полимеризации из N^2 в N^3 , теряют теплоту, можно было ждать вещества еще в высшей мере инертного, т. е. еще более сопротивляющегося воздействию других веществ. Так, кремнезем, происходящий с отделением тепла из кремния и кислорода, менее последних способен к химическим реакциям. Подобное представление о природе аргона и о связи его с азотом высказано было затем известнейшим ученым Бертелло. Теперь уже давно я отказался от такого мнения о природе аргона и соглашаюсь с тем, что это есть самостоятельное элементарное вещество, как это с самого начала утверждал Рамзай. Поводов к такой перемене было очень много. Главнейшими служили: 1) несомненная уверенность в том, что плотность аргона гораздо менее 21, а именно вероятно лишь немногим более 19, если плотность водорода принять за единицу, а для N^3 надо ждать плотности около 21, так как вес частицы $N^3 = 3 \cdot 14 = 42$, а плотность близка к половине веса частицы; 2) гелий, открытый тем же Рамзаем в 1895 г., представляет плотность, по водороду, около 2 и обладает такой же полною химическою инертностью, как и аргон, а для него нельзя уже было реально мыслить о сложности частицы и ею объяснять инертность; 3) такую же инертность Рамзай и Траверс нашли для открытых ими неона, криптона и ксе-

нона и что пригодно было для аргона — было неприменимо к ним; 4) самостоятельные особенности спектра каждого из указанных пяти газов при полной их неизменности от ряда электрических искр убеждали, что это целая семья элементарных газов, глубоко отличающихся от всех, до тех пор известных, своею полною химическою инертностью, и 5) постепенность и определенность физических свойств в зависимости от плотности и от веса атома * дополняют благодаря трудам того же Рамзая уверенность в том, что здесь дело идет о простых телах, самобытность которых, при отсутствии химических превращений, и можно было утверждать только постоянством физических признаков. Укажем для примера на изменение температуры кипения (при давлении 760 мм) или той, при которой достигается упругость, равная атмосферной, и могут существовать — при указанном давлении — как жидкая, так и газообразная фазы:

	Гелий	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон
Химический знак и состав частицы	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Вес атома и частицы, считая $O = 16$ **	4,0	19,9	38 ***	81,8	127
Наблюдаемая плотность, считая $H = 1$	2,0	9,95	18,8	40,6	63,5
Наблюдаемая температура кипения	ниже -262°	-235°	-187°	-152°	-100°

Это напоминает то, что известно для галоидов:

	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Состав частицы	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Вес частицы	38	70,9	159,9	254
Плотность газа или пара	19	35,5	80	127
Температура кипения	-187°	-34°	$+58,7$	$+183,7$

* Зависимость между атомным весом и плотностью газов определяется, как известно, законом Авогадро-Жерара при помощи веса частицы, а так как частичный вес для простых тел равен некоторому целому числу n , умноженному на атомный вес, то надо лишь знать это n , чтобы судить по атомному весу о плотности. Если n атомный вес и плотность выразить по водороду,

то плотность $= \frac{n}{2} A$, где A есть атомный вес. Для водорода, кислорода, азота и т. п. простых газов n (число атомов в частице) $= 2$, а потому плотность $= A$. Но для ртути, цинка и т. п., равно как для гелия, аргона и т. п., $n = 1$ (т. е. в их частице 1 атом), а потому для них плотность (по водороду) равна половине атомного веса (по водороду).

** Укоренившееся за последнее время обыкновение принимать атомный вес кислорода равно за 16, причем для водорода получается не 1, а 1,008, основывается на том, что с водородом соединяются лишь немногие элементы, а с кислородом огромное большинство. Со своей стороны, я принял охотно такое предложение еще потому, что оно уже отчасти клонится к тому, чтобы лишить водород того исходного положения, которое он давно занимает, и заставить ждать элементов еще с меньшим, чем у водорода, весом атома, во что я всегда верил и что положено в основу этой статьи.

*** Надо полагать, что наблюдаемая плотность аргона (19,95) немного выше действительной, и что это относится и к весу атома аргона, как принято мною в седьмом издании «Основы химии», 1902, г., стр. 181.

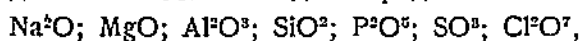
В обеих группах температура кипения явно возрастает по мере увеличения атомного или частичного веса *.

Когда же получилось убеждение в элементарности аналогов аргона и в том, что все эти газы отличаются по своей исключительной инертности, стало необходимым ввести эту группу аналогов в систему элементов и притом отнюдь не в одну из известных групп элементов, а в особую, потому что здесь проявились новые, совершенно до сих пор неизвестные химические свойства, а периодическая система и сводит в одну группу элементы, сходственные прежде всего в их коренных химических свойствах, исходя не из этих свойств, а из величины атомного веса, на взгляд — до закона периодичности — не связанного с этими свойствами никакими прямыми связями. Испытание было критическим как для периодической системы, так и для аналогов аргона. Оба новичка с блеском выдержали это испытание, т. е. атомные веса (по плотности), из опыта найденные для гелия и его аналогов, оказались прекрасно отвечающими периодической законности.

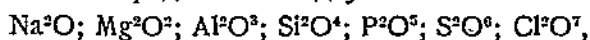
Хотя я должен предполагать, что сущность периодической системы известна читателям, но все же считаю не излишним напомнить о том, что располагая элементы без пропусков по величине их атомного веса, легко заметить, что не только сходственные изменения химических свойств периодически повторяются, но и порядок, отвечающий возрастанию атомных весов, оказывается точно отвечающим порядку по способности элементов к соединениям с разными другими элементами, как видно из простейшего примера. По величине атомного веса (отбрасывая мелкие дробы ради наглядности) все элементы, имеющие атомные веса не менее 7 и не более 35,5, располагаются в 2 ряда:

Литий	Бериллий	Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор
Li = 7,0	Be = 9,1	B = 11,0	C = 12,0	N = 14,0	O = 16,0	F = 19,0
Na = 23,0	Mg = 24,3	Al = 27,0	Si = 28,4	P = 31,0	S = 32,1	Cl = 35,5
Натрий	Магний	Алюминий	Силиций	Фосфор	Сера	Хлор

Каждая пара представляет сходство коренных свойств, особенно видно это по высшим солеобразным окислам, т. е. таким, которые содержат наиболее кислорода и способны давать соли. Они для элементов последнего ряда:



и если состав всех представить с двумя атомами элемента:



* Примечательно притом, что у аргона Ar и фтора F² частичный вес почти одинаков, и оба кипят при -187° (примерно как N² и CO, которые

то тотчас видим, что порядок по величине атомных весов совершенно точно отвечает арифметическому порядку чисел от 1 до 7, а потому, не входя в рассмотрение усложняющих обстоятельств (например водородных соединений, перекисей, различия больших и малых периодов, металлического характера, физических свойств и т. п.), естественно было назвать группы аналогов цифрами, означаемыми обыкновенно римскими цифрами от I до VII, и если говорится, что фосфор относится к V группе, это значит, что он дает как высший солеобразный окисел P^2O^5 . Если же аналоги аргона вовсе не дают соединений, то очевидно, что их нельзя включить ни в одну из групп ранее известных элементов и для них должно открыть особую группу нулевую*, чем уже сразу выразится индифферентность этих элементов, а при этом неизбежно было ждать для элементов этой группы атомных весов меньших, чем у таких элементов I группы, каковы: Li, Na, K, Rb и Cs, но больших, чем для соответственных галоидов: F, Cl, Br и J**. Это априорное суждение было оправдано действительностью, как видно из следующего сопоставления:

Галонды	Аналоги аргона	Щелочные металлы
—	He = 4,0	Li = 7,03
F = 19,0	Ne = 19,9	Na = 23,05
Cl = 35,45	Ar = 38	K = 39,1
Br = 79,95	Kr = 81,8	Rb = 85,4
J = 127 ***	Xe = 128	Cs = 132,9

кипят около -193°), но закон изменения температур кипения в обеих группах явно различный.

* Сколько мне известно, в литературе предмета первое упоминание нулевой группы сделано было г. Эррера в заседании 5 марта 1900 г. в Бельгийской академии (Académie royale de Belgique, Bulletin de la classe des sciences, 1900, p. 160). Это положение аргоновых аналогов в нулевой группе составляет строго логическое следствие понимания периодического закона, а потому (помещение в группе VIII явно неверно) принято не только мною, но и Браунером, Пиччини и др.

** Сопоставление это словесно сообщал мне 19 марта 1900 г. проф. Рамзай в Берлине, а потом напечатал об этом в «Philosophical Transactions». Для него это было весьма важно, как утверждение положения вновь открытых элементов среди других известных, а для меня, как новое блистательное утверждение общности периодического закона. С своей стороны я молчал, когда мне выставляли аргоновые элементы, как укор периодической системе, потому что я поджидал, что скоро обратное всем будет видимо.

*** Хотя из данных Стаса и новых (1902 г.) определений Ладенбурга следует, что атомный вес иода немного менее 127 (126,96—126,98), но я полагаю, что он не менее, а пожалуй более 127, потому что, очистив от хлора, Ладенбург сушил свой иод над хлористым кальцием, а это должно вновь вводить в иод хлор, понижающий атомный вес иода, как можно судить по прекрасным наблюдениям А. Л. Потылицина над мерою вытеснения одних галондов другими. Здесь и далее я даю атомные веса с таким числом знаков, что в последней цифре можно признавать еще некоторую погрешность.

Элементы нечетных рядов

Элемент	Группа нулевая	Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII
0	х								
1	у	Водород H = 1,008							
2	Гелий He = 4,0	Литий Li = 7,03	Бериллий Be = 9,1	Бор B = 11,0	Углерод C = 12,0	Азот N = 14,04	Кислород O = 16,00	Фтор F = 19,0	
3	Неон Ne = 19,9	Натрий Na = 23,05	Магний Mg = 24,1	Алюминий Al = 27,0	Кремний Si = 28,4	Фосфор P = 31,0	Сера S = 32,06	Хлор Cl = 35,45	
4	Аргон Ar = 38	Калий K = 39,1	Кальций Ca = 40,1	Скандий Sc = 44,1	Титан Ti = 48,1	Ванадий V = 51,4	Хром Cr = 52,1	Марганец Mn = 55,0	Железо Fe = 55,9 Кобальт Co = 59 Никель Ni = 59 (Cu)
5		Медь Cu = 63,6	Цинк Zn = 65,4	Галлий Ga = 70,0	Германий Ge = 72,3	Мышьяк As = 75,0	Селен Se = 79	Бром Br = 79,95	
6	Криптон Kr = 81,8	Рубидий Rb = 85,4	Стронций Sr = 87,6	Иттрий Y = 89,0	Циркон Zr = 90,6	Ниобий Nb = 94,0	Молибден Mo = 96,0		Рутений Ru = 101,7 Родий Rh = 103,0 Палладий Pd = 106,5 (Ag)
7		Серебро Ag = 107,9	Кадмий Cd = 112,4	Индий In = 114,0	Олово Sn = 119,0	Сурьма Sb = 120,0	Теллур Te = 127	Йод I = 127	
8	Ксенон Xe = 128	Цезий Cs = 132,9	Барий Ba = 137,4	Лантан La = 139	Церий Ce = 140				
9									
10				Иттербий Yb = 173		Тантал Ta = 183	Вольфрам W = 184		Осмий Os = 191 Иридий Ir = 193 Платина Pt = 194,9 (Au)
11		Золото Au = 197,2	Ртуть Hg = 200,0	Таллий Tl = 204,1	Свинец Pb = 206,9	Висмут Bi = 208			
12			Радий Ra = 224		Торий Th = 232		Уран U = 239		

Пяти давно известным щелочным металлам ответило и пять вновь найденных аналогов аргона, и в атомных весах ясно виден один и тот же общий закон периодичности. Но галоиды и щелочные металлы представляют наиболее сильно развитую способность реагировать и притом, так сказать, до некоторой степени противоположную; одни представляют особо развитую способность реагировать со всеми металлами, другие с металлоидами; первые являются на аноде, вторые на катоде и т. д. Поэтому их необходимо поставить по краям периодической системы на концах периодов, что и выражается в наиболее полной форме периодической системы, приведенной на стр. 202.

Хотя такое распределение элементов лучше всего выражает периодический закон, но нагляднее помещенное на стр. 203 распределение по группам и рядам, где под знаками x и y я уже означил ожидаемые ныне мною еще неизвестные элементы с атомным весом, меньшим чем у водорода.

Сводя вышесказанное о группе аргоновых элементов, должно прежде всего видеть, что такой нулевой группы, какая им соответствует, невозможно было предвидеть при том состоянии знаний, какое было при установке в 1869 г. периодической системы, и хотя у меня мелькали мысли о том, что раньше водорода можно ждать элементов, обладающих атомным весом менее 1, но я не решался высказываться в этом смысле по причине гадательности предположения и особенно потому, что тогда я боялся испортить впечатление предлагавшейся системы, если ее появление будет сопровождаться такими предположениями, как об элементах легче, чем водород. Да притом в те времена мало кто интересовался природою эфира и к нему не относили электрических явлений, что в сущности и придало эфиру особый и новый интерес. Теперь же, когда стало не подлежать ни малейшему сомнению, что пред той I группой, в которой должно помещать водород, существует нулевая группа, представители которой имеют веса атомов, меньшие, чем у элементов I группы, мне кажется невозможным отрицать существование элементов более легких, чем водород *. Из них обратим внимание сперва на элемент 1-го ряда

* Быть может, возможны также элементы с атомными весами большими, чем у $H = 1,008$, но меньшими, чем у $He = 4$, из II—VII групп, но, во-первых, мне кажется, что ныне вероятнее всего ждать галоида, но не элементов всех групп, так как в начальных рядах нельзя ждать представителей всех химических функций или групп, как их нет в последних рядах, а галоидов известно лишь 4, щелочных же металлов (и зн. др.) 5 и, во-вторых, рассмотрение иных возможных элементов из числа более легких, чем гелий, но тяжелейших, чем водород, вовсе не касается предмета этой статьи. Быть может, галоид с атомным весом около 3 найдется в природе.

нулевой группы. Его означим чрез у. Ему очевидно будут принадлежать коренные свойства аргоновых газов. Но прежде всего следует получить понятие об его атомном весе. Для получения приближенного понятия о нем, обратимся к изменяющемуся отношению между весами атомов двух элементов той же группы из соседних рядов. Начиная с $\text{Se} = 140$ и $\text{Sn} = 119$ (здесь это отношение равно 1,18), отношение это при переходе в низшие группы и ряды явно и довольно правильно (судя по мере возможных погрешностей) возрастает по мере уменьшения атомного веса сравниваемых элементов. Но мы начнем расчет лишь с $\text{Cl} = 35,45$, потому, во-первых, что интерес в искомом смысле может быть только для легчайших элементов, во-вторых, потому, что для этих последних отыскиваемое отношение находится точнее и, в-третьих, потому, что хлором кончаются малые периоды типических элементов (где нет VIII группы и по концам малых периодов стоят щелочные металлы и галоиды), среди которых должны быть и элементы более легкие, чем водород. Так как атомный вес хлора $= 35,45$, а фтора $= 19,0$, то отношение $\text{Cl} : \text{F} = 35,45 : 19,0 = 1,86$, и точно так же находим:

Группа VII	$\text{Cl} : \text{F} = 1,86$
» VI	$\text{S} : \text{O} = 2,00$
» V	$\text{P} : \text{N} = 2,21$
» IV	$\text{Si} : \text{C} = 2,37$
» III	$\text{Al} : \text{B} = 2,45$
» II	$\text{Mg} : \text{Be} = 2,67$
» I	$\text{Na} : \text{Li} = 3,28$
» 0	$\text{Ne} : \text{He} = 4,98$

Из этого можно сделать заключение, что находимое отношение в данном ряде явно и последовательно увеличивается при переходе от высших групп к низшим и притом для I и нулевой группы оно изменяется наиболее быстро. Поэтому должно полагать, что отношение $\text{He} : \text{у}$ будет значительно более отношения $\text{Li} : \text{H}$, а это последнее $= 6,97$; следовательно отношение $\text{He} : \text{у}$ будет по крайней мере $= 10$, а вероятно, что оно будет еще значительнее. А потому, так как атомный вес $\text{He} = 4,0$, то атомный вес у будет не более $4,0/10$, т. е. не более 0,4, а вероятно, что еще менее этого. Таким аналогом гелия, быть может, должно счесть короний, которого спектр, ясно видимый в солнечной короне, выше, т. е. дальше от солнца, чем спектр водорода, представляет простоту, подобную простоте спектра гелия, что дает некоторое ручательство за то, что он отвечает газу, сходному с гелием, предугаданному Локьером и др. по спектру. Юнг и Харкнес при сол-

нечном затмении 1869 г. независимо друг от друга установили спектр этого еще донныне воображаемого элемента, который особо характеризуется ярко-зеленою линиею с длиною волны 531,7 миллионных миллиметра (или μ , т. е. тысячных микрона, по означению Ролланда 5317, по шкале Кирхгофа 1474), как гелий характеризуется желтою линиею: 587- μ . Назини, Андреоли и Сальвадори, исследуя (1898) вулканические газы, полагают, судя по спектру, что в них видели следы корония. А так как линии корония удалось наблюдать даже на расстоянии многих радиусов солнца выше его атмосферы и протуберанций, там где и водородных линий уже не видно, то коронию надо приписать меньший вес атома и меньшую плотность, чем водороду. А так как для гелия, аргона и их аналогов, судя по отношению двух теплоемкостей (при постоянном давлении и при постоянном объеме), должно думать, что частица, т. е. количество вещества, занимающее по закону Авогадро-Жерара объем, равный с объемом 2 весовых частей водорода, содержит лишь один атом (как у ртути, кадмия и большинства металлов), то если 0,4 есть наибольший вес атома элемента у, то плотность этого газа по отношению к водороду должна быть менее 0,2. Следовательно частицы этого газа будут по расчетам кинетической теории газов двигаться в 2,24 раза быстрее водорода, и если уже для водорода и даже гелия скорость собственного поступательного движения частиц, как старались показать Стоней (Stoney) в 1894—1898 гг. (*The Astrophysical Journal*, VII, p. 38) и Роговский в 1899 г. (*Известия русского астрономического общества*, вып. VII, стр. 10), такова, что их частицы могут выскакивать из сферы притяжения земли *, то газ, которого плотность по крайней мере в 5 раз меньше, чем водорода, подавну должно считать возможным лишь в атмосфере светила столь громадной массы, как солнечная. Но все же этот у, т. е. короний или иной газ с плотностью около 0,2 по отношению к водороду, не может быть никоим образом мировым эфиром; его плотность (по водороду) для этого высока, он побродит, быть

* Не лишено назидательности то обстоятельство, что весьма скоро после того как Стоней и Роговский писали об отсутствии водорода и гелия в атмосфере земли, оба эти газа несомненно доказаны в воздухе, хотя содержание обоих, особенно гелия, очень мало. Их нашел Дьюар и др. в сжиженном воздухе, водород подозревал еще Буссенго, а несомненно доказал в 1900 г. Ар. Готье, хотя объемное содержание его несомненно не более, чем углекислого газа. Стоней и Роговский имели очевидно под руками все элементы для сделанного далее расчета, показывающего, что земля может удерживать все газы, скорость частиц которых менее 11 км в секунду, но они считали, что гелия нет в воздухе и этой предвзятою мыслью соблазнились, что и приводит к необходимости дополнить их содержательнейшие и интереснейшие соображения.

может, и долго в мировых полях, вырвется из уз земли, опять в них случайно ворвется, но все же из сферы притяжения солнца не вырвется, а конечно между звездами найдутся и томасовские нашей центральной звезды. Атомы же эфира надо представить не иначе, как способными преодолевать даже солнечное притяжение, свободно наполняющими все пространство и везде могущими проникать. Этот элемент у однако необходим для того, чтобы умственно подобраться к тому наилегчайшему, а потому и наиболее быстро движущемуся элементу x , который по моему разумению можно считать эфиром.

Для гелия, аргона и их аналогов должно было признать сверхобычных групп химически действующих элементов нулевую группу инертных — в химическом смысле — элементов, ставших осязаемыми благодаря образцовой наблюдательности Рамзая. Теперь они стали всем доступными газами, чуждыми химических сноровок, т. е. отличающимися специфическим свойством не притягиваться ни друг к другу, ни к другим атомам, когда расстояния малы, но все же обладающими конечно весомостью, т. е. подчиняющимися законам того механического притяжения на расстояниях, которое лишено следов специфически химического притяжения, как хорошо видно из опытов Ньютона и Бесселя с маятниками из разных веществ. Всемирное тяготение так или иначе еще можно надеяться понять при помощи давлений или ударов, производимых со всех сторон, но химическое тяготение, начинающее действовать лишь при ничтожно малых расстояниях, останется еще долго — после постижения причины тяготения — элементарным, исходным и непонятным людям. Задача о мировом эфире, более или менее тесно связанная с задачей тяготения, делается проще, когда от нее совершенно отнять вопрос о химическом притяжении атомов эфира, а помещая его в нулевую группу, мы этого и достигаем. Но в этой группе, за элементом y , не остается места для еще более легкого элемента, каким и надо представить эфир, если ряды элементов начинать с 1-го, т. е. с того, где водород. Поэтому я прибавляю в последнем видоизменении распределения элементов по группам и рядам не только нулевую группу, но и нулевой ряд, и на место в нулевой группе и в нулевом ряде помещен элемент x^* , который и решаюсь считать, во-первых, наилегчайшим из всех элементов как по плотности, так и по атомному весу, во-вторых, наиболеесте движущимся газом, в-третьих, наименее способным к образованию с какими-

* Мне бы хотелось предварительно назвать его «ньютонием» — в честь бессмертного Ньютона.

либо другими атомами или частицами определенных сколько-либо прочных соединений и, в-четвертых, — элементом всюду распространенным и все проникающим, как мировой эфир. Конечно это есть гипотеза, но вызываемая не одними «рабочими» потребностями, а прямо реальным стремлением замкнуть реальную периодическую систему известных химических элементов пределом или гранью низшего размера атомов, чем я не хочу и не могу считать простой нуль — массы. Не представляя себе возможности сложения известных элементов из водорода, я не могу считать их и сложенными из элемента x , хотя он легче всех других. Не могу допустить этой мысли не только потому, что ничто не наводит меня на возможность превращения одних элементов в другие, и если бы элементы были сложными телами, так или иначе это отразилось бы в опытах, но особенно потому, что не вижу при допущении сложности элементов никаких выгод в упрощении понимания тел и явлений природы. А когда мне говорят, что единство материала, из которого сложились элементы, отвечает стремлению к единству во всем, то я свожу это стремление к тому, с чего начата эта статья, т. е. к неизбежной необходимости отличить в корне вещество, силу и дух, и говорю, что зачатки индивидуальности, существующие в материальных элементах, проще допустить, чем в чем-либо ином, а без развития индивидуальности никак нельзя признать никакой общности. Словом, я не вижу никакой цели в преследовании мысли об единстве вещества, а вижу ясную цель как в необходимости признания единства мирового эфира, так и в реализовании понятия о нем, как о последней грани того процесса, которым сложились все другие атомы элементов, а из них все вещества. Для меня этот род единства гораздо больше говорит реальному мышлению, чем понятие о сложении элементов из единой первичной материи. Задачу тяготения и задачи всей энергетики нельзя представить реально решенными без реального понимания эфира как мировой среды, передающей энергию на расстоянии. Реального же понимания эфира нельзя достичь, игнорируя его химизм и не считая его элементарным веществом; элементарные же вещества ныне немислимы без подчинения их периодической законности. Поэтому я постараюсь заключить свою попытку такими следствиями вышевысказанного понятия о природе эфира, которые представляют возможность опытного, т. е. в конце реалистического изучения этого вещества, хотя его, быть может, и нельзя ни уединить, ни с чем-либо прочно соединить или как-либо уловить.

Если для элемента у можно было, как сделано выше, сколько-либо судить о весе атома на основании того, что стало известным по отношению к теллю, то этого нельзя в такой же мере сделать ныне в отношении к элементу х, потому что он лежит на грани, в пределе около нулевой точки атомных весов, а судить по аналогам теллия о малом атомном весе х нельзя уже потому, что точность известных здесь чисел очень невелика, дело же идет очевидно об очень малом весе. Однако если заметить, что отношение атомных весов $\text{Xe} : \text{Kr} = 1,56 : 1$, $\text{Kr} : \text{Ar} = 2,15 : 1$ и $\text{Ar} : \text{Ne} = 9,50 : 1$, то по параболе 2-го порядка найдем, что отношение $\text{Ne} : \text{x} = 23,6 : 1$, т. е. если $\text{Ne} = 4,0$, величина атомного веса $\text{x} = 0,17$, что должно считать за наивысшую из возможных величин. Гораздо вероятнее принять вес атома х во много раз меньший, и вот на каких основаниях. Если искомый газ есть аналог гелия, то в его частице должно признать содержание одного (а не двух, как для водорода, кислорода и т. л. простых газов) атома, а потому плотность газа по водороду должна быть близка к половине атомного веса, считая вес атома водорода = 1 или точнее 1,008, как должно признавать, принимая атомный вес кислорода (условно) = 16. Поэтому для искомого газа плотность по водороду равна $\text{x}/2$, если чрез х означать его атомный вес. Чтобы наш газ мог быть всюду в мире распространенным, он должен иметь столь малую плотность в отношении водорода (т. е. наше $\text{x}/2$), чтобы его собственное поступательное частичное движение позволяло ему вырываться из сферы притяжения не только земли, не только солнца, но и всяких солнц, т. е. звезд, иначе этот газ скопился бы около наибольших масс и не мог бы наполнить всего пространства *. Скорость же того собственного

* Но как бы ни был он легок, как бы ни была высока скорость его частиц, все же около громадных масс солнца и звезд его частиц из мирового запаса должно скопиться больше, чем около меньших масс планет и спутников. Не искать ли в этом исходных точек для понимания избытка энергии, доставляемой солнцем, причины разностей между ним и планетами, масса которых мала? Если бы это было хоть приблизительно так, то и тут, как во всей механике и химии, главная сущность вещества состояла бы или сосредоточивалась в его массе. Правильное и простое понимание, например химических явлений, началось с изучения веса (массы) действующих веществ, веса частиц и закономерностей, существующих между весами атомов. Без понятий о массах, действующих друг на друга, химия была бы лишь описательным (историческим) знанием. Но что такое есть масса или количество вещества — по самому своему существу — того, сколько я понимаю, не знают еще вовсе. Смутное понятие о первичной материи, опытом столь много раз отвергнутое, имеет целью только заменить понятие о массе понятием о количестве первичной материи, но проку от такой замены не видно, ясность ни в чем не прибывает. Не думаю, что тут лежит грань познания на веки вечные, но полагаю, что ранее понимания массы должно вырабатывать реально ясное понимание эфира.

быстрого частичного движения, которым определяется газовое давление сообразно числу ударяющих частиц и их живой силе, определяется по кинетической теории газов выражением, содержащим постоянную величину (зависящую от избранных единиц для измерения давления, температур, плотностей и скорости), деленную на квадратный корень из плотности газа по водороду и умноженную на квадратный корень из двучлена $(1 + \alpha t)$, выражающего расширение газов от температуры. Для водорода (плотность = 1) при $t = 0^\circ$ средняя скорость движения частиц высчитывается, на основании того, что литр водорода при 0° и при давлении в 760 мм весит почти ровно 0,09 г, равною 1 843 м в секунду; для кислорода при 0° около 461 м (потому что плотность его в 16 раз более плотности водорода), т. е. равна 1 843, деленным на $\sqrt{16}$ или на 4, и т. д. Напомню читателям, что если не абсолютная величина этой скорости, то относительное ее изменение и существование самобытного быстрого движения газовых частиц прямо видны из опыта истечения газов из пористых сосудов* или из тонких отверстий, так что хотя тут основание гипотетическое**, но реальная уверенность в существовании описываемого движения газовых частиц очевидна, даже она едва ли менее уверенности в том, что земля вращается, а не стоит на месте, хотя ни того, ни этого движения глаз прямо и не видит. Из понятия о рассматриваемых движениях газовых частиц следует, что скорость возрастает по мере понижения относительной (по водороду) плотности газа (природе его присущей) и по мере повышения температуры (по столбическому термометру), но вовсе не зависит от количества частиц (чем определяется давление), содержащихся в данном объеме, и если искомый наш газ имеет атомный вес x и плотность — по водороду — равна $x/2$, то скорость движения его частиц:

$$v = 1\,843 \sqrt{\frac{2(1 + \alpha t)}{x}} \quad (1)$$

В этом выражении x есть искомая величина веса атома, для опре-

Если бы моя «попытка» повела к такой выработке, хотя бы совсем с иной стороны, моя решимость выступить с желанием реально понять эфир была бы оправдана законами истории поступательного движения знаний, т. е. искания истины.

* Легко производимый и поучительнейший опыт, показывающий относительную — сравнительно с воздухом — быстроту движения частиц водорода, описан например в моем сочинении «Основы химии», изд. 7-е, 1902 г., на стр. 58 (вып. 35), а на стр. 57 (вып. 34) дан способ расчета скоростей.

** Состоящее в том, что упругость газов или производимое газом давление (на окружающие предметы) объясняется движением частиц и ударами их о преграды.

деления которого надо знать, во-первых, t , а, во-вторых, v , т. е. такую скорость, которая допустила бы возможность движущимся частицам вырваться из сферы притяжения земли, солнца и звезд или приобрести скорость того порядка, с которою в рассказе Жюль Верна задумано было пустить с земли ядро на луну.

Что касается до температуры небесного пространства, то ее считают мифическою только те, кто отрицает материальность эфира, потому что температура полной пустоты или пространства, лишенного вещества, немыслима, и введенный в такое пространство тяжелый предмет, например аэролит или термометр, должен изменять температуру не от прикосновения с окружающей средой, а лишь от лучеиспускания и поглощения лучистой теплоты. Но если небесное пространство наполнено веществом эфира, то ему не только можно, но и должно приписывать свою температуру, и она очевидно не может быть равною температуре абсолютного нуля*, что давно стало ясным во всеобщем сознании, а потому разнообразнейшими путями наведения (индукции) со времен Пулье стремятся найти эту температуру, но я считаю неуместным вдаваться в подробности этого предмета. Скажу только, что никто не находил эту температуру ниже -150° и не считал выше -40° , обыкновенно же пределы признают от -100° до -60° , точности же или полной определенности данных здесь и ждать нельзя, да и вероятно, что уже от одной разности лучеиспускания разные области неба не будут иметь вполне тождественной температуры. Притом для приближенного расчета искомого x все значения величины t от -100° до -60° почти не имеют никакого значения, так как можно (по I) искать только высший предел возможных x , и о точности числа здесь не может быть и речи; требуется только получить понятие о порядке, к которому относится x . Поэтому примем среднюю температуру $t = -80^\circ$. Тогда при $\alpha = 0,00367$ **, формула (I) даст:

$$v = \frac{2191}{\sqrt{x}} \text{ или } x = \frac{4800000}{v^2}, \quad (\text{II})$$

где x есть атомный вес искомого газообразного элемента по

* В признании температуры абсолютного нуля (-273°) должно, по моему мнению, видеть одну из слабых сторон современных физических концепций, а потому предполагаю, если найду на то возможность и время говорить об этом предмете в особой статье, хотя не считаю предмет этот особенно существенным.

** По исследованиям Менделеева и Каяндера водород при малых и увеличенных давлениях (до 8 ат) сохраняет коэффициент расширения около 0,00367, но газы с большим весом частицы дают большие числа. Для легчайших газов, как x , никакого иного числа взять нельзя, как найденное для водорода.

водороду (плотность по водороду же $= x/2$), а v — скорость собственного поступательного движения его частиц при -80° , выраженная в метрах в секунду. Вот эта-то скорость v и должна быть большею, чем у частиц газов, могущих вырываться из сферы притяжения земли, солнца и всяких иных светил. К расчету этой скорости теперь и обратимся.

Известно, что тело, брошенное вверх, падает обратно, описывая свою траекторию, форма которой определяется основной параболою, и взлетает тем выше при том же направлении бросания, чем больше сообщенная ему начальная скорость, и понятно, что (помимо сопротивления воздуха, которого нет на границе атмосферы, где и ведется дальнейший расчет) скорость может быть доведена до такой, что брошенное тело перелетит сферу земного притяжения и падет на другое светило или станет обращаться, как спутник около земли, по закону всеобщего тяготения. Механика (кинематика) решает задачу о нахождении такой скорости, и я для ясности сошлюсь на решение в курсе проф. Д. К. Бобылева («Курс аналитической механики», ч. II, изд. 1883 г., стр. 118—123), где показано, что искомая скорость, не принимая во внимание центробежной силы и сопротивления среды, определяется тем, что она должна быть больше квадратного корня из удвоенной массы притягивающего тела, деленной на расстояние от центра притяжения до той точки, в которой отыскивается скорость. Масса земли найдется в особых (абсолютных) единицах, исходящих из метра, если знаем, что средний радиус земли $= 6\,373\,000$ м и среднее напряжение тяжести на поверхности земли $= 9,807$ м, потому что напряжение тяжести равно массе, деленной на квадрат расстояния (в нашем случае на квадрат земного радиуса), откуда масса земли $= 398 \cdot 10^{12}$ *. Отсюда искомая скорость бросания с поверхности земли должна быть более 11 190 м в секунду. Если дело идет об удалении частиц с грани атмосферы, то должно взять расстояние от центра земли около 6 400 000 м и тогда получится предельная скорость, немного меньшая, но подобные разности не стоят внимания при таком вопросе, как разбираемый нами. Отсюда по формуле (II) вес атома x газа должен быть менее 0,038, чтобы газ этот мог свободно вырываться из земной атмосферы в пространство. Газы с большим атомным весом, следовательно не только водо-

* При тех расчетах, которые далее производятся, т. е. при отыскании скорости v и веса x , можно обойтись без выражения массы, довольствуясь напряжением тяжести (ускорением при падении), но я предпочел ввести массу, потому что, по моему мнению, тогда расчет становится более наглядным.

род и гелий, но и газ у (короний?) могут оставаться в земной атмосфере*.

Масса солнца близка к 325 000, если за единицу масс принять землю, следовательно абсолютная величина солнечной массы близка (в тех абсолютных единицах, в которых масса земли $\equiv 398 \cdot 10^{18}$) к $129 \cdot 10^{18}$. Радиус солнца в 109,5 раз больше земного, т. е. близок к $698 \cdot 10^6$ м. Отсюда находим, что с солнечной поверхности могут удаляться в пространство тела или частицы, обладающие скоростью не менее $\sqrt{\frac{2 \cdot 129 \cdot 10^{18}}{698 \cdot 10^6}}$, т. е. 608 300 м в секунду. По формуле (II) для такой скорости находим вес атома х газа, подобного гелию, не более как 0,000013, а плотность в два раза меньшую, чем это число. Следовательно у искомого газа, могущего представлять эфир, наполняющий вселенную, вес атома и плотность должны быть во всяком случае менее указанных. Это потому особенно, что есть звезды, обладающие массами большими, чем наша звезда, т. е. солнце, как убеждают исследования двойных звезд, составляющие один из блистательных успехов новейшей астрономии. В этом отношении известный наш астроном А. А. Иванов, теперь инспектор Главной палаты мер и весов, обязательно снабдил меня следующими результатами новейших исследований, в том числе и г. Белопольского:

«Наиболее определенные сведения имеются относительно Сириуса, для которого общая масса (его самого и его спутника) оказалась в 3,24 раза больше массы солнца. Такое определение требовало не только исследования относительного движения обеих звезд, но и сведений о параллаксе этой системы. Но для Сириуса вследствие неравномерности его собственного движения оказалось возможным определить также и взаимное отношение между массами обеих звезд, которое оказалось $\equiv 2,05$, а потому масса одной звезды в 2,20, а другой в 1,04 раза больше массы солнца. Сам Сириус в 9 раз ярче нормальной звезды первой величины, а яркость звезды его спутника в 13 900 раз слабее, чем у самого Сириуса».

«Для следующих двойных звезд определена лишь общая масса обеих звезд в отношении к массе солнца, причем указывается «величина» (по яркости) каждой звезды»:

* Дело идет о средней скорости собственного движения газовых частиц. Если будут, как признает Максвелл, частицы, движущиеся быстрее, то будут и медленнее движущиеся, а потому для нашего рассуждения должно было взять лишь средние скорости.

	Общая масса двух звезд по сравнению с солнцем	Величина (яркость) звезд
« Centauri	2,00	1 и 3,5
70 Ophiuchi	1,6	4,1 и 6,1
η Cassiopeiae	0,52	4,0 и 7,6
61 Cygni	0,34	5,3 и 5,9
γ Leonis	5,8	2,0 и 3,5
γ Virginis	32,70	3,0 и 3,0»

«Для переменной звезды β Persei, или Альголя, спутник которой — тело темное, известно, что сумма масс равна 0,67 сравнительно с массой солнца, а масса самой звезды в два раза превосходит массу спутника, яркость же звезды изменяется от 2,3 до 3,5».

«Для тройной звезды 40 Eridani (величины компонентов: 4,0; 8,1 и 10,8) найдено, что общая их масса равна 1,1 массы солнца. Наконец для тройной звезды ξ Cancri (величины: 5,0—5,7—6,5) Зелигер на основании взаимных возмущений нашел, что масса наиболее яркой из трех звезд превосходит в 2,37 раз сумму масс двух остальных».

В общих чертах отсюда видно, что наше солнце составляет по массе своей звезду, так сказать, близкую к норме, и хотя есть звезды с массой более солнечной, но есть и много меньшие. Для нашей цели, т. е. для отыскания нижнего предела той скорости, которую должны иметь частицы газа, могущего свободно вырываться в пространство из сферы притяжения светила, имеют значение только звезды с массой много большею, чем у солнца. У двойной звезды γ Virginis, по наблюдениям и расчетам г. Белопольского (1898 г.), общая масса почти в 33 раза превосходит массу солнца. Нет оснований думать, что это составляет случай наибольшей массы, а потому будет осторожнее допустить, что существуют, быть может, звезды, превосходящие солнце раз в 50, но увеличивать много это число было бы, мне кажется, лишним всякой реальности. Для выполнения всего расчета должно знать еще и радиус звезды, о чем до сих пор нет никаких прямых сведений. Однако здесь может служить наведением соображение о составе и температуре звезд. Не подлежит сомнению на основании спектральных исследований, что в отдаленнейших мирах повторяются наши земные химические элементы, а на основании аналогий едва ли можно сомневаться в том, что общий массовый состав миров представляет много сходственного, например в том, что ядро плотнее оболочки, а она окружена по-

степенно разрежающуюся атмосферу. Поэтому состав звезд вероятно лишь немногим отличается от состава массы солнца. Плотность же определяется составом, температурой и давлением. Давление же вследствие зависимости от общей массы светила, возрастая с поверхности к центру, может много различаться от солнечного только для ядра, но оно — будь это жидкость или пар в сильно сжатом виде — не должно сильно изменять плотностей, так как и на солнце ядро находится под громадным давлением сверху лежащих слоев, а потому его накаленный материал находится в состоянии, близком к пределу сжимаемости*.

* Так как пары и газы в сильно сжатом состоянии сжимаются только до плотностей, в жидком и твердом виде телам свойственных, а эти явно зависят от состава, то в газо- и парообразных массах при каких-нибудь давлениях нельзя ждать плотностей больших, чем у охлажденного тела того же состава в твердом и жидком виде. Сущность дела (многим, думаю, еще неясного) здесь в следующем. Никакой газ или пар при сколько-либо значительных давлениях не следует закону Бойль-Мариотта, а сжимается гораздо того меньше, как можно заключить из прямых опытов и из соображений химического свойства. Прямые опыты еще Наттерера (1851—1854), равно как и позднейшие, показывают, что при больших (в 100—3 000 ат) давлениях, в атмосфере, объемы всех газов при всяких температурах сжимаются не в n раз (против обычно измеренного при давлении в 1 ат), а в гораздо меньшее число раз; так например для водорода при давлениях до 3 000 ат — в три раза менее, и если кубический метр водорода при давлении атмосферы весит около 90 г, то при давлении в 3 000 ат, не сжижаясь, весит не 3 000·90 или не 270 кг, как было бы при следовании Бойль-Мариоттову закону, а только около 90 кг. То же получено и для всех иных газов и паров при всех температурах. Следовательно, судя по опыту, сильное давление или превращает пары и газы в жидкости или сжимает их гораздо менее, чем по Бойль-Мариоттову закону, и предел сжимаемости виден явно при переходе в жидкости, которые, как всем известно, мало сжимаемы и представляют свой предел сжимаемости. То же вывода о пределе сжимаемости (т. е. об отступлении от Бойль-Мариоттова закона) газов достигаем из соображения о том, что частичные и атомные силы, проявляющиеся при химических превращениях газов, часто сильно превосходят физико-механические силы, нам доступные, как видно например из легкости сжижения всяких газов при образовании ими множества соединений. Химическое же соединение влечет за собою сжатие до предела, сообразного с составом, как видно из того, что удельно тяжелые вещества происходят только при содержании в составе тяжелых металлов, а между всеми и всякими соединениями легких простых тел нет и немудрено ни одно тяжелое соединение. Так например все соединения углерода с водородом или легче воды, или представляют плотность меньшую, чем уголь и графит. Сжатие при этом происходит, но оно ограничено явным пределом. То же относится до сжатия при сжижении. Так, Дьюар для сжиженных водорода и кислорода и азота признает предел, а именно даже при абсолютном нуле ($= -273^\circ$) объем их атома не менее 10—12, т. е. предел плотности кислорода около 1,3, а для водорода около 0,1 относительно воды $= 1$. Неясность понятия о пределе сжимаемости газов (как и других веществ) многих вводит в явные заблуждения. Так, не раз высказывалось мнение о том, что в ядре солнца и планет можно предполагать газы сжатыми до плотностей тяжелых металлов, потому что там давления громады. Если бы закон Мариотта был строг, то кубический дециметр воздуха (вес при 1 ат около 1,2 г) при давлении в 10 000 ат (а давление в ядре светил много этого больше) весил бы около 12,0 кг, т. е. воздух был бы тяжелее меди (8,8 кг) и серебра (10,5 кг). Этого нет и быть не может, что мне и хотелось попутно сделать совершенно ясным.

Для температур звезд более массивных, чем солнце, также нельзя знать крупных различий от солнца, сильно влияющих на плотность, и если такие различия возможны для внутренних областей звезд, то для звезд большой массы скорее в сторону повышения, чем понижения температуры, ибо при понижении температуры светимость должна падать, а при большой массе — охлаждение замедляться. Повышение же температуры больших звезд должно увеличивать диаметр светила, а это должно понижать скорость, достаточную для вырывания газовых частиц из сферы притяжения. На основании сказанного для наших расчетов достаточно признать, что средняя плотность больших звезд близка к средней плотности солнца. Эта же последняя конечно преимущественно вследствие высокой температуры солнца, как известно, почти в 4 раза менее средней плотности земли, которая недалеко от 5,6 по отношению к воде, а потому для звезд нельзя ждать средней плотности, сильно отличающейся от солнечной (около 1,4 по сравнению с водою), и следовательно для звезды, масса которой в n раз более массы солнца, радиус будет в $\sqrt[3]{n}$ раз более солнечного. Теперь есть все элементы для расчета в отношении к звезде, которая в 50 раз превосходит солнце. Ее масса $50 \cdot 129 \cdot 10^{33}$ или близка к $65 \cdot 10^{30}$; ее радиус к $698 \cdot 10^8 \sqrt[3]{50}$ или к $26 \cdot 10^9$. Отсюда следует, что с поверхности такой звезды могут удаляться в пространство тела, обладающие скоростью, близкою к

$$\sqrt{\frac{2 \cdot 65 \cdot 10^{30}}{26 \cdot 10^9}} \text{ или к } 2\,240\,000 \text{ м в секунду} = 2\,240 \text{ км.}$$

Значительность величины, полученной таким образом для скорости v , и приближение ее к той, с которою (300 000 000 м в секунду) распространяется свет, заставляют обратиться немного в сторону, к вопросу о том, во сколько бы раз n должно было превосходить массу солнца светило, которое удерживало бы на своей поверхности частицы, обладающие скоростью $3 \cdot 10^8$ м в секунду, если бы средняя плотность массы этого светила была равна солнечной. Ответ получится на основании того, что при одной и той же средней плотности двух светил скорости тел, могущих с их поверхности вылететь в пространство (из сферы притяжения), должны относиться как кубические корни из масс*,

* Это легко доказать потому, что квадраты скоростей, судя по сказанному выше, относятся как $\frac{m}{r}$ к $\frac{m_1}{r_1}$, а r_1 к r , как кубические корни из отношения масс, если средние плотности одинаковы.

а потому светило, с поверхности которого могут улететь частицы, обладающие скоростью в 300 000 000 м в секунду, должно по массе своей превосходить солнце в 120 000 000 раз, так как от солнца могут отлетать только частицы, обладающие скоростью 608 000 м в секунду, а она относится к заданной (300 000 000), как 1 к 493, куб же от 493 близок к 120 000 000.

Но при современном состоянии наших сведений о массах звезд нет достаточного* основания допустить существование подобного громадного светила (в 120 000 000 раз большего, чем солнце), хотя масса луны менее солнца в 25 000 000 раз. Поэтому, мне кажется, возможно считать, что скорость движения частиц искомого нами газа должна быть, чтобы наполнять небесное пространство, более 2 240 000 м в секунду, но она вероятно менее чем 300 000 000 м в секунду.

Отсюда находим, что вес атома x искомого, легчайшего элементарного газа, могущего наполнять вселенную и играть роль мирового эфира, должно принять в пределе (по формуле II):

от 0,00000096 до 0,000000000053,

если атомный вес $H = 1$. Лично мне кажется невозможным при современном запасе сведений допустить последнее из приведенных чисел, потому что оно в некоторой мере отвечало бы стремлению возвратиться к теории истечения света, и я полагаю, что для понимания множества явлений совершенно достаточно признать пока, что частицы и атомы легчайшего элемента x , могущего свободно двигаться всюду, имеют вес, близкий к одной миллионной доле веса водородного атома, и движутся со среднюю скоростью, недалекою от 2 250 км в секунду.

В то время, когда я сделал вышеизложенные расчеты, мой ученый друг, проф. Дьюар, прислал мне свою президентскую речь, сказанную им в Бельфасте при открытии собрания Британской ассоциации естествоиспытателей. В ней он проводит мысль о том, что в высочайших областях атмосферы, где горят свет и цвета северных сияний, должно признавать область водорода и аргоновых аналогов**. Отсюда уже лишь немного шагов до областей неба, еще более далеких, и до необходимости признания наиболее легкого газа, могущего всюду проникать и заполнять.

* Разве для объяснения собственного движения солнца и других звезд около неизвестной центральной массы.

** Примерно ту же мысль я вкратце высказал в выноске (68 bis) на стр. 183 вышедшего в сентябре 1902 г. первого выпуска 7-го издания своего сочинения «Основы химии».

мировые пространства, придавая осязаемую реальность представлению об эфире.

Представляя эфир газом, обладающим указанными признаками и относящимся к нулевой группе, я стремлюсь прежде всего извлечь из периодического закона то, что он может дать, реально объяснить вещественность и всеобщее распространение эфирного вещества повсюду в природе и его способность проникать все вещества не только газо- или парообразные, но и твердые и жидкие, так как атомы наиболее легких элементов, из которых состоят наши обычные вещества, все же в миллионы раз тяжелее эфирных и, как надо думать, не сильно изменяют своих отношений от присутствия столь легких атомов, каковы атомы x или эфирные.

Понятно само собою, что вопросов является затем и у меня самого целое множество, что на большую часть из них мне кажется невозможным отвечать и что в изложении своей попытки я не думал ни поднимать их, ни пытаться отвечать на те из них, которые мне кажутся разрешимыми. Писал не для этого свою «попытку», а только для того, чтобы высказаться в таком вопросе, о котором многие, знаю, думают, и о котором надо же начать говорить.

Не вдаваясь в развитие изложенной попытки понять эфир, я однако желал бы, чтобы читатели не упустили из вида некоторых на первый взгляд побочных обстоятельств, которые руководили ходом моих соображений и заставили выступить с предлагаемою статьею. Эти обстоятельства состоят в ряде сравнительно недавно открытых физико-химических явлений, которые не поддаются обычным учениям и многих уже заставляют отчасти возвращаться к представлению об истечении света, отчасти придумывать мне мало понятную гипотезу электронов, не стараясь выяснять до конца представление об эфире как среде, передающей световые колебания. Сюда относятся особенно радиоактивные явления.

Считая невозможным описывать* эти примечательнейшие явления и предполагая, что они уже более или менее известны читателям, прежде всего я должен сказать, что как чтение исследований и описаний, касающихся до них, так и все то, что мне было показано (весной 1902 г.) в этом отношении в лабора-

* Об радиоактивных веществах говорится между прочим в моем сочинении «Основы химии» 7-е изд., гл. 21, вын. 15-bis, где я старался соодручить все важнейшие на мой взгляд фактические об них сведения до конца 1902 г.

тории г. Беккереля им самим (он и открыл этот класс явлений) и первыми исследователями радиоактивных веществ г-жею и г-ном Кюри, — производило на меня впечатление особых состояний, свойственных лишь преимущественно (но не исключительно, как магнетизм свойствен преимущественно, но не исключительно, железу и кобальту) урановым и ториевым соединениям.

Так как уран и торий, а вместе с ними и радий, судя по определениям г-жи Кюри (1902), обладают между всеми известными элементами высшими атомными весами ($U=239$, $Th=232$ и $Rd=224$), то на них должно смотреть, как на солнца, обладающие высшим развитием той индивидуализированной притягательной способности, средней между прямым тяготением и химическим сродством, которою определяется поглощение газов, растворение и т. п. Представив вещество мирового эфира легчайшим газом x , лишенным, как гелий и аргон, способности образовывать стойкие определенные соединения, нельзя вообразить, что этот газ будет лишен способности, так сказать, растворяться или скопляться около больших центров притяжения, подобных в мире светил — солнцу, а в мире атомов — урану и торию. Действительно, в гелии и аргоне прямой опыт показывает способность прямо растворяться в жидкостях и притом способность индивидуализированную, т. е. зависящую от природы газа и жидкости, и постепенно изменяющуюся от температуры. Если эфир есть газ x , то он конечно в среде или массе самого солнца должен скопляться со всего мира, как в капле воды скопляются газы атмосферного воздуха. Около тяжелейших атомов урана и тория легчайший газ x будет также скопляться и, быть может, изменять свое движение, как в массе жидкости растворяющийся газ. Это не будет определенное соединение, которое обуславливается согласным общим движением, подобным системе планеты и ее спутников, а это будет зачаток такого соединения, подобный кометам — в мире небесных индивидуальностей, и его можно ждать около самых тяжелых атомов урана и тория скорее, чем для соединений других более легких — по весу атома — элементов, как кометы из небесного пространства попадают в солнечную систему, обходят солнце и вырываются затем снова в небесное пространство. Если же допустить такое особое скопление эфирных атомов около частиц урановых и ториевых соединений, то для них можно ждать особых явлений, определяемых истечением части этого эфира, приобретением его частицами нормальной средней скорости и вхождением в сферу притяжения новых эфирных атомов. Не говоря о потерях электрических зарядов, про-

изводимых радиоактивными веществами, я полагаю, что световые или фотолучевые явления, свойственные радиоактивным веществам, показывают как бы материальное истечение чего-то невзвешенного, и их мне кажется можно разуметь этим способом, так как особые виды входа и выхода эфирных атомов должны сопровождаться такими возмущениями эфирной среды, которые составляют лучи света. Г-жа и г-н Кюри показали мне например следующий опыт, которого описание я считаю полезным. Две небольшие колбы соединены между собою боковою впалянною в горлышко трубкою со стеклянным краном в середине. В одну колбу — при закрытом кране — влит раствор радиоактивного вещества, а в другую вложен студенистый белый осадок сернистого цинка, взболтанный в воде. Затем горлышки обеих колб закрыты. Тогда и в темноте ничего не замечается. Но когда кран открыть, то в темноте видна очень яркая фосфоресценция сернистого цинка, и это длится все время, пока кран отперт. Если же его закрыть, то постепенно по показаниям г-д Кюри фосфоресценция ослабевает, возобновляясь при новом открытии крана. Получается впечатление истечения из радиоактивного вещества чего-то материального, быстрое — при свободном проходе чрез воздух и медленное при отсутствии такого прямого и легкого пути. Если предположить, что в радиоактивное вещество входит и из него выходит особый тонкий эфирный газ (как комета входит в солнечную систему и из нее вырывается), способный возбуждать световые колебания, то опыт как будто и становится в некотором смысле понятным. Как всякого рода движение любого газа можно производить не только твердым поршнем, но и движением другой части того же газа, так световые явления, т. е. определенные поперечные колебания эфира, можно производить не только молекулярным движением частиц других веществ (накаливанием или как иначе), выводящим эфир из его подвижного равновесия, но и известным изменением движения самих эфирных атомов, т. е. нарушением самого их подвижного равновесия, причиною чего в случае радиоактивных тел служит прежде всего массивность атомов урана и тория, как причину свечения солнца, по моему мнению, можно видеть прежде всего в его громадной массе, могущей скоплять эфир в гораздо большем количестве, чем это доступно планетам, их спутникам, и всюду носящимся частицам космической пыли. Мне думается, что лучистосветовые явления, т. е. поперечные к лучу колебания эфирной среды, состоящей из быстро движущихся мельчайших атомов, в действительности сложнее, чем то представляется до

сих пор, и эта сложность определяется по преимуществу тем, что скорость собственного движения эфирных атомов не очень многим (по нашему расчету всего в 130 раз) меньше скорости распространения поперечных колебаний эфирных атомов. Таково по крайней мере мое личное впечатление от узанных мною радиоактивных явлений, и я о нем не умалчиваю, хотя и считаю очень трудным сколько-либо разобраться в этой еще темной области световых явлений.

Вкратце укажу еще на другое из числа виденных мною явлений, наводившее меня на изложенную попытку, относящуюся к пониманию эфира. Дьюар около 1894 г., изучая явления, происходящие при низких температурах, достигаемых в жидком воздухе, заметил, что фосфорическое свечение (наступающее, как известно, после действия света) многих веществ, особенно же парафина, сильно возрастает при холоде жидкого воздуха (от -181 до -193°). Теперь мне представляется, что это зависит от того, что парафин и подобные ему вещества усиленно сгущают при сильном холоде атомы эфира, или проще, его растворимость (поглощение) возрастает в некоторых телах, и они от этого сильнее фосфоресцируют, так как световые колебания возбуждаются тогда в фосфоресцирующих веществах не только телесными атомами, имеющими свойство от освещения их поверхности приходить в состояние особого напряжения, заставляющего — по прекращении освещения — колебаться эфир, но и атомами эфира, сгущающимися в подобных телах и быстро обменивающимися с окружающей средой. Мне кажется, что представляя эфир как особый, все проникающий, газ, можно хотя и не анализировать подобные явления, но в некоторой мере ждать их возможности. Я и смотрю на свою, далекую от полноты попытку понять природу мирового эфира с реально химической стороны не более, как на выражение суммы накопившихся у меня впечатлений,рывающихся исключительно лишь по той причине, что мне не хочется, чтобы мысли, навеваемые действительностью, падали. Вероятно, что подобные же мысли приходили многим, но пока они не изложены, они легко и часто исчезают и не развиваются, не влекут за собою постепенного накопления достоверного, которое одно сохраняется. Если в них есть хоть часть природной правды, которую мы все ищем, попытка моя не напрасна, ее разработают, дополнят и поправят, а если моя мысль неверна в основаниях, ее изложение, после того или иного вида опровержения, предохранит других от повторения. Другого пути для медленного, но прочного движения вперед я не знаю. Но

пусть окажется невозможным признать за эфиром свойств легчайшего, быстро движущегося, недейтельнейшего в химическом смысле газа, все же оставаясь верным реализму, нельзя отрицать за эфиром его вещественности, а при ней рождается вопрос о его химической природе. Моя попытка есть не более, как усиленный и первичный ответ на этот ближайший вопрос, а в сущности своей она сводится к тому, что ставит этот вопрос на очередь.

ИЗ «ОСНОВ ХИМИИ»

8-е изд., стр. 613 и 617—620, 1906.

При установлении периодической системы (1869) не только не были известны аргон и его аналоги, неспособные к каким-либо обычным формам соединений, но и не было повода подозревать возможность существования подобных элементов. Ныне, когда известна целая их группа: He, Ne, Ar, Kr и Xe, и когда стало очевидным, что у них столь же много общего, как в группе щелочных металлов или у галлоидов, надо было признать, что они так же между собою близки, как эти последние. Это было своего рода испытанием теоретической стороны периодического закона, вроде того испытания, которое ему дано было помещением бериллия в число элементов II, а не III группы. Как это последнее испытание выдержано было с успехом (так как окиси бериллия должно приписать состав окислов II группы, что требовал закон), так периодическая законность, ни мало не нарушаясь, оказалась удовлетворяющей и аргонным элементам... Эти элементы по величине их атомных весов заняли точное место между галлоидами и щелочными металлами, как показал Рамзай в 1900 г. Из этих элементов необходимо образовать свою особую нулевую группу, которую прежде всех в 1900 г. признал Еррера в Бельгии. Считаю здесь полезным присовокупить, что прямо судя по неспособности к соединениям элементов нулевой группы, аналогов аргона должно поставить раньше элементов I группы и по духу периодической системы ждать для них меньшего атомного веса, чем для щелочных металлов. Это так и оказалось, а если так, то это обстоятельство, с одной стороны, служит подтверждением правильности периодических начал, а с другой стороны, ясно показывает отношение аналогов аргона к другим, ранее известным элементам. Вследствие этого можно разбираемые начала прилагать еще шире, чем ранее, и ждать элементов нулевого ряда с атомными весами гораздо меньшими, чем у водорода. Таким образом можно полагать, что в ряде первом перед водородом существует элемент нулевой группы с атомным

весом 0,4 (быть может это короний Юнга), а в ряде нулевом в нулевой группе — предельный элемент с ничтожно малым атомным весом, неспособный к химическим взаимодействиям и обладающий вследствие того чрезвычайно быстрым собственным частичным (газовым) движением. Эти свойства, быть может, должно приписать атомам всепроницающего мирового эфира. Мысль об этом указана мною в предисловии к этому изданию и в русской журнальной статье 1902 г. ...

... Законы природы исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей, подобных например грамматическим и другим людским изобретениям, приемам и отношениям. Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий без него невозможных и не ожидаемых, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Поэтому-то, увидев периодический закон, я со своей стороны (1869—1871) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать, верен ли он, или нет. К числу их относится предсказание свойств неоткрытых элементов и исправление атомных весов многих, мало в то время обследованных элементов...

... Надобно что-либо одно — или считать периодический закон верным до конца и составляющим новое орудие химических знаний, или его отвергнуть. Признавая путь опыта единственно верным, я сам проверял, что мог, и дал в руки всем возможность проверять или отвергать закон и не думал, как Л. Мейер (Lieb. Ann., 1870, Erg. Bd. VII, 364), писавший о периодическом законе, что «*Es würde voreilig sein, auf so unsichere Anhaltspunkte eine Aenderung der bisher angenommenen Atomgewichte vorzunehmen*» («было бы поспешно изменять донные принятые атомные веса на основании столь непрочного исходного пункта»). По моему мнению, следовало новую точку опоры, представляемую периодическим законом, или утвердить, или отвергнуть, а опыт ее везде оправдал, где ни прилагались к тому усилия. Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы. Ни де-Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Ньюлендс, которого выставляют англичане, ни Л. Мейер, которого цитировали иные как основателя периодического закона, — не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять «принятые атомные веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим охватывать еще доселе необобщенные факты, как это сделано мною с самого начала (1869)...

...Писавши в 1871 г. статью о приложении периодического закона к определению свойств еще неоткрытых элементов, я не думал, что доживу до оправдания этого следствия периодического закона, но действительность ответила иначе. Описаны были мною три элемента: экабор, экаалюминий и экасилиций, и не прошло и 20 лет, как я имел уже величайшую радость видеть все три открытыми и получившими свои имена от тех трех стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие: галлия, скандия и германия. Л. де-Боабодрана, Нильсона и Винклера, их открывших, я, с своей стороны, считаю истинными укрепителями периодического закона. Без них он не был бы признан в такой мере, как это случилось ныне. В такой же мере я считаю Рамзая утвердителем справедливости периодического закона, так как он открыл He, Ne, At, Kr и Xe, определил их атомные веса, и эти числа вполне подходят к требованиям периодической системы элементов...

... Меня неоднократно спрашивали: «на основании чего, исходя из какой мысли — найден был мною и защищаем периодический закон?» Приведу здесь посильный свой ответ.

По существу мы не знаем, что такое вещество. Древние философы-динамисты и некоторые из современных спиритуалистов, а между ними спириты или медиумисты, вдумываясь в этот предмет и сознавая, что наше понятие о веществе возрождается от ощущений, производимых явлениями, силами и движениями, почти вовсе не признавали самостоятельности вещества или хотели до такой степени подчинить его понятию о силе (энергии), что допускали образование вещества при помощи сил, хотя не допускают обратного. Мысль, остающаяся без опор в истории знания, вольна блуждать в подобных свободных областях сколько и куда ей угодно, и может поэтому возвращаться к тому, что представлялось ей в колыбели наук; я далек от того, чтобы осудить такие мысли, с какой бы то ни было стороны; они дело личных симпатий и вкусов, о которых не спорят. Но моя личная мысль во все времена, которые помню, заглядывая в указанную область, всегда без всякого колебания останавливалась на том, что вещество, силу и дух мы бессильны понимать в их существе в раздельности, что мы можем их изучать в проявлениях, где они неизбежно сочетаны, и что в них кроме присущей им вечности есть свои — постижимые — общие самобытные признаки или свойства, которые и следует изучать на все лады. Посвятив свои силы изучению вещества, я вижу в нем два таких признака, или свойства: массу, занимающую пространство и проявляю-

щуюся в притяжении, а яснее или реальнее всего в весе, и индивидуальность, выраженную в химических превращениях, а яснее всего, формулированную в представлениях о химических элементах. Когда думаешь о веществе, помимо всякого представления о материальных атомах, нельзя для меня избежать двух вопросов: сколько и какого дано вещества, чему и соответствуют понятия массы и химизма. История же науки, касающейся вещества, т. е. химии, приводит волей или неволей к требованию признания не только вечности массы вещества, но и к вечности химических элементов. Поэтому невольно зарождается мысль о том, что между массой и химическими особенностями элементов необходимо должна быть связь, так как масса вещества, хотя и не абсолютная, а лишь относительная, выражается окончательно в виде атомов, то надо искать функционального соответствия между индивидуальными свойствами элементов и их атомными весами. Искать же чего-либо, хотя бы грибов или какую-нибудь зависимость, нельзя иначе, как смотря и пробуя. Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, сомневаясь во многих неясностях, я ни на минуту не сомневался в общности сделанного вывода, так как случайности допустить было невозможно...

... Разнообразные периодические отношения принадлежат элементам, а не простым телам, и это весьма важно заметить, потому что периодический закон относится к элементам, так как им свойствен атомный вес, а простым телам, как и сложным, частичный вес. Физические свойства определяются преимущественно свойствами частиц и только посредственно зависят от свойств атомов, образующих частицы. По этой-то причине периоды, ясно и совершенно резко выраженные, например в формах соединений, уже до некоторой степени усложняются в физических свойствах...

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,

основанная на их атомном весе, выражающая их сходство и соответствующая их способности к соединению с кислородом, водородом и другими элементами

Основы химии, IV изд., 1882.

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ

R ² O	I		Li = 7	K 39	Rb 85	Cs 133	—	—
RO	II		Be = 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
R ² O ^{III}	III		B = 11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	—
RO ²	IV	(H ⁴ C)	C = 12	Tl 48	Zr 90	Ce 142	—	Th 231
R ² O ⁵	V	(H ⁵ N)	N = 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	—
RO ³	VI	(H ² O)	O = 16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	U 240
R ² O	VII	(HF)	F = 19	Mn 55	—	—	—	—
				Fe 56	Ru 103	—	Os 192?	—
RO ⁴	VIII			Co 58	Rh 104	—	Ir 193	—
				Ni 59	Pd 106	—	Pt 195	—
R ² O	I	H = 1	Na = 23	Cu 63	Ag 108	—	Au 196	—
RO	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	—	Hg 200	—
R ² O ³	III		Al 27	Ga 69	In 113	—	Tl 204	—
RO ²	IV	(H ⁴ R)	Si 28	?? 72	Sn 118	—	Pb 206	—
R ² O ⁶	V	(H ³ R)	P 31	As 75	Sb 120	—	Bi 209	—
RO ³	VI	(H ² R)	S 32	Se 79	Te 125?	—	—	—
R ² O ⁷	VII	(HR)	Cl 35,5	Br 80	J 127	—	—	—

Период:

1-й

2-й

3-й

4-й

5-й

6-й

Двойною чертою отделены типичские элементы

Вверху таблицы элементы четных, внизу — нечетных рядов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ПЕРИОДАМ

Основы химии, V изд., 1889.

Группы	Высшие соедин. окислы	Типический или 1-й ма- лый период	Большие периоды				
			1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
I	R ² O	Li= 7	K=39	Rb= 85	Cs=133	—	—
II	RO	Be= 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
III	R ² O ³	B=11	Sc 44	Y 89	La 138	Yb 173	—
IV	RO ²	C=12	Ti 48	Zr 90	Cs 140	—	Th 232
V	R ² O ⁵	N=14	V 51	Nb 94	—	Ta, 182	—
VI	RO ³	O=16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	U 240
VII	R ² O ⁷	F=19	Mn 55	—	—	—	—
VIII {			Fe 56	Ru 103	—	Os 191	—
			Co 58 ^{1/2}	Rh 104	—	Ir 193	—
			Ni 59	Pd 106	—	Pt 196	—
I	R ² O	H=1 Na=23	Cu 63	Ag 108	—	Au 198	—
II	RO	Mg=24	Zn 65	Cd 112	—	Hg 200	—
III	R ² O ³	Al=27	Ga 69	In 113	—	Tl 204	—
IV	RO ³	Si=28	Ge 72	Sn 118	—	Pb 206	—
V	R ² O ⁵	P=31	As 75	Sb 120	—	Bi 208	—
VI	RO ³	S=32	Se 79	Te 125	—	—	—
VII	R ² O ⁷	Cl=35 ^{1/2}	Br 80	J 127	—	—	—
		2-й малый период	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й
Большие периоды							

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И АТОМНЫЕ ВЕСА ЭЛЕМЕНТОВ

Основы химии. VI, изд., 1895.

I	2-й ряд. Типичные элементы	Li 7	4-й ряд	<u>K 39</u>	6-й ряд	Rb 86	8-й ряд	Cs 133	10-й ряд	—	12-й ряд	—
II		Be 9		<u>Ca 40</u>		Sr 88		<u>Ba 137</u>		—		—
III		<u>B 11</u>		Sc 44		Y 89		La 138		Yb 173		—
IV		<u>C 12</u>		Ti 48		Zr 91		Ce 140		? 178		Th 232
V		<u>N 14</u>		V 51		Nb 94		? Di 142		Ta 183		—
VI		<u>O 16</u>		<u>Cr 52</u>		Mo 96		—		W 184		U 239
VII		<u>F 19</u>		<u>Mn 55</u>		? 99		—		—		—
VIII				<u>Fe 56</u>		Ru 102		—		Os 192		—
				Co 59		Rh 103		—		Ir 193		—
				<u>Ni 59,5</u>		Pd 106		—		<u>Pt 196</u>		—
I H 1	3-й ряд	<u>Na 23</u>	5-й ряд	<u>Cu 64</u>	7-й ряд	<u>Ag 108</u>	9-й ряд	—	11-й ряд	<u>Au 197</u>		—
II		<u>Mg 24</u>		<u>Zn 65</u>		Cd 112		—		<u>Hg 200</u>		—
III		<u>Al 27</u>		Ga 70		In 114		—		Tl 204		—
IV		<u>Si 28</u>		Ge 72		<u>Sn 119</u>		—		<u>Pb 207</u>		—
V		<u>P 31</u>		<u>As 75</u>		<u>Sb 120</u>		—		Bi 209		—
VI		<u>S 32</u>		Se 79		Te 125		—		—		—
VII		<u>Cl 35,5</u>		<u>Br 80</u>		<u>I 127</u>		—		—		—

(Двумя чертами означены те из элементов, которые весьма распространены в природе, одною подчеркнуты те, которые, хотя и не часто встречаются в природе, но имеют значительное распространение в промышленности и общежитии.)

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I. Опыт системы элементов. 1869 г.	3
II. Соотношение свойств с атомным весом элементов. 1869 г.	4
III. Извлечение из протоколов Отделения химии Второго съезда естествоиспытателей в Москве. 1869 г.	21
IV. Об атомном объеме простых тел. 1869 г.	22
V. Извлечение из протокола заседания Русского химического общества. 1869 г.	35
VI. О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов. 1870 г.	36
VII. Извлечение из протокола заседания Русского химического общества. 1870 г.	44
VIII. Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов. 1871 г.	45
IX. Заметка о перекисях. 1871 г.	74
X. Извлечение из протокола заседания Русского химического общества. 1871 г.	78
XI. Периодическая законность химических элементов. 1871 г.	79
XII. О применимости периодического закона к церитовым металлам. 1873 г.	143
XIII. Извлечение из протокола заседания Русского химического общества. 1875 г.	154
XIV. Извлечение из протокола заседания Отделения химии Русского физико-химического общества. 1881 г.	155
XV. Извлечение из протокола заседания Отделения химии Русского физико-химического общества. 1886 г.	159
XVI. Периодическая законность химических элементов (Фарадеевское чтение). 1889 г.	161
XVII. Попытка химического понимания мирового эфира. 1903 г.	184
XVIII. Из «Основ химии», 8-е изд. 1906 г.	223
XIX. Периодическая система химических элементов, «Основы химии», 4-е изд. 1882 г.	227
XX. Распределение элементов по периодам. «Основы химии», 5-е изд. 1889 г.	228
XXI. Периодическая система и атомные веса элементов. «Основы химии», 6-е изд. 1895 г.	229
XXII. Периодическая система элементов. «Основы химии», 7-е изд. 1902 г.	230
XXIII. Периоды химических элементов и веса их атомов. «Основы химии», 8-е изд. 1906 г.	231
XXIV. Периодическая система элементов по группам и рядам. «Основы химии», 8-е изд. 1906 г.	232